

Proyecto Fin de Carrera

OPTIMIZACIÓN DE CÁTODOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE SOFC MEDIANTE INFILTRACIÓN DE CATALIZADORES

Autor

Jorge Gómez Conchán

Directores

Alodia Orera Utrilla
Miguel Ángel Laguna Bercero

Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos
Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza

2014

Optimización de cátodos de pilas de combustible SOFC mediante infiltración de catalizadores

RESUMEN

El presente proyecto tiene como objetivo el estudio del efecto de la adición de nanopartículas metálicas u óxidos metálicos sobre el comportamiento del electrodo de aire (cátodo) en una pila de combustible de óxido sólido (SOFC). Para llevar a cabo este propósito se procederá a la fabricación de una pila plana simétrica con dos cátodos (en vez de ánodo y cátodo como en las pilas convencionales) depositados mediante la técnica de screen-printing y de dip-coating, y a los cuales se les incorporarán posteriormente nanopartículas metálicas a partir de sus sales por técnicas de infiltración.

Los procedimientos que han sido llevados a cabo para la elaboración de una celda simétrica han sido los siguientes:

Partiendo de sustratos comerciales de YSZ (circona estabilizada con itria), se cortarán con láser electrolitos planos circulares a los cuales se les aplicarán las suspensiones de electrodo basadas en LSM (manganita de lantano y estroncio) e YSZ mediante las técnicas de dip-coating y de screen-printing. Esta última técnica de fabricación favorece la reproducibilidad y automatización del proceso.

A continuación se procede a la caracterización microestructural de los electrodos y de su interfase con el electrolito de YSZ, para comprobar la homogeneidad de la deposición, tamaño y distribución de las fases, y adherencia con la YSZ. Para ello se observarán las muestras en el microscopio electrónico de barrido (SEM) que nos permitirán establecer cuáles son las mejores condiciones de trabajo (proporción LSM/YSZ, espesor de electrodo, temperatura de sinterizado y porosidad).

Como parte central del proyecto, se procede a la incorporación mediante técnicas de infiltración a vacío de sales metálicas que favorecerán las reacciones electroquímicas en el electrodo, reduciendo así su resistencia de polarización. En este paso se parte de disoluciones de nitrato de cobalto, cerio, manganeso y praseodimio que tras un tratamiento térmico formen nanopartículas metálicas o de óxido metálico.

Posteriormente se procede a caracterizar y optimizar las infiltraciones mediante el uso de la espectroscopia de impedancias. Los resultados obtenidos muestran que las disoluciones con una carga de sales metálicas de 2,5 μ moles por electrodo reducen en mayor medida la resistencia eléctrica de las pilas de combustible tipo SOFC.

Finalmente, tras analizar todas las sales metálicas infiltradas se comprueba que la infiltración de sales metálicas de cerio son las que mejores resultados presentan. Las mejorías obtenidas son del orden del 30 % cuando nos encontramos a "bajas temperaturas" (700 °C). En el caso de altas temperaturas (900 °C) las mejorías siguen siendo notables, un 18 % respecto a una celda sin infiltrar.

Se concluye por tanto que la infiltración de catalizadores en los cátodos de las pilas de combustible de tipo SOFC mejoran su comportamiento debido a un incremento de la catálisis de la reducción del oxígeno.

Índice

Capítulo 1. Introducción	1
1.1 Ámbito de desarrollo del proyecto	1
1.2 Objetivo y alcance del proyecto.....	1
1.3 Estructura del proyecto	1
Capítulo 2. Estado del arte. Pilas de combustible	3
2.1 Introducción.....	3
2.2 Funcionamiento.....	3
2.3 Tipos de pilas de combustible	4
2.4 Propiedades de los materiales que componen una pila de combustible.....	5
2.5 Métodos de fabricación de las pilas tipo SOFC.....	6
2.6 Aplicaciones de las pilas de combustible.....	7
Capítulo 3. Fabricación de las pilas de combustible.....	9
3.1 Introducción.....	9
3.2 Elaboración de las pastas cerámicas para screen-printing	9
3.3 Análisis reológico.....	10
3.4 Aplicación de las pastas cerámicas a los electrolitos mediante la técnica de screen-printing.....	12
3.5 Elaboración de las pastas cerámicas para dip-coating.....	14
3.6 Aplicación de las pastas cerámicas a los electrolitos mediante la técnica de dip-coating	15
3.7 El proceso de infiltración en las pilas de combustible	16
3.8 Colectores de corriente	17
Capítulo 4. Análisis y caracterización de las pilas de combustible	19
4.1 Introducción.....	19
4.2 Análisis microestructural I.....	19
4.3 Análisis microestructural II.....	20
4.4 Caracterización electroquímica I.....	21
4.5 Caracterización electroquímica II.....	24
Capítulo 5. Conclusiones	29
5.1 Conclusiones	29
5.2 Líneas futuras de investigación.....	29
Bibliografía.....	31
Lista de acrónimos.....	33

Índice de tablas.....	34
Índice de figuras.....	35
Índice de gráficas	37
Anexo A. Teoría sobre las pilas de combustible tipo SOFC.....	41
Anexo B. Instrumentación para la fabricación y caracterización de las pilas de combustible	47
B1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)	47
B2. Reología	47
B3. Láser de corte Nd:YVO4	50
B4. Perfilómetro	51
B5. Probostat	51
Anexo C. Técnicas utilizadas en la fabricación de las pilas de combustible.	53
C1. Técnica de serigrafía o screen-printing.....	53
C2. Técnica de recubriendo por inmersión o dip-coating	53
Anexo D. Técnica de infiltración	55
D1. Elaboración de las disoluciones a infiltrar.....	55
Anexo E. Descripción de las muestras	59
Anexo F. Caracterización de las muestras mediante la espectroscopia de impedancias	75
F1. Teoría sobre la espectroscopia de impedancias.....	75
F2. Caracterización de las muestras electroquímicamente	80
F2.1 Muestras preparadas mediante la técnica de screen-printing	80
F2.2 Muestras preparadas mediante la técnica de dip-coating.....	82

MEMORIA

Capítulo 1. Introducción

1.1 Ámbito de desarrollo del proyecto

Este proyecto se enmarca dentro de una línea de trabajo de investigación en materia de pilas de combustible de óxidos sólidos en el Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA, instituto mixto CSIC-Universidad de Zaragoza).

1.2 Objetivo y alcance del proyecto

El presente proyecto tiene como objetivo el estudio del efecto de la adición de pequeñas concentraciones de nanopartículas metálicas u óxidos metálicos sobre el comportamiento del electrodo de aire (cátodo) en una pila. Para llevar a cabo este propósito y facilitar el estudio se procederá a la fabricación pilas planas simétricas con dos cátodos (en vez de ánodo y cátodo como en las pilas convencionales) depositados mediante las técnicas de screen-printing y de dip-coating y a las cuales se les incorporarán posteriormente sales metálicas por técnicas de infiltración.

El proyecto se divide en los siguientes apartados:

1. **Fabricación de las celdas:** partiendo de sustratos comerciales de YSZ (circona estabilizada con itria), se cortarán con láser electrolitos planos circulares a los cuales se les aplicarán las pastas de electrodo basadas en LSM (manganita de lantano y estroncio) e YSZ mediante las técnicas de dip-coating y de screen-printing. Esta última técnica de fabricación favorece la reproducibilidad y automatización del proceso.

2. **Caracterización y ajuste de los electrodos** para comprobar la homogeneidad de la deposición y de la distribución de poros y partículas (LSM, YSZ). Para ello se observará en el microscopio electrónico de barrido (SEM) y se realizarán medidas eléctricas que nos permitirán establecer cuáles son las mejores condiciones de trabajo (proporción LSM/YSZ, espesor de electrodo, temperatura de sinterizado, porosidad).

3. **Incorporación mediante técnicas de infiltración a vacío de sales metálicas.** En este paso se partirá de disoluciones de nitrato de cobalto, cerio, manganeso y praseodimio que tras un tratamiento térmico formen nanopartículas metálicas o de óxido metálico que favorezcan las reacciones químicas en el electrodo.

4. **Caracterización y optimización de las infiltraciones** mediante el uso de la espectroscopia de impedancias. Se establecerá por tanto qué material y qué cantidad de carga resulta más idónea para infiltrar en las pilas de combustible.

5. Una vez optimizados los parámetros se tratará de **sistematizar la fabricación** y la infiltración para comprobar la repetitividad de los resultados.

El objetivo global de este proyecto por tanto es comprobar si la incorporación de sales metálicas en la microestructura del cátodo mejora las propiedades de la pilas de combustible y en caso afirmativo establecer los parámetros más adecuados para su fabricación.

1.3 Estructura del proyecto

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

En el Capítulo 1, en el que está incluido este apartado, se muestran los objetivos y el alcance del proyecto así como la estructura del mismo.

En el Capítulo 2 se presenta el estado del arte de las pilas de combustible en general y de las pilas tipo SOFC en particular, que son en las que se centra este proyecto. Este capítulo recopila toda la información acerca del tema de estudio y nos permitirá conocer el punto de partida en el que se encuentra esta tecnología así como las diferentes técnicas y métodos de fabricación.

En el Capítulo 3 se describen los trabajos experimentales llevados a cabo en el laboratorio de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos de la E.I.N.A. y en el laboratorio de Física de la Materia Condensada de la Facultad de Ciencias, que permiten la fabricación de las celdas para una pila SOFC soportada en el electrolito mediante las técnicas de screen-printing y dip-coating. Además se describe el proceso de infiltración al cual son sometidas las muestras fabricadas mediante las técnicas anteriormente mencionadas.

En el Capítulo 4, se recogen los resultados de los ensayos de caracterización electroquímica de las SOFC (mediante la espectroscopia de impedancias) y el análisis microscópico. Estos resultados se comparan y se ponen en contexto gracias a la comparación con las celdas de combustible de referencia (celdas de combustible sin infiltrar) fabricadas con las técnicas mencionadas en el capítulo anterior.

Finalmente, en el Capítulo 5, aparecen reflejadas las conclusiones que se derivan del trabajo experimental desarrollado y se proponen futuras líneas de investigación que den continuidad al presente estudio.

Capítulo 2. Estado del arte. Pilas de combustible

2.1 Introducción

En este capítulo se va a definir el estado actual en el que se encuentra la investigación sobre la fabricación y caracterización de las pilas de combustible sólido.

El principio básico de la tecnología de la celda de combustible fue descubierto en 1839. En enero de ese año el químico alemán Christian Friedrich Schönbein publicó su artículo sobre la celda de combustible de hidrógeno en el *Philosophical Magazine*¹. Hacia el mismo tiempo el inglés Sir William Grove, al que se le conoce como el padre de la celda de combustible, estuvo trabajando en diferentes conexiones serie paralelo para su batería de platino-zinc. Poco tiempo después, en febrero de 1839, Sir Grove indicó la posibilidad de la reacción de hidrógeno y oxígeno en presencia de un electrolito para producir electricidad². Grove fue el primero que dio pruebas de la disociación térmica de los átomos de una molécula. Demostró que el vapor en contacto con un hilo de platino muy caliente se descompone en hidrógeno y oxígeno en una reacción reversible. Finalmente, en 1842, Grove presentó su celda de combustible.

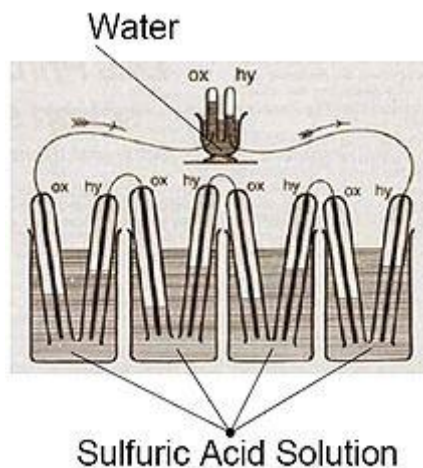


Figura 1. Dispositivo fabricado por Willian R.Grove y presentado en su publicación "On the Gas Voltaic Battery".

2.2 Funcionamiento

Una celda de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de transformar, directamente, la energía química de un combustible en electricidad. Por este motivo, la eficiencia teórica de estos dispositivos es superior a la que se obtiene en sistemas de combustión convencionales.

La transformación electroquímica del combustible y el oxidante en una celda de combustible es isoterma, es decir, la celda de combustible utiliza directamente la energía libre

¹ C. Friedrich Schönbein, "On the Voltaic Polarization of Certain Solid and Fluid Substances", *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1839.

² W. R. Grove, "On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum", *Philosophical Magazine and Journal of Science vol. XIV*, 1839.

disponible en el combustible a la temperatura de funcionamiento. Esta conversión directa, de la energía química del combustible en electricidad, permite que las celdas de combustible operen con eficiencias superiores a la establecida por los límites del ciclo del Carnot establecido para máquinas de combustión.

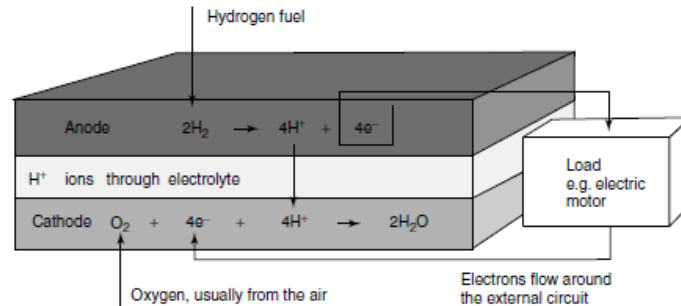


Figura 2. Esquema de los procesos que se producen en una pila de combustible.

Una celda de combustible está compuesta por dos capas porosas de material conductor eléctrico (electrodos) separadas por un medio conductor de iones (electrolito). El combustible se suministra en el electrodo denominado ánodo, donde ocurre la semi-reacción de oxidación del combustible, generándose electrones. El oxidante, normalmente aire, se suministra en el cátodo, donde tiene lugar la semi-reacción de reducción del oxígeno, que consume electrones.

El flujo de electrones, desde el ánodo al cátodo se realiza mediante un circuito externo, que produce una corriente eléctrica. El electrolito es un aislante electrónico que permite el transporte de iones entre los dos electrodos. A diferencia de la pila eléctrica o batería, una celda de combustible no se agota ni necesita ser recargada: funcionará mientras el combustible y el comburente le sean suministrados externamente.

2.3 Tipos de pilas de combustible

Existen diferentes tipos de celdas de combustible³, cuyas características se detallan brevemente a continuación, y cuya denominación viene determinada por el tipo de electrolito empleado:

- **Pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC).** Las pilas PEM precisan como electrolito un polímero sólido y electrodos porosos de carbón, los cuales requieren de la existencia de un catalizador de platino. Este tipo de celdas están diseñadas para funcionar a bajas temperaturas, entre 60 y 100 °C, lo cual permite un arranque rápido.
- **Pilas de combustible alcalinas (AFC).** La peculiaridad de las pilas AFC se centra en el uso de un electrolito formado por una solución de hidróxido potásico. Su temperatura de funcionamiento oscila entre 100 y 250 °C. El rendimiento de este tipo de células es elevado, situándose entre el 60-70 %.

³ EG&G Technical Services, *Fuel Cell Handbook*, Section 1, Seventh Edition, 2004.

- **Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC).** Las pilas PAFC usan como electrolito ácido fosfórico líquido y, al igual que las pilas PEM, requieren de electrodos de carbono poroso que contienen un catalizador de platino. La temperatura de operación de este tipo de pilas de combustible oscila entre los 175 y 200 °C.
- **Pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC).** Este tipo de pilas usan como electrolito una solución líquida de carbonatos de litio, sodio y potasio. Los compuestos carbonatados se encuentran en una matriz cerámica porosa químicamente inerte de óxido de litio-aluminio. Las pilas MCFC requieren elevadas temperaturas para operar, situándose entre 600 y 1000 °C.
- **Pila de Combustible de Óxido Sólido (SOFC).** Las pilas de óxido sólido usan como electrolito un componente de cerámica denso y no poroso. Opera a altas temperaturas, desde 500 hasta 1000 °C, y en función del combustible utilizado, produce vapor, CO₂ (cuando se usa metano como combustible) y electricidad.

En la figura 3 se resumen las características de los distintos tipos de pilas explicados y se comparan con las características de las SOFC:

Tipo de celda	Electrolito	Ión móvil	T _{op}	Combustible	Metales preciosos
DMFC	Membrana polimérica de transporte protónico	H ⁺	30-100°C	Metanol	Si
PEM-FC					
PAFC	Ácido fosfórico		~220°C	H ₂	No
MCFC	Carbonato fundido	CO ₃ ⁻	~650°C		
SOFC	Óxido sólido cerámico	O ²⁻	500-1000°C	H ₂ , gas natural, biogas, etc	

Figura 3. Resumen de los distintos tipos de pilas de combustible y sus características.

2.4 Propiedades de los materiales que componen una pila de combustible

Electrolito

El electrolito debe ser estanco a los gases que actúan como combustible y oxidante (grado de densificación mayor del 95%), y debe presentar estabilidad química frente a los materiales del ánodo y el cátodo. En nuestro caso, es el soporte físico de la monocelda, por lo que son importantes las consideraciones en cuanto a fragilidad, coeficiente de dilatación y comportamiento mecánico. El material más empleado hasta el momento como electrolito es la circonita, pero no en estado puro, debido a la inestabilidad térmica y a la baja conductividad iónica que presenta. Normalmente se dopa con ciertos óxidos como CaO, MgO, Y₂O₃, Sc₂O₃ ó Ln₂O₃. El más usado como dopante de la ZrO₂ es el Y₂O₃ en proporciones de 8 mol% (YSZ), ya que anula la transición de fase de la ZrO₂ pura, además de que presenta un adecuado nivel de

conductividad iónica a la temperatura de 700-1000°C, y estabilidad en presencia de atmósferas oxidantes y reductoras. Sin embargo, esta temperatura de operación es relativamente alta, disminuyendo considerablemente el tiempo de vida de los materiales, y multiplicando el coste de los mismos. Por ello, se hace necesario el uso de electrolitos lo más finos posibles para reducir la resistencia.

Ánodo

El ánodo, en el que tiene lugar la semi-reacción de oxidación del combustible, debe ser conductor electrónico, para que se produzca el transporte de los electrones a través de un circuito externo, desde el ánodo hacia el cátodo. Debe ser estable frente al ambiente reductor del combustible, y además, debe ser poroso para permitir el paso del gas reactivo hasta la zona triple fase (electrolito + ánodo + gas), que es donde ocurre la reacción electrocatalítica. Al estar en contacto físico con el electrolito, debe ser compatible con el mismo, desde el punto de vista químico, térmico y mecánico, y en la interfase formada por ambos la resistencia eléctrica debe ser muy baja. Debido a la necesaria compatibilidad térmica del ánodo con el electrolito, con frecuencia están formados por un composite (p.ej. el cermet YSZ + Ni). Se emplea Ni mayoritariamente en lugar de cobalto, platino y otros metales nobles debido a su bajo coste comparado con los últimos. Otro tipo de material utilizado como ánodo cuando se usa la YSZ como electrolito, ha consistido en cermets del tipo Co/ZrO₂, que presentan una alta tolerancia a los sulfuros. Sin embargo, debido al alto coste del cobalto no suele ser de uso común.

Cátodo

Cuando se trabaja a alta temperatura en las SOFC y se emplea YSZ como electrolito, el cátodo en el que tiene lugar la semi-reacción de reducción del oxígeno sólo puede estar constituido por metales nobles y óxidos con conductividad electrónica. Los primeros presentan estabilidad frente al ambiente oxidante, no se degeneran y tienen una buena conductividad eléctrica. Sin embargo, debido a su alto coste muchas veces resultan prohibitivos, y con frecuencia se usan óxidos dopados, aunque se produzca una desigual expansión térmica entre ellos y una pérdida de conductividad. El más utilizado es la manganita de lantano con deficiencia de La (La_{1-x}M_xMnO_{3-δ}; M=Sr, Ba, Ni, Mg) que aumenta la conductividad eléctrica. La deficiencia de La se introduce porque en exceso puede contener La₂O₃ que tiende a hidratarse dando lugar a La(OH)₃, que puede causar la desintegración de la estructura cristalina del LaMnO₃.

2.5 Métodos de fabricación de las pilas tipo SOFC

El campo de investigación de las pilas SOFC es muy amplio y no se limita únicamente a la búsqueda de materiales que produzcan las mejores prestaciones. Así, el ensamblaje de una pila y la posterior optimización del proceso se convierten en aspectos fundamentales para producir los mejores resultados y una posible comercialización. La obtención de electrolitos delgados es clave para la producción de pilas que ofrezcan altas densidades de corriente y potencia. Los primeros diseños de pilas SOFC empleaban como soporte el electrolito, lo que obligaba a emplear electrolitos con un espesor mínimo de 100 µm con el fin de obtener una mínima garantía de resistencia mecánica, aunque esta configuración requiere generalmente de una temperatura de trabajo próxima a los 1000°C para obtener un alto rendimiento de la pila. El empleo de electrolitos más delgados favorecería la disminución de la resistencia iónica, pero a expensas de una mayor fragilidad mecánica. Es por ello que en el caso de pilas SOFC que

trabajen con electrolito delgado se hace necesario un cambio de configuración, actuando uno de los electrodos como soporte. Con los electrodos sucede algo semejante, y es recomendable trabajar con capas delgadas, controlando con precisión el grosor, para obtener los mejores resultados. Los procesos más utilizados para la obtención de electrolitos y electrodos delgados junto con la descripción de otras técnicas que también se emplean para la producción de capas delgadas son: Electrochemical Vapor Deposition (EVD), Spray Pyrolysis, Laser Spraying, Physical Vapor Deposition (PVD), Slurry Coating, Slip Coating, Filter Pressing, Electrophoretic Deposition (EPD), Transfer Printing, Screen-Printing y Dip-Coating.

2.6 Aplicaciones de las pilas de combustible

Actualmente no existe ninguna aplicación comercial que utilice pilas de combustible que resulte económicamente rentable para la generación de energía⁴ ya que los costes de fabricación son elevados. Sin embargo, recientemente han aparecido algunos dispositivos y prototipos que las incorporan:

- **Automóviles:** Aunque actualmente no existen vehículos equipados con pilas de combustibles disponibles para la venta a gran escala, se han lanzado más de 20 prototipos de vehículos con pilas de combustible (FECV) y coches de demostración desde el 2009. Entre los modelos de demostración se incluyen Honda FCX Clarity, Toyota FCHV-adv, y Mercedes-Benz F-Cell⁵.
- **Aviones:** En 2003, el primer avión no tripulado enteramente propulsado mediante pilas de combustible hizo su primer vuelo. La pila de combustible era un único diseño de apilamiento Flatstack™, que le permitía estar integrado en las superficies aerodinámicas del avión⁶.
- **Autobuses:** Desde 2011 hay un total de aproximadamente 100 autobuses alimentados con pilas de combustible distribuidos por todo el mundo. La mayoría de los autobuses están fabricados por UTC Power, Toyota, Ballard, Hydrogenics, y Proton Motor. Los autobuses de pilas de combustible mejoran el rendimiento de combustible con respecto a los autobuses diésel y a los de gas natural en torno al 39%-41%⁷.

⁴ J. A. Asensio, J. Peña, D. Pérez Coll, J. C. Ruiz-Morales, D. Marrero Lopez, P. Nuñez, B. Ballesteros, J. Canales Vazquez, S. Borrós y P. Gómez Romero, "Pilas de combustible de Membrana polimérica", Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología, CIN2 (CSIC-ICN), Campus UAB.

⁵ www.netinform.net/H2/H2Mobility/Detail.aspx?ID=431, accedido 20 Octubre de 2014.

⁶ www.hes.sg/, accedido 20 Octubre de 2014.

⁷ John Garbak, "VIII.0 Technology Validation Sub-Program Overview", *FY 2010 annual progress report*.

Capítulo 3. Fabricación de las pilas de combustible

3.1 Introducción

En este capítulo se va a proceder a describir los materiales y el procedimiento que se ha utilizado para la fabricación de las pilas de combustible que posteriormente serán caracterizadas eléctricamente y microestructuralmente. Los únicos parámetros que variaremos y que tendremos en cuenta a la hora de comparar los resultados son el método de aplicación de las pastas cerámicas y la proporción y origen de las sales metálicas infiltradas.

Para obtener el electrolito circular de 15 mm de diámetro, que usaremos posteriormente como soporte para la aplicación de las pastas cerámicas, se parte de una placa de YSZ comercial 8% mol Y_2O_3 (en nuestro caso de la marca KERAFL) de 50 x 50 mm y 150 μm de espesor. Para cortar los electrolitos se usa un láser de tipo Nd:YVO4 (Anexo B3) aplicando la técnica de conmutación para producir pulsos. Esto permite ir arrancando progresivamente partes del material hasta realizar el corte deseado sin afectar al resto de la placa.

3.2 Elaboración de las pastas cerámicas para screen-printing

En primer lugar, basándonos en estudios previos⁸, se procede a la elaboración de las pastas cerámicas de electrodo para su aplicación mediante la técnica de screen-printing. Para ello se han utilizado los siguientes materiales:

Material	Fórmula química	peso molecular (g/mol)	Conductividad iónica a 850°C (S/cm)	Conductividad electrónica a 850°C (S/cm)	Densidad (g/ml)	Suministrador
8YSZ-YS	$(ZrO_2)_{0.97}(Y_2O_3)_{0.03}$	126,3	0,085	0,01	5,9	Tosoh
LSM	$(La_{0.8}Sr_{0.2})_{0.95}MnO_{3.8}$	225,16	-	190	6,5	NexTech Materials, Ltd
α -Terpineol	$C_{10}H_{18}O$	154,21	-		0,93	Sigma-Aldrich Química S.A.
Butvar B-76 (Butiral de polivinilo)	$(C_8H_{14}O_2)_n$	142,07	-			Solutia Inc.

Tabla 1. Materiales empleados para la fabricación de las pastas cerámicas para screen-printing.

Se procede por tanto a la fabricación de una disolución de 20 g con un contenido de 70 % de carga en sólidos. Por lo tanto tenemos que:

- Cantidad de LSM e YSZ a incorporar = $20 \text{ g} * 0,7 = 14 \text{ gramos}$
- Cantidad de terpineol a añadir = $20 \text{ g} * 0,3 = 6 \text{ gramos}$

El electrolito sobre el cual se van a aplicar estas pastas cerámicas está compuesto en su totalidad por YSZ por lo que es necesario fabricar dos pastas cerámicas con distinto porcentaje de LSM e YSZ para que haya buena conductividad y conectividad tanto eléctrica como térmica. De este modo se reduce la posibilidad de que no se produzca buena adherencia y sinterizado de las pastas sobre el electrolito.

La primera de las pastas se compone de una mezcla 50% - 50% en volumen de LSM e YSZ. Para ello se dispone de los siguientes datos:

⁸ D. Embid Perisé, "Fabricación y caracterización de celdas para una pila SOFC soportada en electrolito mediante la técnica de screen-printing", *Proyecto Fin de Máster, EINA, 2013.*

- Volumen total = $\frac{14 \text{ g}}{\frac{6,5+5,9}{2} \text{ g/ml}} = 2,258 \text{ cm}^3$
- Masa LSM = $2,258 \text{ cm}^3 \cdot 6,5 \text{ g/ml} \cdot 0,5 = \mathbf{7,34 \text{ gramos}}$
- Masa YSZ = $2,258 \text{ cm}^3 \cdot 5,9 \text{ g/ml} \cdot 0,5 = \mathbf{6,66 \text{ gramos}}$

La segunda de las pastas se compone de una mezcla 80% - 20% en volumen de LSM e YSZ. Para ello se dispone de los siguientes datos:

- Volumen total = $\frac{14 \text{ g}}{\frac{6,5+5,9}{2} \text{ g/ml}} = 2,258 \text{ cm}^3$
- Masa LSM = $2,258 \text{ cm}^3 \cdot 6,5 \text{ g/ml} \cdot 0,8 = \mathbf{11,74 \text{ gramos}}$
- Masa YSZ = $2,258 \text{ cm}^3 \cdot 5,9 \text{ g/ml} \cdot 0,2 = \mathbf{2,66 \text{ gramos}}$

La cantidad de aglutinante (Butvar B-76) a utilizar en ambos casos es un 1% de la masa de LSM e YSZ introducida, por lo tanto hay que introducir **0,14 gramos** (14 gramos · 0,01).

El proceso de elaboración es el siguiente:

1. Mezclar las cantidades de LSM e YSZ en un recipiente y realizar la agitación mediante rodillos.
2. Mezclar aglutinante y disolvente en otro recipiente. Calentar la muestra a 60 °C y agitar con la ayuda de un agitador magnético.
3. Verter los polvos sobre el recipiente que contiene el disolvente y agitar de nuevo mediante el banco de rodillos durante 24 horas.

3.3 Análisis reológico

Para estudiar la reología de las suspensiones cerámicas para su uso mediante la técnica de screen-printing se ha procedido al uso de un reómetro (Anexo B2).

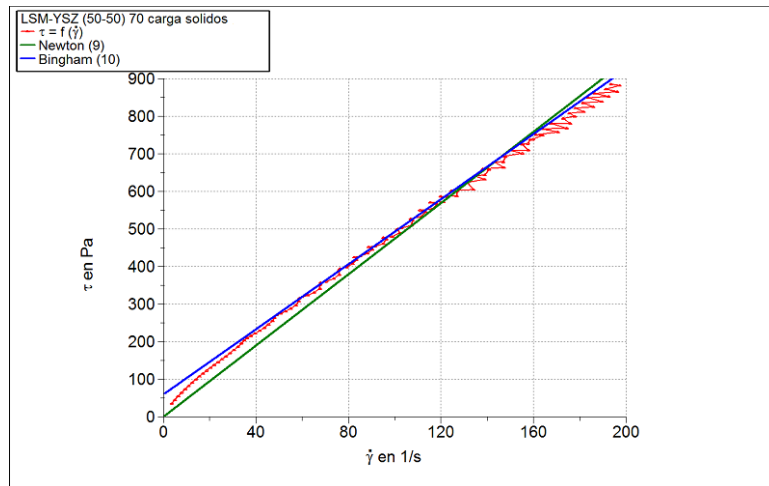
Los resultados del esfuerzo de cizalla frente a la velocidad de cizalla se han comparado con las curvas teóricas de Newton y Bingham. A través de los resultados obtenidos se ha comprobado que el comportamiento de las pastas se asemeja más a la curva teórica de Bingham ($\tau = \tau_0 + \eta \cdot \dot{\gamma}$) que a la de Newton ($\tau = \eta \cdot \dot{\gamma}$) ya que se necesita aplicar una tensión inicial diferente de cero para que el fluido empieza a fluir.

El modelo matemático de Bingham permite describir el flujo de un fluido inelástico. Este es un modelo lineal cuya diferencia con respecto al de Newton es la introducción de un esfuerzo umbral que debe superarse para que comience el flujo. El modelo solo es válido para bajas velocidades de cizalla ya que por encima los parámetros que se obtienen del ajuste pueden cambiar significativamente.

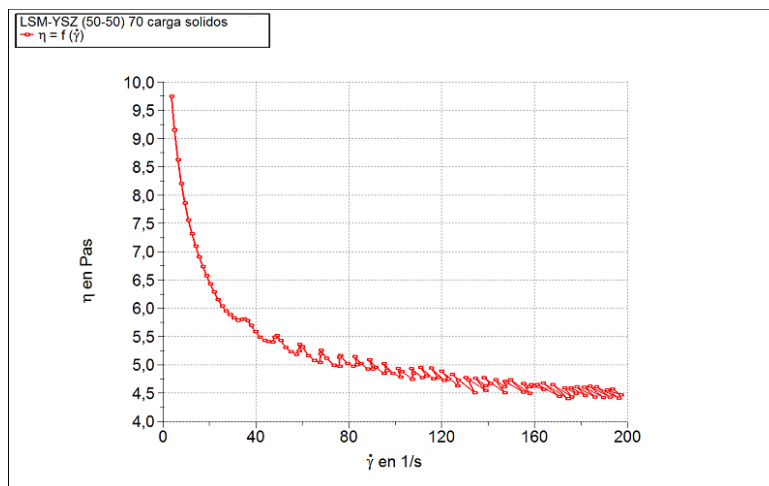
Para la pasta constituida por un volumen de 50% de LSM y 50% de YSZ se ha obtenido una viscosidad de **4,5 Pa·s**. En el caso de la pasta que contiene un 80% en volumen de LSM y un 20% de YSZ la viscosidad obtenida es de **4 Pa·s**. Estos resultados muestran unas viscosidades relativamente elevadas, idóneas para su posterior aplicación mediante la técnica de screen-printing⁹.

⁹ R. Moreno Botella, "Reología de suspensiones cerámicas", p. 36-40, CSIC, 2005.

Los resultados obtenidos para la pasta realizada mediante la mezcla 50% volumen de LSM y 50% volumen de YSZ con una carga en sólidos del 70% son las que se muestran en las gráficas 1 y 2.

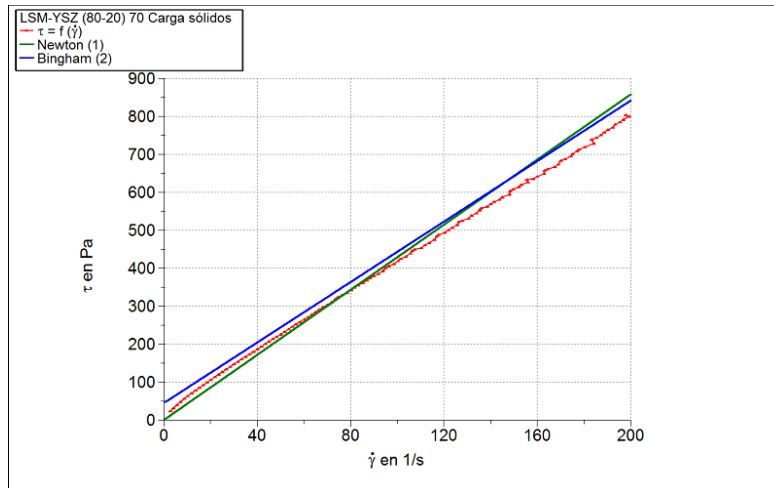


Gráfica 1. Esfuerzo de cizalla-Velocidad de cizalla LSM/YSZ (50-50% vol. LSM-YSZ).

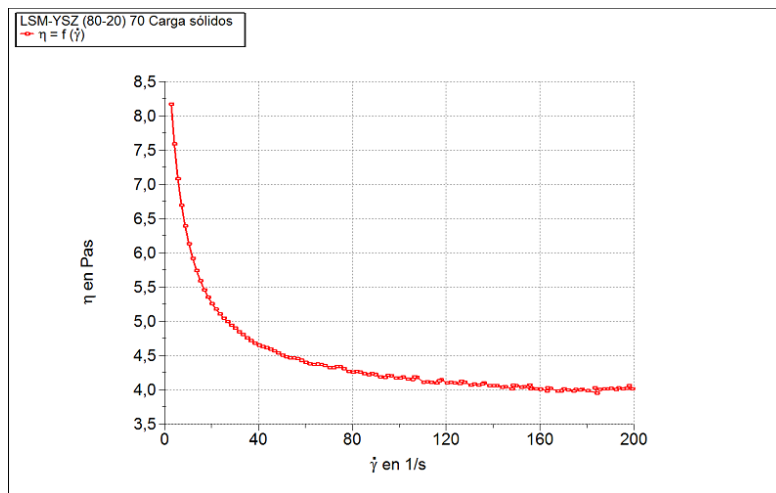


Gráfica 2. Viscosidad-Velocidad de cizalla LSM/YSZ (50-50% vol. LSM-YSZ).

Los resultados obtenidos para la pasta realizada mediante la mezcla 80% volumen de LSM y 20% volumen de YSZ con una carga en sólidos del 70% son las que se muestran en las gráficas 3 y 4.



Gráfica 3. Esfuerzo de cizalla-Velocidad de cizalla LSM/YSZ (80-20% vol. LSM-YSZ).



Gráfica 4. Viscosidad-Velocidad de cizalla LSM/YSZ (80-20% vol. LSM-YSZ).

3.4 Aplicación de las pastas cerámicas a los electrolitos mediante la técnica de screen-printing

La técnica de screen-printing para la fabricación de capas cerámicas sobre electrolitos permite la fabricación de capas homogéneas y una reproducibilidad en el proceso muy elevada que permite una automatización del proceso a posteriori¹⁰.

Para el uso de esta técnica se ha utilizado una máquina de la marca REMCO modelo 3230.

Antes de proceder a la aplicación de las pastas cerámicas sobre las muestras se decide caracterizar el espesor que se obtiene con estas pastas y con la máquina de screen-printing. Los resultados obtenidos en verde mediante el perfilómetro (Anexo B4) muestran que los espesores

¹⁰ Yaohui Zhang, Xiqiang Huang, Zhe Lua, Zhiguo Liu, Xiaodong Ge, Jiahuan Xua, Xianshuang Xin, Xueqing Sha, Wenhui Sua, "A study of the process parameters for yttria-stabilized zirconia electrolyte films prepared by screen-printing", *Journal of Power Sources Volume 160*, Issue 2, p. 1065–1073, 2006.

resultantes tras una pasada son de $7 \pm 1 \mu\text{m}$ de espesor. Como lo que se pretende es obtener espesores mayores de $20 \mu\text{m}$ en cada electrodo se decide aplicar dos pasadas con cada una de las pastas. Para ello tras cada pasada se decide dejar secar las muestras y posteriormente aplicar consecutivamente cada capa. El detalle del proceso de fabricación de cada una de las muestras analizadas viene reflejado en el Anexo E.

Proceso para la aplicación de las pastas cerámicas

El procedimiento que se ha seguido para la aplicación de las pastas cerámicas mediante la técnica de screen-printing ha sido el siguiente:

1. Se parte de un electrolito circular de YSZ de 15 mm de diámetro que fue cortado mediante láser
2. Se deposita sobre el plato inferior el cual esta acoplado a una bomba de vacío que evita que la muestra se desplace o se quede adherida a la malla superior
3. Se desciende mediante el brazo hidráulico la máscara, la cual incorpora la forma circular del mismo diámetro que las muestras, hasta que quedan en contacto el plato inferior, el electrolito y la máscara.
4. Se incorpora la cantidad de pasta suficiente sobre la máscara
5. Se desplaza el pincel a lo largo de la máscara para la aplicación de la pasta cerámica
6. Se levanta la máscara mediante el brazo hidráulico y se observa como la pasta queda aplicada sobre el electrolito

Para la aplicación de todas las capas de pasta cerámica se repiten del 3 al 6 los pasos dejando previamente secar las muestras.

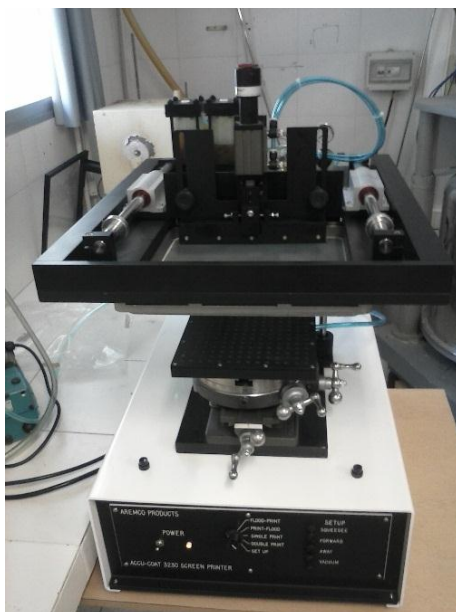


Figura 4. Máquina de screen-printing modelo AREMCO 3230 utilizada para la deposición de las pastas cerámicas sobre los electrolitos.

Este procedimiento se repite para cada una de las muestras que pudieron ser tratadas mediante esta técnica. Debido a la rotura accidental de las máscaras usadas en la técnica de screen-printing y la tardanza en poder reemplazarlas, se decide sustituir esta técnica de

aplicación de las pastas cerámicas por la técnica de recubrimiento por inmersión o dip-coating. Esta decisión se toma ya que el grupo de investigación en el cual se ha desarrollado este proyecto posee experiencia en la técnica y es un procedimiento bastante similar al estudiado anteriormente. Esto permite comparar los electrodos fabricados por ambas técnicas y la reproducibilidad de los mismos.

3.5 Elaboración de las pastas cerámicas para dip-coating

En la elaboración de las pastas cerámicas para dip-coating se ha tomado de referencia los valores de trabajos anteriores que dieron buenos resultados¹¹.

Para 20 gramos de pasta (50%-50% en volumen de LSM-YSZ):

- 5,24 gramos LSM
- 4,76 gramos TZ-8YS
- 0,1 gramos beycostat
- 2,5 gramos disolución 1/5 de PVB en IP (isopropanol = 2-propanol)
- 7,4 gramos IP(isopropanol = 2-propanol)

Para 20 gramos de pasta (80%-50% en volumen de LSM-YSZ):

- 8,38gramos LSM
- 1,90 gramos TZ-8YS
- 0,1 gramos beycostat
- 2,5 gramos disolución 1/5 de PVB en IP (isopropanol = 2-propanol)
- 7,4 gramos IP(isopropanol = 2-propanol)

El proceso de elaboración es el siguiente:

1. Se pesa la cantidad de YSZ a introducir en el recipiente que usaremos para elaborar la totalidad de la pasta
2. Se introduce la cantidad de LSM y se remueve mediante rodillos para homogenizar los polvos.
3. A continuación se incorpora el Beycostat (un 1% de la masa del polvo)
4. Se añade el isopropanol y se vuelve a dejar la pasta en movimiento mediante rodillos durante 15 minutos.
5. Ultrasonidos en baño frío: 3 minutos en tandas de 15-20 segundos
6. Se añade el PVB
7. Se vuelve a dejar la pasta homogeneizar en el banco de rodillos

Como se puede apreciar, las características de las dos pastas cerámicas elaboradas para las distintas técnicas de deposición están diferenciadas. La pasta para screen-printing debe ser más densa que la de dip-coating pero lo suficientemente fluida como para pasar por la luz de la malla. Por el contrario, la pasta cerámica para su deposición mediante la técnica de dip-coating debe ser más fluida con el fin de obtener espesores delgados de capa.

¹¹ S. Poblador Cester, "Caracterización, integración y comportamiento de nuevos materiales tipo oxiapatita en una pila de combustible de óxido sólido microtubular", *Proyecto Fin de Carrera*, EINA, 2014.

3.6 Aplicación de las pastas cerámicas a los electrolitos mediante la técnica de dip-coating

La técnica de dip-coating no permite crear capas lo suficientemente homogéneas sobre los electrolitos de YSZ debido a la formación del efecto gota en los extremos de las muestras provocado por la tensión superficial que se produce. Para evitar este efecto se ha introducido una mejora incorporado en los extremos de los electrolitos cinta adhesiva que evite parcialmente este efecto y permita fluir el excedente de pasta (Figura 5).

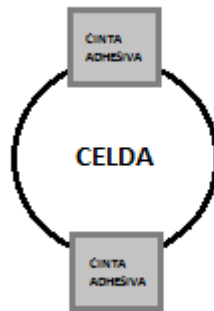


Figura 5. Esquema de la disposición de la cinta adhesiva.

Se ha caracterizado mediante el perfilómetro que el espesor medio de cada capa que se aplica es de $8 \pm 1 \mu\text{m}$ de espesor por lo que se deben aplicar dos capas de cada una de las pastas para lograr un espesor entre 30 y 35 μm de espesor de electrodo.

Para ello se sujeta por uno de los bordes con cinta adhesiva la muestra y se introduce en la pasta con un 50% en volumen tanto de LSM como de YSZ y se extrae a una velocidad de 3 mm/s. Se repite este proceso de nuevo con la misma pasta tras haber esperado a que se secase. A continuación se vuelve a repetir el proceso anterior pero en esta ocasión se sumerge la muestra en la pasta cerámica que contiene un 80% en volumen de LSM y un 20% en volumen de YSZ.

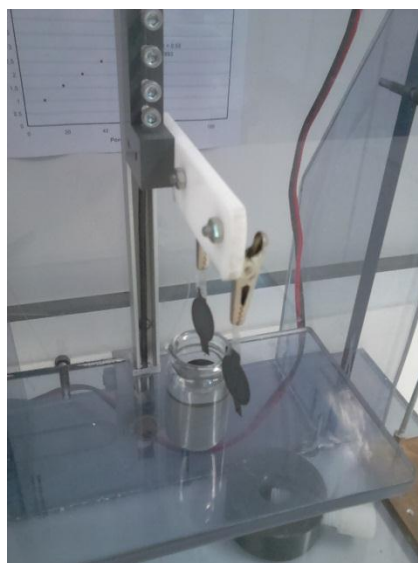


Figura 6. Muestras tras la aplicación de la técnica de dip-coating.

3.7 El proceso de infiltración en las pilas de combustible

La infiltración se ha establecido como un método importante en el desarrollo de electrodos de alto rendimiento¹², dotando a las pilas de combustible de una microestructura adecuada para la reducción de oxígeno o de oxidación del combustible. La infiltración puede mejorar la actividad catalítica a través de las partículas dispersas que quedan adheridas en el interior de la microestructura porosa, y de la conductividad iónica y / o electrónica. Además, el incremento de superficie activa derivada de las partículas infiltradas permite reducir la temperatura de funcionamiento, mejorando la estabilidad y la fiabilidad de las pilas¹³. Este hecho se produce al incrementar el número de TPBs (puntos de triple frontera de fase). Para ello se infiltrarán sales metálicas en forma de disolución.

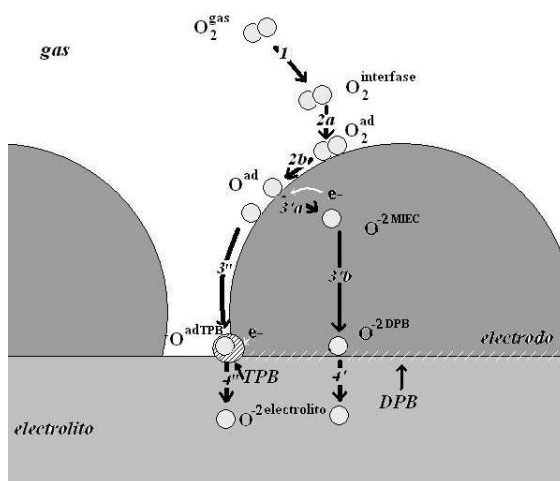


Figura 7. Esquema de los procesos involucrados en el mecanismo de reducción de oxígeno.

Las partículas metálicas se infiltran mediante una disolución que posteriormente, al ser calcinada, darán lugar a nanopartículas dispersas de óxidos metálicos. Para asegurar una buena infiltración se introduce la muestra en un dispositivo como el de la figura 8 que permite aplicar vacío. El uso del vacío permite la eliminación del aire que queda atrapado en los poros, facilitando así que la disolución penetre por capilaridad.

¹² John M. Vohs, Raymond J. Gorte, "High-Performance SOFC Cathodes Prepared by Infiltration", *Advanced Materials* nº 21, p. 943–956, 2009.

¹³ A.R. Hanifi, M.A. Laguna-Bercero, T.H. Etsell, P. Sarkar, "The effect of electrode infiltration on the performance of tubular solid oxide fuel cells under electrolysis and fuel cell modes", *International Journal of Hydrogen Energy* nº 39, p. 8002-8008, 2014.



Figura 8. Aplicación de vacío en la pila de combustible tras la infiltración de la disolución con sales metálicas.

Tras observar que los 10 μL de disolución, necesarios para incorporar cargas metálicas del 1 al 2% respecto al peso del electrodo, han sido infiltrados en el electrodo; se deja la muestra en vacío durante 5 minutos para asegurar una perfecta infiltración. Este proceso se repite en cada electrodo para obtener una celda simétrica.

El objetivo final de las infiltraciones es obtener partículas de óxidos metálicos de tamaño nanométrico (10-100 nm) en el interior de la estructura porosa de los electrodos. Para ello debemos proceder a descomponer los nitratos en óxidos mediante la calcinación. Este proceso se lleva a cabo en un horno tubular al cual se le incorpora un flujo de aire para mantener los niveles de oxígeno constante y eliminar de forma segura el NO_x formado en la descomposición de los nitratos metálicos.



Figura 9. Horno tubular empleado para la calcinación de los nitratos infiltrados en las muestras.

La temperatura a la cual se calcinan los nitratos debe ser lo más baja posible sin embargo, como las medidas se van a realizar siempre por encima de 700 $^{\circ}\text{C}$, se decide homogeneizar el proceso de calcinación a 750 $^{\circ}\text{C}$. El horno se programa para que alcance una temperatura de 750 $^{\circ}\text{C}$ permaneciendo durante 30 minutos. Para ello se establece una velocidad de subida de 2 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ y una velocidad de bajada de 5 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ hasta temperatura ambiente.

3.8 Colectores de corriente

Una de las grandes ventajas de las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) es que los materiales que se usan como catalizadores no son materiales preciosos como el platino, lo

cual rebaja considerablemente su precio final. Sin embargo, durante la preparación en laboratorio, es necesario el uso de platino para recubrir superficialmente los electrodos y así poder caracterizar las pilas de combustible electroquímicamente. Se usan electrodos de platino para poder emplear el modelo de condensador planoparalelo en el análisis de resultados de impedancias. En este caso el platino actúa como colector de corriente y no como catalizador.

Para el desarrollo del presente proyecto se han recubierto con dos capas de platino para asegurar una buena aplicación así como una homogénea distribución sobre todas las muestras que posteriormente han sido analizadas eléctricamente. La técnica de análisis eléctrico que se va a emplear es la espectroscopia de impedancias, la cual viene explicada en el siguiente capítulo.

Una vez que las muestras están recubiertas de platino se introducen en el horno, modelo CARBOLITE CWF 1200, para su sinterizado. Se programa para que alcance 900 °C con una rampa de subida de 3 °C/min permaneciendo a esa temperatura durante 1 hora y posteriormente descienda a una velocidad de 6 °C/min hasta alcanzar la temperatura ambiente.

Capítulo 4. Análisis y caracterización de las pilas de combustible

4.1 Introducción

En el presente capítulo se recogen los resultados más destacables tras el análisis y la caracterización de todas las muestras fabricadas a lo largo del proyecto. Como se han usado dos técnicas distintas para la aplicación de las pastas cerámicas sobre los electrolitos de YSZ, se analizarán los resultados teniendo en cuenta este aspecto.

La estrategia que se ha seguido en el proyecto ha sido en primer lugar seleccionar el catión de cobalto y probar distintas cargas molares hasta alcanzar el óptimo. En segundo lugar, y una vez optimizada la carga, se prueban distintos cationes para comprobar sus efectos en la electroquímica de las celdas.

4.2 Análisis microestructural I

Las conclusiones que se presentan a continuación corresponden a los resultados obtenidos de las muestras fabricadas mediante la técnica de screen-printing (Muestras 1 a 8). Para conocer en detalle cuál ha sido el proceso de fabricación, los problemas detectados y observar las imágenes obtenidas mediante el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM), propiedad del Servicio de Microscopia Electrónica de Materiales de la Universidad de Zaragoza, se debe acudir al Anexo E.

Los resultados que se destacan del análisis microestructural de las muestras fabricadas mediante la técnica de screen-printing son:

- Los **espesores** obtenidos son algo menores de lo esperado. Se esperaban unos espesores por electrodo, tras la aplicación de las 4 capas de las pastas cerámicas por cada electrodo (dos de LSM e YSZ con una proporción del 50-50 % en volumen y otras dos de LSM e YSZ con una relación de 80-20% en volumen respectivamente) de en torno a 20 μm sin embargo, tras el sinterizado, los resultados obtenidos son de **16 μm** . Este hecho es debido a la compactación que se produce en la pasta cerámica debido al proceso de sinterización.
- La aplicación de las pastas cerámicas y su **distribución** resulta adecuada y **homogénea** a lo largo de toda la pila de combustible aplicando la técnica de deposición mediante screen-printing (Figura 10). Además cabe destacar que no se observa delaminación tras el sinterizado de las muestras.
- La estructura interna de los electrodos tiene una alta y **buena distribución de los poros**. Se trata de una característica indispensable para que se produzca la difusión de los gases a través de la estructura además de facilitar la penetración de las partículas de los óxidos metálicos que posteriormente serán infiltrados (Figura 11).
- La carga de óxidos metálicos parece que resulta idónea con **disoluciones de 0,25 M** (carga molar de metal por electrodo de 2,5 μmoles) sin embargo, este hecho se comprobará con los resultados obtenidos mediante su caracterización electroquímica. Los **tamaños de partícula de óxidos metálicos** obtenidos mediante análisis de imagen se encuentran en el rango de **10-100 nm** (Figura 12).

A continuación se muestran los resultados anteriormente mencionados:

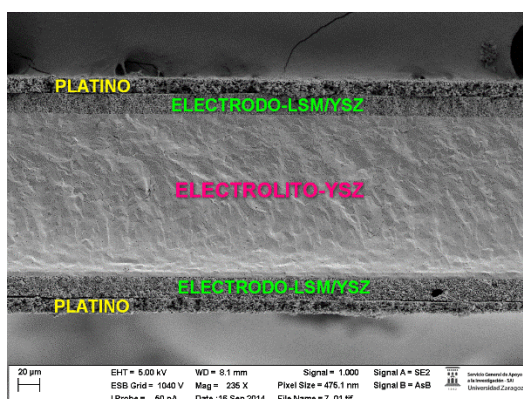


Figura 10. Imagen de la distribución de una pila de combustible fabricada mediante la técnica de screen-printing.

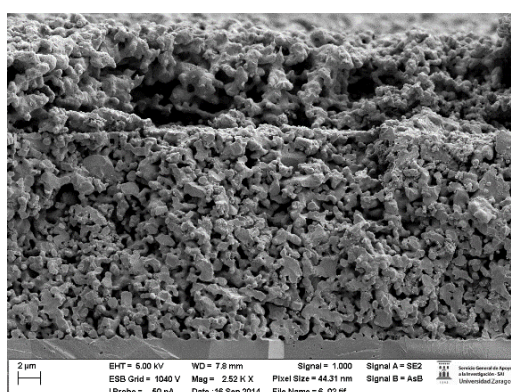


Figura 11. Detalle de un electrodo fabricado mediante screen-printing.

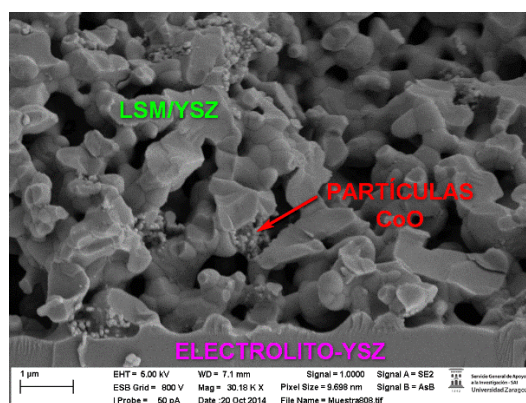


Figura 12. Detalle de la formación y distribución de las partículas de óxido de cobalto infiltradas.

4.3 Análisis microestructural II

A continuación se presentan los resultados obtenidos de las muestras fabricadas en este caso por el método de recubrimiento por inmersión o dip-coating (Muestras 11 a 17):

- Los espesores obtenidos son los que se esperaban sin embargo, debido al proceso de aplicación de las pastas mediante esta técnica, la variabilidad en el espesor final es bastante mayor que en el caso del screen-printing. Los espesores finales han sido de $35 \pm 5 \mu\text{m}$ (figura 13).

- La distribución de las capas de LSM e YSZ son bastante homogéneas aunque no se obtengan capas perfectamente definidas como en el caso anterior.
- La estructura interna y la distribución de poros, con las pastas cerámicas fabricadas para su uso en dip-coating, dan un resultado comparable a los obtenidos mediante screen-printing.
- Se consigue que las **sales metálicas infiltradas** alcancen la **interfase electrodo-electrolito** mejorando así las propiedades de las pilas de combustible (Figura 14).

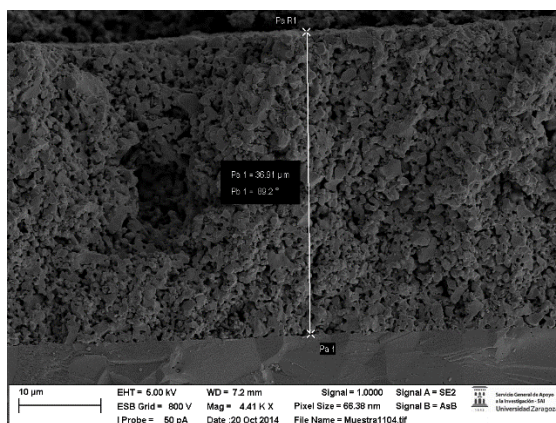


Figura 13. Electrodo superior de una celda fabricada mediante la técnica de dip-coating.

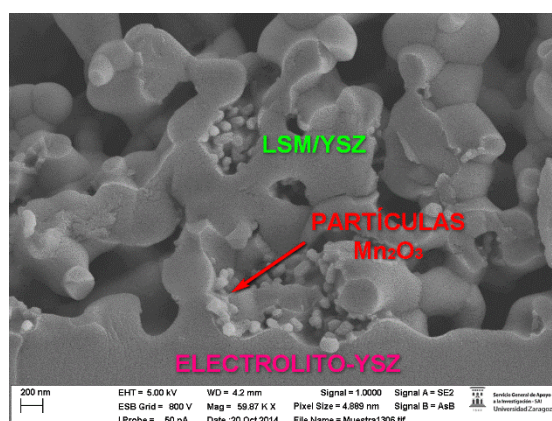


Figura 14. Detalle de la formación y distribución de las partículas de óxido de manganeso.

4.4 Caracterización electroquímica I

Los resultados que se pueden analizar mediante la espectroscopia de impedancia han sido realizados mediante el equipo Zahner Zennium propiedad del grupo de investigación en el que se ha desarrollado este proyecto. Así mismo, para realizar los ensayos ha sido necesario colocar las muestras en el dispositivo Probostat (Anexo B5) como el que se muestra en la figura 15 y posteriormente introducirlo en un horno vertical (Figura 16). Más detalles acerca de la técnica de caracterización electroquímica y los resultados obtenidos en cada muestra se muestran en el Anexo F.

Hay que destacar que simplemente se trabajará con las resistencias de polarización de las celdas de combustible normalizadas para su comparación y análisis de resultados. Esto es debido a que el resto de resultados que se pueden sacar de los análisis de caracterización electroquímica intervienen más parámetros que los propios de las pilas de combustible a

analizar como son el tipo de colectores de corriente utilizados y el espesor de la capa de platino que puede variar en cada caso.



Figura 15. Colocación de la muestra para su ensayo en el dispositivo Probatat.



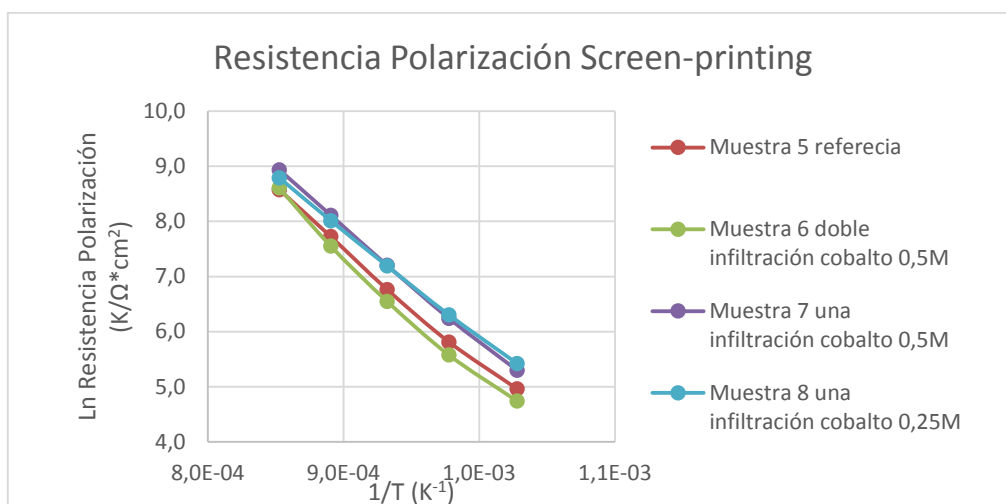
Figura 16. Horno vertical en el cual se han desarrollado los ensayos de las muestras.

Los resultados obtenidos mediante la espectroscopia de impedancias para las muestras fabricadas mediante la técnica de screen-printing para el rango de temperaturas de estudio (700-900 °C) y respecto a una celda de referencia (sin infiltrar) son los siguientes:

- Comparando las distintas concentraciones infiltradas en las muestras se observa que una **carga másica de 2,5 μmoles por electrodo reduce un 36,93 % la resistencia de polarización a 700 °C.**
- Se observa que la **saturación de las muestras por concentración de óxidos de cobalto infiltrados empeora la resistencia de polarización de las pilas de combustible.**

Muestra-Carga catión	Resistencia Polarización a 700 °C ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Mejora Resistencia Polarización (%)	Resistencia Polarización a 800 °C ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Mejora Resistencia Polarización (%)	Resistencia Polarización a 900 °C ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Mejora Resistencia Polarización (%)
5-Referencia	6,8080	-	1,2341	-	0,2209	-
6-Cobalto 10 μmoles	8,4796	-24,55	1,5305	-24,01	0,2138	3,20
7-Cobalto 5 μmoles	4,8571	28,66	0,7960	35,50	0,1537	30,40
8-Cobalto 2,5 μmoles	4,2937	36,93	0,8053	34,74	0,1779	19,46

Tabla 2. Mejora de las resistencias de polarización respecto a la muestra de referencia fabricadas mediante screen-printing.



Gráfica 5. Evolución de la resistencia de polarización con la temperatura de las muestras fabricadas mediante screen-printing.

Para la realización de los ensayos mediante el software Zview se ha programado el software del equipo (Anexo F) para que realice un barrido en frecuencias desde los 100 kHz hasta los 100 mHz con un voltaje de 20 mV.

En base a los modelos teóricos existentes¹⁴, se pueden simular y ajustar los datos obtenidos en las muestras mediante el siguiente esquema teórico:

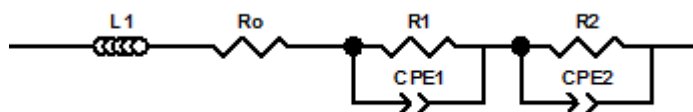


Figura 17. Modelo teórico que se aplica para la simulación de las muestras.

El modelo teórico que se aplica se caracteriza por:

- Una inductancia (L1), la cual corresponde a las pérdidas inducidas por las conexiones.
- Una resistencia (Ro) que simula la resistencia óhmica de la celda. Dicha resistencia incluye la resistencia del electrolito así como la de los dos electrodos.
- Una pareja de resistencias y condensadores (R1//CPE1 y R2//CPE2). El primero de los conjuntos de resistencia y condensador corresponde a la difusión de los gases a través de los electrodos y el segundo conjunto, a la activación de los procesos catalíticos en los electrodos. En el proyecto se habla de la resistencia de polarización que corresponde a la suma de las resistencias R1 y R2.
- Para que los resultados de los ensayos y su comparativa con los modelos teóricos tengan coherencia se normalizan los datos respecto al área de las muestras.

¹⁴ M.J. Jørgensen, S. Primdahl, M. Mogensen, "Characterisation of composite SOFC cathodes using electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta* 44 (1999), p. 4195-4201.

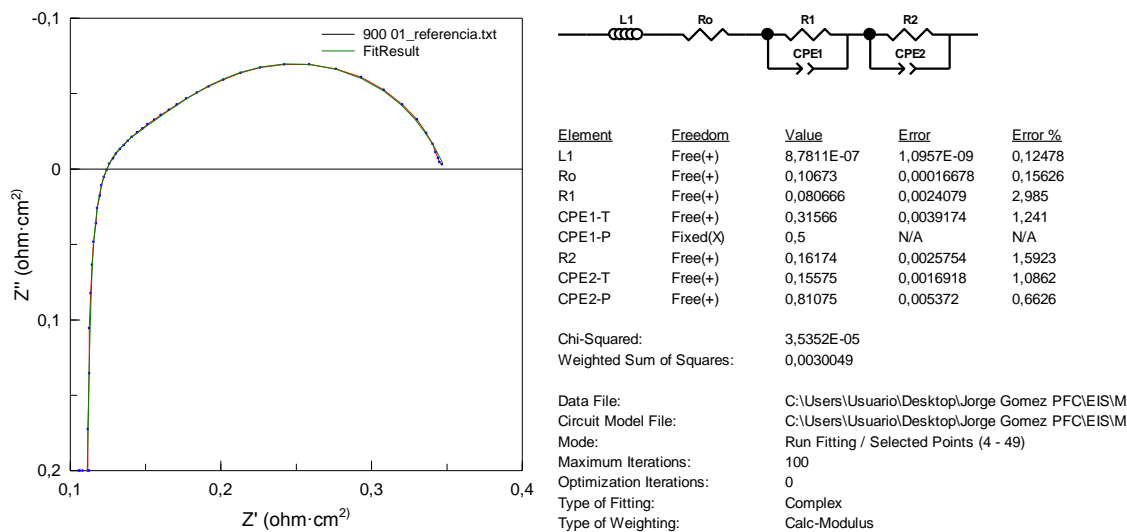


Figura 18. Diagrama de Nyquist y ajuste de los resultados de la muestra 5 mediante el software Zview.

Como el barrido en frecuencias para el análisis de las muestras se realiza a diferentes temperaturas (entre 700 y 900 °C en pasos de 50 °C) se puede describir la evolución de las muestras en base a dos procesos. El primero de ellos, a bajas frecuencias (1-10Hz), corresponde a la activación catalítica es decir, la disociación de iones oxígeno en los electrodos. Por otro lado, a altas frecuencias (10-1000 Hz) lo que predomina es la resistencia que muestra la muestra al paso del gas (fenómeno de difusión).

Analizando los fenómenos de difusión de los gases (R1) y de la activación catalítica (R2) entre todas las muestras fabricadas mediante la técnica de screen-printing de deposición de electrodos se confirma que con una carga molar de 2,5 μmoles por cátodo se obtienen los mejores resultados (muestra 8).

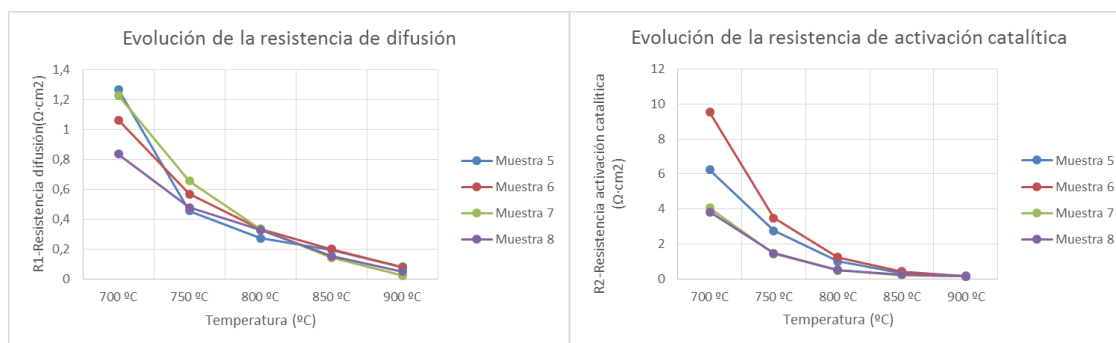


Figura 19. Evolución de la resistencia de activación y de difusión en las muestras fabricadas mediante screen-printing.

4.5 Caracterización electroquímica II

En este caso se analiza mediante la espectroscopia de impedancias, sabiendo que la concentración ideal de óxidos introducidos mediante infiltración es de 2,5 μmoles por electrodo, cómo afecta la infiltración de distintos catalizadores (óxidos de cobalto, cerio, manganeso y praseodimio) en los cátodos fabricados mediante la técnica de dip-coating. Al igual que para el apartado anterior, en el cual se analiza electroquímicamente la resistencia de polarización de

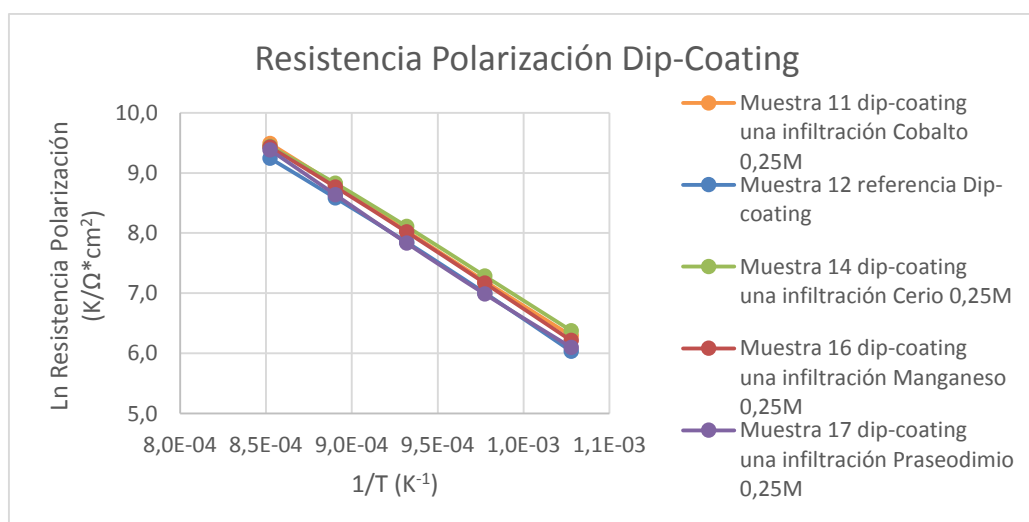
las pilas fabricadas mediante la técnica de screen-printing, se procede a comparar los resultados respecto a una muestra de referencia así como comprobar que el efecto de infiltrar óxido de cobalto mantiene sus características. Este hecho probaría la reproducibilidad del método.

Los resultados obtenidos mediante el análisis electroquímico para las muestras fabricadas mediante la técnica de dip-coating para el rango de temperaturas de estudio (700-900 °C) y respecto a una celda de referencia (sin infiltrar) son los siguientes:

- A **temperaturas intermedias** (800 °C) la infiltración de la disolución fabricada con sales de praseodimio da peores resultados que la muestra de referencia.
- A **baja temperatura** (700 °C), se observa como el **cerio** es la sal metálica infiltrada que proporciona mejores resultados con una **reducción de la resistencia de un 28,91 %**.
- La muestra infiltrada con nitrato de **manganeso**, presenta una reducción de la resistencia bastante constante en todo el rango de temperaturas del análisis, de en torno al **16 %**.
- La celda infiltrada con praseodimio nos da unos resultados que nos pueden hacer sospechar que ha ocurrido algún problema durante el proceso de infiltración o que existen inestabilidades asociadas a la oxidación del metal. Este último hecho no ha podido ser contrastado debido a los pocos estudios que hay sobre este metal.

Muestra-Carga catión	Resistencia Polarización a 700 °C ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Mejora Resistencia Polarización (%)	Resistencia Polarización a 800 °C ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Mejora Resistencia Polarización (%)	Resistencia Polarización a 900 °C ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	Mejora Resistencia Polarización (%)
12-Referencia	2,3275	-	0,4189	-	0,1137	-
11-Cobalto 2,5 μmoles	1,8001	22,66	0,3475	17,04	0,0890	21,70
14-Cerio 2,5 μmoles	1,6547	28,91	0,3227	22,98	0,0931	18,13
16-manganeso 2,5 μmoles	1,9498	16,23	0,3541	15,47	0,0944	16,98
17-praseodimio 2,5 μmoles	2,1831	6,20	0,4255	-1,57	0,0990	12,99

Tabla 3. Mejora de las resistencias de polarización respecto a la muestra de referencia fabricadas mediante dip-coating.



Gráfica 6. Evolución de la resistencia de polarización con la temperatura de las muestras fabricadas mediante dip-coating.

Al igual que en el caso de las celdas fabricadas mediante screen-printing, se ha analizado los fenómenos de difusión de los gases (R1) y de la activación catalítica (R2) entre todas las

muestras fabricadas mediante la técnica de dip-coating de deposición de electrodos. Se ha concluido que la muestra 14 (infiltrada con 2,5 μ moles de nitrato de cerio) es la que presenta mejores resultados y que la muestra 17 (infiltrada con 2,5 μ moles de nitrato de praseodimio) tiene algún tipo de anomalía.

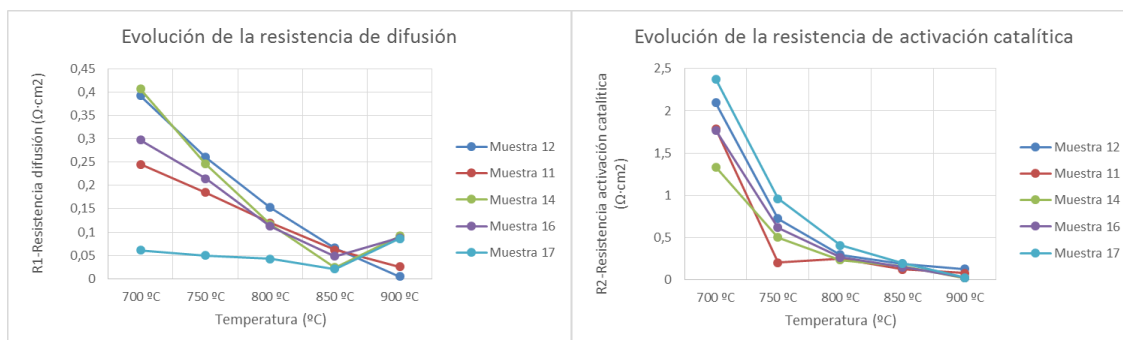


Figura 20. Evolución de la resistencia de activación y de difusión en las muestras fabricadas mediante dip-coating.

Otro de los análisis que resulta interesante de analizar es la energía de activación asociada a los electrodos. Gracias a la comparativa de estos resultados frente a otros estudios¹⁵ se comprueba que las pilas fabricadas a lo largo del proyecto son equiparables con las de otros grandes grupos de investigación. Además, cabe destacar la mejoría que se logra con los óxidos de cerio al lograr disminuir la energía de activación por debajo de 1,5 eV.

Muestra	Catión	Carga infiltrada (μ moles)	Método Deposición Electrodo	Energía activación (eV)	Energía activación teórica (eV)
5	-	referencia	Screen-Printing	1,732	Entre 1,5 y 2
6	cobalto	10	Screen-Printing	1,835	
7	cobalto	5	Screen-Printing	1,736	
8	cobalto	2,5	Screen-Printing	1,520	
12	-	referencia	Dip-Coating	1,520	
11	cobalto	2,5	Dip-Coating	1,519	
14	cerio	2,5	Dip-Coating	1,460	
16	manganeso	2,5	Dip-Coating	1,527	
17	praseodimio	2,5	Dip-Coating	1,559	

Tabla 4. Energía de activación obtenida para todas las muestras analizadas.

Como se ha observado a lo largo del presente capítulo, los resultados obtenidos mediante las dos técnicas de fabricación de las pilas de combustible están bastante diferenciados en lo que se refiere a los valores de resistencia de polarización obtenidos. Una de las primeras claves para entender este hecho es el incremento del espesor. Se ha obtenido un espesor aproximado de 16 μ m en los electrodos fabricados por screen-printing y de 35 μ m en el caso del dip-coating. El incremento del espesor favorece el proceso catalítico porque la zona activa de los electrodos es mayor, por lo que los resultados de dip-coating presentan mejores resultados en cuanto a la resistencia de polarización se refiere.

¹⁵ M. J. Jørgensen and M. Mogensen, "Impedance of Solid Oxide Fuel Cell LSM-YSZ Composite Cathodes", *Journal of The Electrochemical Society* (2001), 148, p. A433-A442.

Muestra	Método Deposición Electrodo	Catión	Resistencia Polarización a 700 °C (Ω^*cm^2)	Mejora Resistencia Polarización (%)	Resistencia Polarización a 800 °C (Ω^*cm^2)	Mejora Resistencia Polarización (%)	Resistencia Polarización a 900 °C (Ω^*cm^2)	Mejora Resistencia Polarización (%)
5	Screen-Printing	referencia	6,8080	-	1,2341	-	0,2209	-
12	Dip-Coating	referencia	2,3275	33,18764651	0,4189	32,94578204	0,1137	50,48214751

Tabla 5. Comparativa de los resultados obtenidos para las muestras de referencia en función del método de deposición.

Independientemente del método de fabricación de los electrodos se observa que existe una homogeneidad en la formación y distribución de los poros. Esto permite que las partículas metálicas alcancen con mayor facilidad la zona de interfase entre electrolito y electrodos. Asimismo los tamaños de las partículas de óxidos metálicos se encuentran entre los 10 y los 100 nm.

Hay que tener en cuenta que los análisis comparativos realizados para los diferentes cationes infiltrados han sido tratados bajo las mismas condiciones de carga molar sin embargo, la carga másica varía dependiendo del óxido formado¹⁶.

Óxido formado	Temperatura de formación	Peso másico respecto al electrodo
Cobalto (Co_3O_4)	270 °C	0,64%
Cerio (CeO_2)	300 °C	0,59%
Manganeso (Mn_3O_4)	670 °C	1,53%
Praseodimio (Pr_6O_{11})	465 °C	1,52%

Tabla 6. Peso másico respecto al peso del electrodo de los óxidos formados en las celdas.

Este fenómeno debería tenerse en cuenta para posteriores estudios debido a que es otra variable en el sistema a controlar. Los óxidos que previsiblemente se han terminado formando mencionados en la tabla superior son bastante relativos ya que como en el caso del manganeso, uno de los materiales más estudiados, el paso continuado de corriente altera la formación de los diferentes estados de oxidación¹⁷.

También es interesante destacar que pueden producirse posibles cambios en los tamaños de las partículas de los distintos cationes provocando una diferenciación en el área específica.

¹⁶ K. H. Stern, "High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts. Part 3 Nitrates and Nitrites", *J. Phys. Chem.*, Vol. 1, Nº 3, 1972, p.747-772.

¹⁷ M. Backhaus-Ricoult, K. Adib, T. St.Clair, B. Luerssen, L. Gregoratti, A. Barinov, "In-situ study of operating SOFC LSM/YSZ cathodes under polarization by photoelectron microscopy", *Solid State Ionics* 179, 2008, p. 891-895.

Capítulo 5. Conclusiones

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

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

5.1 Conclusiones

El objetivo global de este proyecto era comprobar si la incorporación de sales metálicas en la microestructura de los electrodos mejoraba las propiedades de las pilas de combustible tipo SOFC y establecer cuáles eran los parámetros más idóneos para su fabricación.

El primero de los objetivos ha sido claramente demostrado y contrastado con los análisis electroquímicos realizados. Se ha definido que los óxidos de cerio formados en los electrodos son los que ayudan en mayor medida al proceso de difusión del oxígeno y de catálisis en las pilas de combustible. Para ello se ha establecido que la carga molar a infiltrar más idónea es de 2,5 μ moles por electrodo.

Tras el análisis y comparación de los resultados obtenidos mediante las dos técnicas de fabricación utilizadas a lo largo del proyecto se pueden extraer las siguientes conclusiones:

- El uso de la técnica de screen-printing para la fabricación de los electrodos permite una fabricación automatizada y por tanto una alta reproducibilidad del método de fabricación. Los espesores de las capas son siempre idénticas.
- La técnica de dip-coating también presenta buenos resultados sin embargo, los espesores finales tienen mayor variabilidad. Esta variabilidad es implícita al proceso de fabricación.
- El espesor idóneo de los electrodos para la fabricación de estas pilas, basadas en un electrolito de YSZ comercial como el usado en este proyecto, se encuentra entre 30 y 40 μ m de espesor.

5.2 Líneas futuras de investigación

Tras la realización del presente proyecto existen distintas líneas de investigación abiertas para su análisis y trabajo en futuros proyectos:

- Estudiar la estabilidad de las partículas infiltradas y comprobar si existe agregación de partículas tras el uso prolongado de las pilas de combustible.
- Ajustar los parámetros idóneos de infiltración para las disoluciones de manganeso, cerio y praseodimio probando distintas cargas.
- Analizar el estado de oxidación de los metales en las partículas de óxido obtenidos tras la calcinación de los nitratos.
- Investigar nuevos elementos para su infiltración así como la posible combinación de ellos.
- Analizar el uso de catalizadores infiltrados en pilas de tipo SOFC tubulares.

Bibliografía

- J. A. Asensio, J. Peña, D. Pérez Coll, J. C. Ruiz-Morales, D. Marrero Lopez, P. Nuñez, B. Ballesteros, J. Canales Vazquez, S. Borrós y P. Gómez Romero, "Pilas de combustible de Membrana polimérica", Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología, CIN2 (CSIC-ICN), Campus UAB.
- M. Backhaus-Ricoult, K. Adib, T. St.Clair, B. Luerssen, L. Gregoratti, A. Barinov, "In-situ study of operating SOFC LSM/YSZ cathodes under polarization by photoelectron microscopy", *Solid State Ionics* 179, 2008, p. 891–895.
- Dong Ding, Xiayi Li, Samson Yuxiu Lai, Kirk Gerdes, Meilin Liu, "Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration", *Energy environ. sci.*, 2014, 7, p. 552-575.
- D. Embid Perisé, "Fabricación y caracterización de celdas para una pila SOFC soportada en electrolito mediante la técnica de screen-printing", *Proyecto Fin de Máster*, EINA, 2013.
- C. Friedrich Schönbein, "On the Voltaic Polarization of Certain Solid and Fluid Substances", *The London and Edinburgh Philosophical Magazine and Journal of Science*, 1839.
- J. Garbak, "VIII.0 Technology Validation Sub-Program Overview", *FY 2010 annual progress report*.
- W. R. Grove, "On Voltaic Series and the Combination of Gases by Platinum", *Philosophical Magazine and Journal of Science vol. XIV*, 1839.
- A.R. Hanifi, M.A. Laguna-Bercero, T.H. Etsell, P. Sarkar, "The effect of electrode infiltration on the performance of tubular solid oxide fuel cells under electrolysis and fuel cell modes", *International Journal of Hydrogen Energy* n° 39, p. 8002-8008, 2014.
- M.J. Jørgensen, S. Primdahl, M. Mogensen, "Characterisation of composite SOFC cathodes using electrochemical impedance spectroscopy", *Electrochimica Acta* 44 (1999), p. 4195-4201.
- M. J. Jørgensen and M. Mogensen, "Impedance of Solid Oxide Fuel Cell LSM/YSZ Composite Cathodes", *Journal of The Electrochemical Society* (2001), 148, p. A433-A442.
- Xiaoyuan Lou, Ze Liu, Shizhong Wang, Yonghao Xiu, C.P. Wong, Meilin Liu, "Controlling the morphology and uniformity of a catalyst-infiltrated cathode for solid oxide fuel cells by tuning wetting property", *Journal of Power Sources* 195 (2010), p. 419–424.
- N. Q. Minh and T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- R. Moreno Botella, "Reología de suspensiones cerámicas", p. 36-40, CSIC, 2005.
- S. Poblador Cester, "Caracterización, integración y comportamiento de nuevos materiales tipo oxapatita en una pila de combustible de óxido sólido microtubular", *Proyecto Fin de Carrera*, EINA, 2014.
- J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, D. Pérez-Coll, P. Núñez Coello, B. Ballesteros Pérez, P. Gómez-Romero, P. Núñez, *An. Quím.* 2006, 102(3), p. 22–30.
- K. H. Stern, "High Temperature Properties and Decomposition of Inorganic Salts. Part 3 Nitrates and Nitrites", *J. Phys. Chem.*, Vol. 1, N° 3, 1972, p.747-772.

- J. M. Vohs, R. J. Gorte, "High-Performance SOFC Cathodes Prepared by Infiltration", *Advanced Materials* nº 21, p. 943–956, 2009.
- Yaohui Zhang, Xiqiang Huang, Zhe Lua, Zhiguo Liu, Xiaodong Ge, Jiahuan Xua, Xianshuang Xin, Xueqing Sha, Wenhui Sua, "A study of the process parameters for yttria-stabilized zirconia electrolyte films prepared by screen-printing", *Journal of Power Sources* Volume 160, Issue 2, p. 1065–1073, 2006.
- EG&G Technical Services, *Fuel Cell Handbook*, Section 1, Seventh Edition, 2004.
- www.netinform.net/H2/H2Mobility/Detail.aspx?ID=431, accedido 20 Octubre de 2014.
- www.hes.sg/, accedido 20 Octubre de 2014.
- www.specequipment.com/index.php/semiconductor_equipment/Veeco_Dektak_3ST_Surface_Profiler, accedido 20 Octubre de 2014.
- <http://www.norecs.com/index.php?page=ProboStat>, accedido 20 Octubre de 2014.
- www.zahner.de/28-0-Zennium.html, accedido 20 Octubre de 2014.
- www.scribner.com/software/general-electrochemistry/68-general-electrochemistr/376-zview-for-windows, accedido 20 Octubre de 2014.

Lista de acrónimos

EIS	Electrochemical Impedance Spectroscopy (espectroscopia de impedancias)
FESEM	Field Emission Scanning Electron Microscopy (microscopio electrónico de barrido de emisión de campo)
LSM	Lanthanum strontium manganite (manganitas de lantano y estroncio)
PVB	Polyvinyl Butyral (butiral de polivinilo)
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell (pila de combustible de óxido sólido)
TPB	Triple Phase Boundary (triple frontera de fase)
YSZ	Yttria Stabilized Zirconia (circona estabilizada con itria)

Índice de tablas

Tabla 1. Materiales empleados para la fabricación de las pastas cerámicas para screen-printing.	9
Tabla 2. Mejora de las resistencias de polarización respecto a la muestra de referencia fabricadas mediante screen-printing.	22
Tabla 3. Mejora de las resistencias de polarización respecto a la muestra de referencia fabricadas mediante dip-coating.	25
Tabla 4. Energía de activación obtenida para todas las muestras analizadas.	26
Tabla 5. Comparativa de los resultados obtenidos para las muestras de referencia en función del método de deposición.....	27
Tabla 6. Peso másico respecto al peso del electrodo de los óxidos formados en las celdas.....	27
Tabla 7. Descripción de las muestras analizadas mediante la espectroscopia de impedancias.	59

Índice de figuras

Figura 1. Dispositivo fabricado por Willian R.Grove y presentado en su publicación "On the Gas Voltaic Battery".	3
Figura 2. Esquema de los procesos que se producen en una pila de combustible.	4
Figura 3. Resumen de los distintos tipos de pilas de combustible y sus características.	5
Figura 4. Máquina de screen-printing modelo AREMCO 3230 utilizada para la deposición de las pastas cerámicas sobre los electrolitos.	13
Figura 5. Esquema de la disposición de la cinta adhesiva.	15
Figura 6. Muestras tras la aplicación de la técnica de dip-coating.	15
Figura 7. Esquema de los procesos involucrados en el mecanismo de reducción de oxígeno.	16
Figura 8. Aplicación de vacío en la pila de combustible tras la infiltración de la disolución con sales metálicas.	17
Figura 9. Horno tubular empleado para la calcinación de los nitratos infiltrados en las muestras.	17
Figura 10. Imagen de la distribución de una pila de combustible fabricada mediante la técnica de screen-printing.	20
Figura 11. Detalle de un electrodo fabricado mediante screen-printing.	20
Figura 12. Detalle de la formación y distribución de las partículas de óxido de cobalto infiltradas.	20
Figura 13. Electrodo superior de una celda fabricada mediante la técnica de dip-coating.	21
Figura 14. Detalle de la formación y distribución de las partículas de óxido de manganeso.	21
Figura 15. Colocación de la muestra para su ensayo en el dispositivo Probostat.	22
Figura 16. Horno vertical en el cual se han desarrollado los ensayos de las muestras.	22
Figura 17. Modelo teórico que se aplica para la simulación de las muestras.	23
Figura 18. Diagrama de Nyquist y ajuste de los resultados de la muestra 5 mediante el software Zview.	24
Figura 19. Evolución de la resistencia de activación y de difusión en las muestras fabricadas mediante screen-printing.	24
Figura 20. Evolución de la resistencia de activación y de difusión en las muestras fabricadas mediante dip-coating.	26
Figura 21. Representación de Arrhenius de la conductividad para los electrolitos más importantes.	42
Figura 22. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Carl Zeiss MERLIN. Servicio de microscopía de la Universidad de Zaragoza.	47
Figura 23. Deformación de un líquido sometido a un esfuerzo cortante en el reómetro.	48
Figura 24. Reómetro HaakeRheostressMars II, ThermoScientific.	49
Figura 25. Láser de Nd:YVO4 empleado para el corte de los electrolitos.	50
Figura 26. Perfilómetro Dektak 3ST usado para la realización de las medidas de espesores de electrodos.	51
Figura 27. Unidad de control y conexiones del dispositivo Probostat.	52
Figura 28. Esquema de la técnica de screen-printing. A. Tinta. B. Escobilla. C. Imagen. D. Foto-emulsión. E. Pantalla. F. imagen impresa.	53
Figura 29. Proceso de recubrimiento por inmersión.	53
Figura 30. Servo electromecánico empleado para la aplicación de las pastas cerámicas sobre las pilas de combustible.	54
Figura 31. Interfase electrolito-electrodo de la muestra 1.	60

Figura 32. Imagen cercana a la superficie de la muestra 1. Gran cantidad de partículas de CoO.	60
Figura 33. Muestra 1 analizada por electrones retrodispersados. Las zonas blancas corresponden al LSM.....	60
Figura 34. Imagen electrodo superior de la muestra 3.....	61
Figura 35. Detalle interfase electrolito-electrodo de la muestra 3.....	61
Figura 36. Detalle partículas de óxido de cobalto de la muestra 3.....	62
Figura 37. Vista general de la muestra 4.....	62
Figura 38. Detalle del electrodo superior de la muestra 5.....	63
Figura 39. Detalle del electrodo superior de la muestra 6.....	64
Figura 40. Detalle de la interfase de la muestra 6.	64
Figura 41. Detalle del electrodo superior de la muestra 7.	65
Figura 42. Detalle de la interfase de la muestra 7.	65
Figura 43. Detalle de la zona superior del electrodo de la muestra 7.	65
Figura 44. Detalle del electrodo superior de la muestra 8.....	66
Figura 45. Detalle de la interfase de la muestra 8.	66
Figura 46. Detalle del electrodo superior de la muestra 11.....	67
Figura 47. Detalle de la interfase de la muestra 11.	67
Figura 48. Detalle del electrodo superior de la muestra 12.....	68
Figura 49. Detalle de la interfase de la muestra 12.	68
Figura 50. Detalle del electrodo superior de la muestra 14.....	70
Figura 51. Detalle de la interfase de la muestra 14.	70
Figura 52. Detalle del electrodo superior de la muestra 16.....	71
Figura 53. Detalle de la interfase de la muestra 16.	72
Figura 54. Detalle electrodo superior de la muestra 17.	72
Figura 55. Detalle de la interfase de la muestra 17.	73
Figura 56. Circuito equivalente sencillo.	77
Figura 57. Equipo Zahner Zennium empleado para la caracterización electroquímica de las muestras.....	80

Índice de gráficas

Gráfica 1. Esfuerzo de cizalla-Velocidad de cizalla LSM/YSZ (50-50% vol. LSM-YSZ).	11
Gráfica 2. Viscosidad-Velocidad de cizalla LSM/YSZ (50-50% vol. LSM-YSZ).	11
Gráfica 3. Esfuerzo de cizalla-Velocidad de cizalla LSM/YSZ (80-20% vol. LSM-YSZ).	12
Gráfica 4. Viscosidad-Velocidad de cizalla LSM/YSZ (80-20% vol. LSM-YSZ).	12
Gráfica 5. Evolución de la resistencia de polarización con la temperatura de las muestras fabricadas mediante screen-printing.	23
Gráfica 6. Evolución de la resistencia de polarización con la temperatura de las muestras fabricadas mediante dip-coating.	25
Gráfica 7. Comparativa entre los resultados obtenidos en proyectos anteriores y los resultados obtenidos en las pastas fabricadas. Esfuerzo de cizalla (Pa)-Velocidad de Cizalla (1/s).....	49
Gráfica 8. Comparativa entre los resultados obtenidos en proyectos anteriores y los resultados obtenidos en las pastas fabricadas. Viscosidad (Pa•s)-Velocidad de Cizalla (1/s).....	50
Gráfica 9. Diagrama de Nyquist de un circuito eléctrico simple.	78
Gráfica 10. Diagrama de Bode de un circuito eléctrico simple.	79
Gráfica 11. Diagrama de Nyquist de cada una de las muestras fabricadas mediante screen-printing en el rango de temperaturas de análisis.	81
Gráfica 12. Diagrama de Nyquist comparativo de las muestras fabricadas mediante screen-printing para cada una de las temperaturas de análisis.	82
Gráfica 13. Diagrama de Nyquist de cada una de las muestras fabricadas mediante dip-coating en el rango de temperaturas de análisis.	83
Gráfica 14. Diagrama de Nyquist comparativo de las muestras fabricadas mediante dip-coating para cada una de las temperaturas de análisis.	84

ANEXOS

Anexo A. Teoría sobre las pilas de combustible tipo SOFC

Las pilas SOFC¹⁸ tienen dos características fundamentales: el electrolito y los electrodos son sólidos y la versatilidad en la elección de combustibles y oxidantes a diferencia de la mayoría de pilas de combustible existentes. A pesar de que la temperatura de trabajo de las SOFCs es relativamente elevada, algo que encarece notablemente los costes, en contrapartida ofrece una serie de ventajas que las hacen especialmente atractivas para la generación estática de energía en stacks con capacidades de hasta varios MW. Entre estas ventajas se encuentra la posibilidad de aprovechar el calor que desprende el dispositivo para la evaporación de agua, que a su vez puede convertirse también en electricidad (sistemas de co-generación); o la ya mencionada versatilidad en la elección de los combustibles, permitiendo la presencia de especies como el CO, considerados como un veneno en las pilas que operan a más baja temperatura como es el caso de las pilas poliméricas (PEMFC), e incluso también presentan la posibilidad de usar hidrocarburos (principalmente metano) como combustibles.

Componentes

Las SOFC son dispositivos relativamente sencillos, ya que constan fundamentalmente de un electrolito sólido con dos electrodos adheridos (ánodo y cátodo). Agrupaciones de estas monoceldas se conectan en serie para dar lugar a pilas o stacks, mediante el empleo de placas bipolares (interconectores) que se encargan de conectar el cátodo de una pila con el ánodo de la siguiente.

Existe una serie de requisitos comunes a todos los componentes de una pila SOFC y que se resumen brevemente a continuación:

- Los componentes no deben reaccionar entre sí en las condiciones de fabricación y operación (temperatura y presión parcial de oxígeno), para evitar la posible formación de fases secundarias en las interfases, que pueden producir caídas óhmicas en la pila.
- La microestructura no debe evolucionar con el tiempo a la temperatura de trabajo, ya que de lo contrario se produciría una variación de la respuesta de la pila durante su funcionamiento.
- Los materiales deben presentar coeficientes de expansión térmica semejantes para minimizar roturas o separación de los mismos por fatiga mecánica.
- Es deseable que los componentes sean baratos y que su procesado sea sencillo de cara a su producción a gran escala y bajo coste.

En los siguientes apartados se recogen a grandes rasgos los requisitos específicos para cada componente, así como los materiales que hasta la fecha presentan las mejores prestaciones.

¹⁸ J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, D. Pérez-Coll, P. Núñez Coello, B. Ballesteros Pérez, P. Gómez-Romero, P. Núñez, *An. Quím.* 2006, 102(3), p. 22–30.

Electrolito

Un electrolito conductor de iones óxido permite la difusión de los mismos desde el cátodo al ánodo, donde participarán en la oxidación electroquímica del combustible, por contra, un electrolito protónico, permitirá la difusión de protones desde el ánodo al cátodo, en donde intervendrán en la reducción del oxidante. Por tanto, el electrolito podría ser *a priori* cualquier conductor iónico de O^{2-} o H^+ . Sin embargo, las especiales condiciones de trabajo en las pilas SOFC hacen que existan una serie de requisitos adicionales a cumplir, que se recogen a continuación.

- **Conductividad.** Es necesario que el electrolito presente una elevada conductividad iónica con el fin minimizar las caídas óhmicas, Figura 21, y que ésta sea estable con el tiempo y no sufra efectos de envejecimiento. Por otra parte, el electrolito debe presentar una conductividad electrónica despreciable para evitar el paso directo de electrones a través de él y las consecuentes pérdidas de voltaje¹⁹.

- **Sinterabilidad.** Una función fundamental del electrolito es la de actuar como separador físico del ánodo y del cátodo, evitando el contacto entre los diferentes gases. Por ello, el electrolito debe presentar una densidad relativa próxima al 100%.

Entre los materiales con potenciales propiedades para ser utilizados como electrolitos en SOFCs, destacan los óxidos con estructura tipo fluorita, donde la incorporación de elementos aliovalentes genera vacantes aniónicas que permiten el transporte de especies iónicas. Entre ellos, hay que destacar los derivados de ZrO_2 y CeO_2 . El óxido de zirconio (ZrO_2) sin dopar no es un buen conductor iónico y presenta una estructura monoclinica a temperatura ambiente con una transición de fase reversible a 1170°C. Sin embargo, la incorporación de iones aliovalentes, tales como Y^{3+} , Sc^{3+} o Ca^{2+} , permite la estabilización de la fase fluorita cúbica a temperatura ambiente y, además, genera un aumento drástico en la concentración de vacantes iónicas, convirtiéndolo en uno de los mejores conductores iónicos a alta temperatura. Las denominadas zirconas estabilizadas son los materiales más empleados como electrolito en el diseño de dispositivos SOFCs, (especialmente la composición $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{1.92}$ abreviada como YSZ), debido a su mayor estabilidad a alta temperatura (800–1000 °C) y durante tiempos de operación elevados. Sin embargo, el hecho de trabajar a altas temperaturas encarece notablemente estos dispositivos, ya que impone unas condiciones bastante restrictivas a los demás componentes, impidiendo, por ejemplo, el empleo de aceros como materiales interconectores.

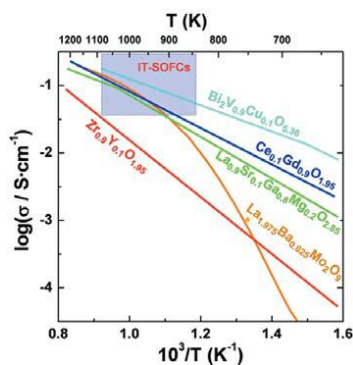


Figura 21. Representación de Arrhenius de la conductividad para los electrolitos más importantes.

¹⁹ N. Q. Minh and T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier, Amsterdam, 1995.

Ánodo

En el ánodo se produce la oxidación electroquímica del combustible, que puede ser cualquier especie susceptible de ser oxidada, aunque generalmente se emplea hidrógeno o hidrocarburos ligeros. Cuando se emplea H_2 como combustible y electrolitos que conducen O^{2-} , se genera H_2O en la interfase ánodo-electrolito, mientras que en el caso de usar hidrocarburos, se produce H_2O y CO_2 como productos finales, aunque también se pueden generar otras especies intermedias en diferentes estados de oxidación como CO y C .

Los requisitos que deben cumplir son:

- **Conductividad.** Debe presentar una alta conductividad electrónica, en el rango de temperaturas y presiones parciales de oxígeno de trabajo, para minimizar las pérdidas óhmicas. Por otra parte, es preferible que sea un conductor mixto, que pueda conducir tanto electrones como iones óxido, de manera que se consiga extender la llamada frontera triple (Triple Phase Boundary, TPB) más allá de la interfase electrodo-electrolito, activa para la oxidación del combustible y, por tanto, mayor eficiencia de los dispositivos SOFCs.
- **Porosidad.** El material empleado debe ser poroso para permitir el transporte gaseoso de las moléculas de combustible a los sitios de reacción. El límite inferior de la porosidad vendría dado por consideraciones del transporte de masas, mientras que el límite superior dependería de la resistencia mecánica de los componentes, así como de la presencia de suficientes caminos de conducción. Un diseño adecuado de la microestructura puede llegar a ser tan importante como unas buenas propiedades intrínsecas del material. De hecho, estudios recientes han demostrado que un control preciso de la microestructura puede permitir la obtención de pilas con mejores rendimientos.
- **Tolerancia al carbón.** El empleo de hidrocarburos implica que uno de los posibles productos intermedios durante la oxidación electroquímica sea el carbón. La aparición de depósitos de carbono puede ser beneficiosa si se consigue controlar su tamaño, ya que pueden ayudar a mejorar el contacto eléctrico entre las partículas que constituyen el ánodo. Sin embargo, su crecimiento descontrolado puede derivar en el bloqueo de los sitios activos y posteriormente en la rotura del ánodo y, por tanto, del dispositivo.
- **Actividad catalítica.** La presencia de actividad catalítica hacia la oxidación electroquímica del combustible en el ánodo permitiría un uso más eficiente del mismo.
- **Resistencia al envenenamiento.** Los combustibles que se emplean habitualmente presentan una cierta cantidad de contaminantes, fundamentalmente sulfuros. Así pues, un buen material de ánodo debe operar en presencia de estos compuestos sin que por ello bajen sus prestaciones.

La lista de posibles materiales de ánodo que cumplan con todos los requisitos descritos anteriormente no es muy amplia y, de hecho, la búsqueda de nuevos materiales eficientes en pilas SOFC centra los esfuerzos de decenas de grupos de investigación en todo el mundo. Una de las estrategias más empleadas es la de producir composites, es decir, nuevos materiales que resultan de la combinación de dos o más materiales con el fin de combinar sus propiedades. Las excelentes propiedades catalíticas del Pt hacen que pudiera ser considerado como un candidato

componente del ánodo. Sin embargo, su elevadísimo coste ha derivado en la búsqueda de otros materiales. Así, los cermetes (composites de cerámica y metal) de Ni-YSZ son los ánodos más utilizados en la tecnología SOFC, ya que presentan alta conductividad electrónica (debida al Ni), alta conductividad iónica (debido al soporte de YSZ) y excelente actividad catalítica para la oxidación electroquímica de combustibles. Entre los inconvenientes, hay que destacar la tendencia a formar depósitos de carbono al trabajar con hidrocarburos, que pueden provocar la fractura de la pila tras unas pocas horas de operación. Una posible solución a este problema es trabajar a menor temperatura y con un mayor grado de humedad, variando la relación combustible/vapor de agua que llega al ánodo. Por otra parte, estos cermetes son muy sensibles al envenenamiento por azufre, lo que obliga a trabajar con combustibles de alta pureza encareciendo todo el proceso. Finalmente, hay que añadir que estos cermetes tienden a sufrir problemas de sinterización de las partículas de Ni, efecto que es más grave cuando mayores son las temperaturas de trabajo y mayor es el tiempo de operación. A estos inconvenientes, hay que añadir que el Ni se genera a partir de NiO, que es tóxico y potencialmente cancerígeno, por lo que habría que evitar su uso.

Cátodo

En el cátodo ocurre la reducción del oxígeno, proceso que consta de varias etapas que ocurren en el seno del material y en su superficie, y que depende fundamentalmente de la presión parcial del oxígeno, temperatura y características del electrodo. Asimismo, las características del electrolito, sobre el que se deposita el electrodo, también pueden afectar a este proceso. El uso de conductores iónicos en el cátodo, al igual que en el ánodo, ayuda a mejorar las áreas de reacción disminuyendo las pérdidas por polarización.

Los requisitos son similares a los del ánodo:

- **Conductividad.** Los materiales candidatos deben presentar una elevada conductividad electrónica e iónica para facilitar la llegada de electrones a los sitios de reacción donde se reduce el O₂ y permitir el flujo de los iones O²⁻ hacia la interfaz cátodo/electrolito.
- **Actividad Catalítica.** Los materiales candidatos deben poseer actividad catalítica para promover la reducción del oxígeno molecular y generar los iones óxido.
- **Porosidad.** El cátodo debe ser poroso con el fin de permitir la llegada de flujo del oxidante a los sitios activos. Al igual que sucede con el ánodo, existe un rango de porosidad en el que se debe trabajar. Fuera de estos límites, el dispositivo pierde eficiencia.

Las altas temperaturas de trabajo de las pilas SOFC (600– 1000°C) hacen que los candidatos a operar como cátodos sean compuestos con conductividad electrónica o mixta. Los metales nobles como Pt o Pd, aunque presentan propiedades adecuadas para ser utilizados como cátodos, tienen un coste demasiado elevado para fines prácticos. En la actualidad, los materiales de cátodo más empleados son las manganitas de lantano y estroncio (LSM), generalmente La_{1-x}Sr_xMnO_{3-δ} (x=0.2-0.5) con altos valores de conductividad electrónica tipo-*p* del orden de 200 S·cm⁻¹ a 1000°C. Los elevados coeficientes de difusión de ion óxido en este material, hacen que presente buenas prestaciones en pilas de combustible operando entre 800 y 1000 °C. Sin embargo, existen algunos inconvenientes derivados de su uso. El LSM presenta una resistencia de polarización elevada a baja temperatura, además de cierta incompatibilidad

química con el electrolito estándar (YSZ), dando lugar a la formación de fases aislantes como $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, que producen una caída del rendimiento tras largos periodos de operación.

Anexo B. Instrumentación para la fabricación y caracterización de las pilas de combustible

B1. Microscopía electrónica de barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido es un equipo que permite la observación y estudio de muestras sólidas y conductoras. Para ello utiliza un haz de electrones en lugar de luz que ilumina la muestra y que con diferentes detectores, principalmente tres, se recogen para formar la imagen.



Figura 22. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Carl Zeiss MERLIN. Servicio de microscopía de la Universidad de Zaragoza.

Los detectores que recogen la energía de los electrones y la transforman en imágenes y datos son:

- **Detector de electrones secundarios** (SEI: Secondary Electron Image): se utiliza para obtener imágenes de alta resolución.
- **Detector de electrones retrodispersados** (BEI: Backscattered Electron Image): permite obtener imágenes de composición y topografía de la superficie.
- **Detector de energía dispersiva** (EDS: Energy Dispersive Spectrometer): captura los rayos X generados por la muestra, lo que permite obtener mediante un software la composición elemental de la muestra.

En el caso de que la muestra no sea conductora, esta es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras. A esta técnica se le denomina pulverización catódica o *sputtering*.

Para el análisis de las muestras del presente proyecto se ha utilizado el Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Carl Zeiss MERLIN™ del Servicio de Microscopía Electrónica de Materiales de la Universidad de Zaragoza. Para poder llevar a cabo dichas mediciones, se ha recurrido a la técnica de pulverización catódica, depositando una capa micrométrica de oro sobre las muestras debido a que las muestras no son conductoras.

B2. Reología

La reología es la parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación en los materiales que son capaces de fluir siendo por tanto una parte de la

mecánica de medios continuos. Las propiedades mecánicas estudiadas por la reología se pueden medir mediante reómetros, aparatos que permiten someter al fluido a diferentes tipos de deformaciones controladas y medir los esfuerzos o viceversa. El reómetro, por tanto, nos va a permitir medir la forma en que fluye un líquido, mezcla o suspensión bajo la acción de fuerzas externas. Se emplea para fluidos que no pueden definirse con un único valor de viscosidad y por tanto requieren más parámetros que los que puede proporcionar un viscosímetro. Estos tipos de fluido se pueden caracterizar con un modelo matemático según las medidas del reómetro. Algunos tipos son:

Fluidos newtonianos	$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma}$
Plástico de Bingham	$\tau = \tau_0 + \mu \cdot \dot{\gamma}$
Ostwald-de-Waele	$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n$

En la medida, el reómetro proporciona un momento (M) que establece un giro relativo entre dos cilindros concéntricos, el cual produce un esfuerzo de cizalla (τ) sobre el fluido contenido en el plato portamuestras. El líquido se deforma un ángulo γ :

$$F = \frac{M}{R_{int}} \Rightarrow \tau = \frac{F}{A} \Rightarrow \gamma$$

Por simetría cilíndrica la deformación solamente depende de la coordenada r , con lo que la velocidad de deformación y el gradiente de velocidades, creado entre las placas concéntricas, es equivalente:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{du(r)}{dr}$$

Cuando el esfuerzo de cizalla es linealmente dependiente del gradiente de velocidad se dice que el fluido es newtoniano (sólo depende de la temperatura). La constante de proporcionalidad es el coeficiente de viscosidad μ , que indica la resistencia al flujo debido a las fricciones internas entre las moléculas del líquido:

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma}$$

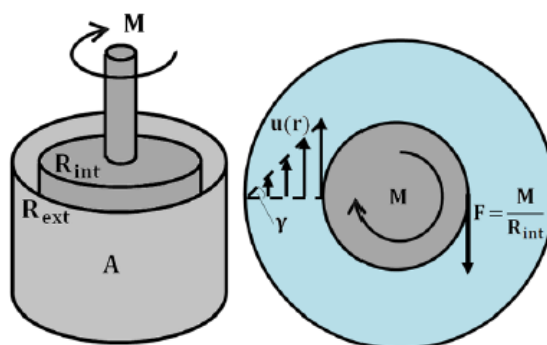


Figura 23. Deformación de un líquido sometido a un esfuerzo cortante en el reómetro.

El reómetro utilizado en los ensayos de reología para determinar las propiedades de las pastas elaboradas en el proyecto es el HaakeRheostressMars II, ThermoScientific (figura 24).

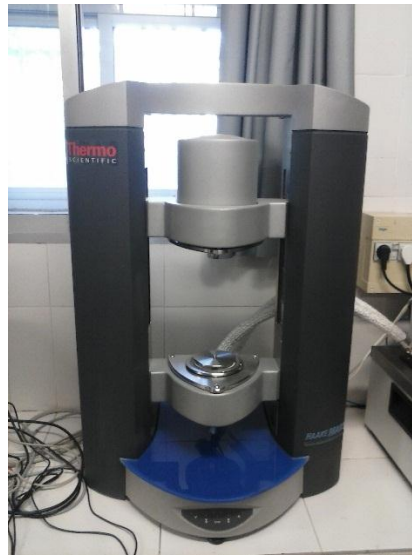
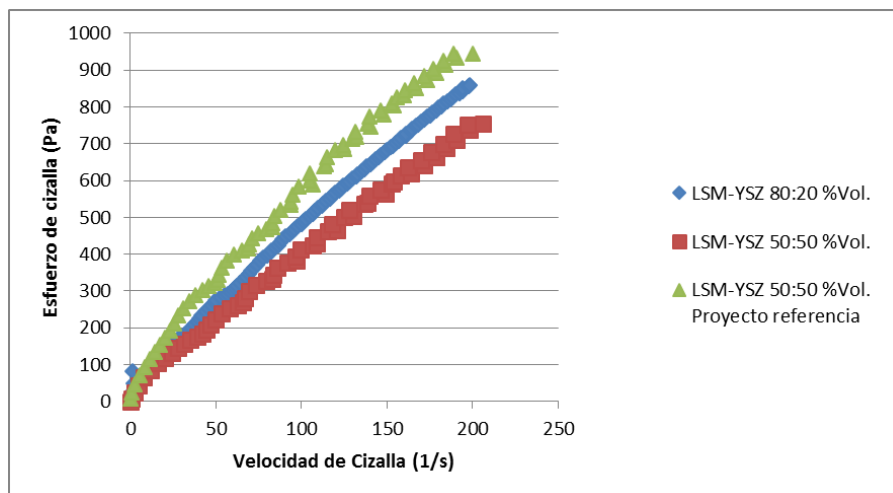


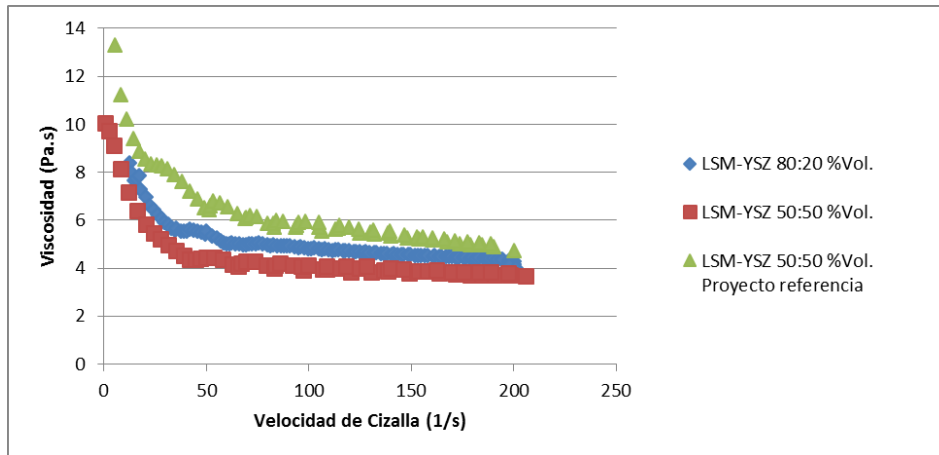
Figura 24. Reómetro HaakeRheostressMars II, ThermoScientific.

Para asegurar que las pastas cerámicas fabricadas para la elaboración del presente proyecto presentan las mismas propiedades reológicas que las que se llevaron a cabo en proyectos anteriores²⁰ se compararon los resultados. A este efecto, a continuación se muestran los resultados obtenidos.



Gráfica 7. Comparativa entre los resultados obtenidos en proyectos anteriores y los resultados obtenidos en las pastas fabricadas. Esfuerzo de cizalla (Pa)-Velocidad de Cizalla (1/s).

²⁰ D. Embid Perisé, "Fabricación y caracterización de celdas para una pila SOFC soportada en electrolito mediante la técnica de screen-printing", Proyecto Fin de Máster, EINA, 2013.



Gráfica 8. Comparativa entre los resultados obtenidos en proyectos anteriores y los resultados obtenidos en las pastas fabricadas. Viscosidad (Pa·s)-Velocidad de Cizalla (1/s).

B3. Láser de corte Nd:YVO4

En este tipo de láser los iones de neodimio son el elemento activo propiamente dicho, mientras que el ortovanadato de itrio es el anfitrión. Posee dos líneas fuertes de emisión a 1.064 μm y 1.342 μm , ambas muy útiles para procesos de conversión de frecuencias. Cuenta con un coeficiente de absorción más de 4 veces mayor al del cristal Nd:YAG a 808 nm, una longitud de onda de emisión común en los diodos láser comerciales. Además, tiene un ancho de banda de absorción mayor que el Nd:YAG, lo que lo hace menos sensible al valor exacto de la longitud de onda de emisión del diodo de bombeo, la cual puede variar por diversos motivos, por ejemplo debido a un cambio de temperatura del diodo de bombeo. El Nd:YVO4 se comporta como un sistema de cuatro niveles casi ideal, eso es, que la población del nivel inferior hacia donde ocurre la transición láser es despreciable.

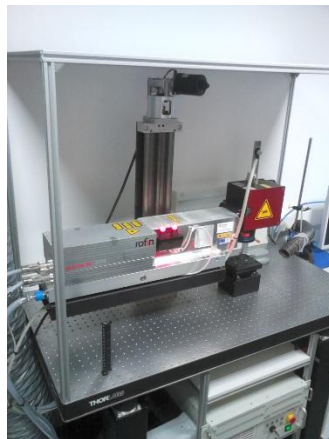


Figura 25. Láser de Nd:YVO4 empleado para el corte de los electrolitos.

A veces es importante que el láser emita pulsos de duración corta pero de alta potencia en vez de radiación continua como es nuestro caso, ya que lo que pretendemos es arrancar poco a poco partes del sustrato hasta cortarlo. Para ello se utiliza la técnica de “conmutación de Q”, o mejor conocido en inglés como “Q-switching”. Esta técnica básicamente consiste en introducir pérdidas a la cavidad láser de tal manera que no pueda oscilar, por lo que la energía suministrada por la fuente de bombeo es almacenada en el medio como una inversión de población entre los

niveles de la emisión láser. Luego, cuando se ha almacenado ya una gran cantidad de energía, de alguna manera las pérdidas de la cavidad son removidas repentinamente, ocasionando la generación de un pulso de radiación láser.

B4. Perfilómetro

El principio de funcionamiento de este dispositivo es relativamente sencillo. Está compuesto por una punta fina de diamante, con un radio en el rango de 0,5-2 μm , la cual presiona sobre la superficie a medir con una presión del orden de 500 Kp/cm² y se mueve sobre la superficie que se desea analizar. El movimiento vertical de la punta, que es una consecuencia de las irregularidades de la superficie, es convertido en una señal eléctrica que es medida y almacenada. De esta manera se pueden obtener perfiles de la superficie en cuestión. Entre las desventajas hay que citar el relativo daño que la punta, debido a la presión ejercida, ocasiona sobre la superficie. Con este tipo de aparatos se pueden analizar distancias de hasta 200 mm y tomar hasta 30000 datos en un barrido con una velocidad de muestreo de 50 Hz-1 kHz.

Estas mediciones se han realizado con el perfilómetro de la marca Dektak 3ST (figura 26)²¹.



Figura 26. Perfilómetro Dektak 3ST usado para la realización de las medidas de espesores de electrodos.

Para analizar el espesor de las capas depositadas sobre las muestras, se ha dejado una esquina sin recubrir para después tomar este valor de referencia.

B5. ProboStat

El ProboStat[™] ²² es una celda para la realización de mediciones de las propiedades eléctricas, los parámetros de transporte, la cinética de los materiales, y análisis de interfaces sólido / gas y electrodos bajo atmósferas controladas a altas temperaturas de hasta 1600 °C.

Los ensayos que se realizan sobre la muestra se basan en corriente alterna. El dispositivo está compuesto por un tubo de soporte de 50 cm de largo de alúmina y de un tubo exterior cerrado de alúmina o de sílice. La muestra puede ponerse en contacto con 2, 3 o 4 electrodos

²¹

www.specequipment.com/index.php/semiconductor_equipment/Veeco_Dektak_3ST_Surface_Profiler, accedido 20 Octubre de 2014.

²² <http://www.norecs.com/index.php?page=ProboStat>, accedido 20 Octubre de 2014.

de platino por ejemplo. Un conjunto de barras de alúmina con muelles sostiene la muestra y los electrodos en su lugar. Las conexiones eléctricas se realizan a través de cables coaxiales adecuados para las conexiones del espectrómetro de impedancias estándar y cables de compensación del termopar estándar. Los gases pueden ser alimentados en los modos de cámara única o doble directamente sobre o desde los electrodos.

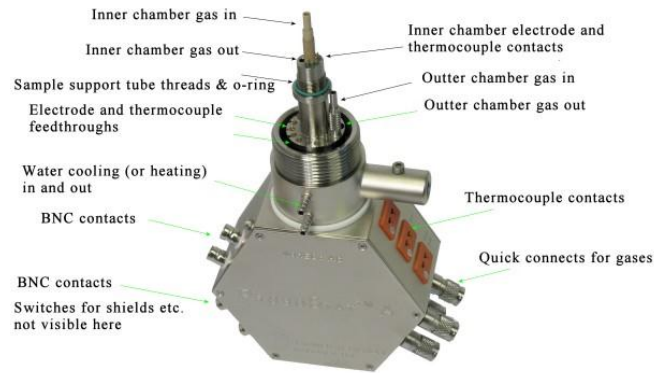


Figura 27. Unidad de control y conexiones del dispositivo Probatat.

Anexo C. Técnicas utilizadas en la fabricación de las pilas de combustible.

C1. Técnica de serigrafía o screen-printing

La serigrafía es una técnica de impresión que utiliza una malla de tejido a través de la cual se hace pasar la tinta y así conseguir la imagen deseada. Las formas de la plantilla pasa áreas abiertas de malla que permiten la transferencia de tinta como una imagen. Una cuchilla o escobilla de goma se mueve a través de la plantilla de la malla forzando a la tinta a pasar a través de las aberturas de la malla para así impregnar el sustrato durante la carrera de la escobilla de goma. Básicamente, es el proceso de usar una plantilla basada en una malla para aplicar la tinta sobre un sustrato, ya sea camisetas, carteles, adhesivos, vinilo, madera u otro material.

Generalmente se asimila la serigrafía con el diseño de prendas de vestir sin embargo, esta técnica se utiliza en otros muchos artículos como por ejemplo calcomanías, relojería y muchos otros productos. La técnica de screen-printing incluso ha sido adaptada para usos más avanzados, como la fabricación de los conductores y resistencias en los circuitos multicapa usando capas cerámicas finas como sustrato.

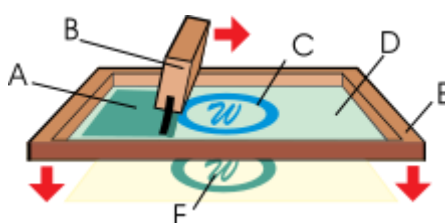


Figura 28. Esquema de la técnica de screen-printing. A. Tinta. B. Escobilla. C. Imagen. D. Foto-emulsión. E. Pantalla. F. imagen impresa.

C2. Técnica de recubriendo por inmersión o dip-coating

En un proceso de recubrimiento por inmersión, un sustrato se sumerge en una solución líquida y luego se retira a una velocidad controlada. El espesor del recubrimiento aumenta generalmente con la velocidad de extracción, es decir, una velocidad de extracción rápida impide que la capa de fluido pueda desplazarse hacia abajo. Por lo tanto, se puede determinar que el espesor se ve afectado principalmente por la viscosidad y la densidad del fluido así como de la tensión superficial.

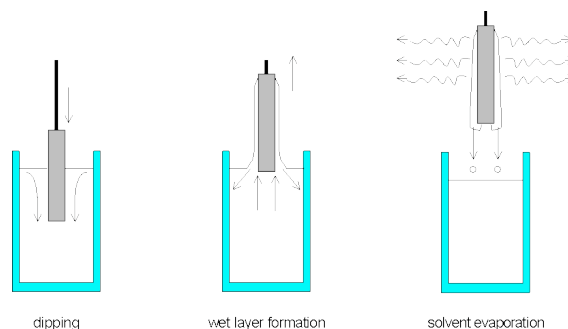


Figura 29. Proceso de recubrimiento por inmersión.

Para tener en cuenta todos los efectos mencionados anteriormente, se ha utilizado un servo electromecánico que, con ayuda de un motor con regulador de velocidad, hace descender y ascender las placas en la vertical permitiendo que estas se introduzcan y se extraigan de la pasta respectivamente. Se requiere un control de la viscosidad, carga de sólidos y velocidad de inmersión de la muestra en la pasta para garantizar un espesor del recubrimiento correcto. Para evitar aglomeraciones y decantaciones en la suspensión es necesaria una agitación vigorosa antes de cada inmersión, pudiendo hacer uso si fuera necesario de sonda de ultrasonidos.



Figura 30. Servo electromecánico empleado para la aplicación de las pastas cerámicas sobre las pilas de combustible.

Anexo D. Técnica de infiltración

El proceso de infiltración implica la precipitación de una sal de metal dentro de una disolución en un electrodo con estructura porosa y posteriormente una descomposición mediante calcinación para formar los óxidos. Idealmente, el material catalizador infiltrado debe formar una delgada capa o red dispersa de partículas homogéneamente distribuida en la superficie del grano con el fin de mejorar tanto la propiedad catalítica superficial como la conductividad electrónica/iónica. Además, el recubrimiento interno no debe impedir el transporte de gas dentro de los poros del electrodo. Para el desarrollo de este proyecto se trabaja con nitratos de cobalto, manganeso, cerio y praseodimio.

D1. Elaboración de las disoluciones a infiltrar

En primer lugar, y tras analizar estudios previos sobre infiltraciones²³, se llega a la conclusión que lo mejor es infiltrar cargas metálicas de 1-2% respecto al peso del electrodo. Por lo tanto, se decide fabricar disoluciones de 0,5 M con agua.

En las primeras pruebas de infiltración con la disolución formada por nitrato de cobalto 0,5 M y agua se pudo observar cómo resultaba complicado distribuir homogéneamente la gota de 10 µL sobre la superficie de la pila de combustible. Este fenómeno es provocado por la gran tensión superficial que se produce entre la disolución a infiltrar y la superficie de los electrodos²⁴. Por ello se decide incorporar etanol a la disolución de tal manera que se reduzca la tensión superficial. Tras varias pruebas se decide realizar las disoluciones con una relación uno a uno en peso de etanol y agua. Posteriormente, se determinó que la disolución debía tener una concentración de 0,25M para no saturar los electrodos.

Una vez superados los problemas asociados a la tensión superficial y de concentración, se procede a la infiltración de las muestras con 10 µL de disolución con la ayuda de una micropipeta.

A continuación se describen los cálculos para la fabricación de las disoluciones utilizadas:

Nitrato de Cobalto Hexahidratado

10 ml de disolución 0,5 Molar de nitrato de cobalto hexahidratado en agua

Peso molecular $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 291,03 \text{ g/mol}$

Como la molaridad es: $M = \frac{\text{número de moles de soluto}}{\text{volumen de disolución (L)}}$

Número de moles de soluto = $0,5 \text{ M} * 0,01 \text{ L} = \mathbf{0,005 \text{ moles}}$

²³ Dong Ding, Xiayi Li, Samson Yuxiu Lai, Kirk Gerdes y Meilin Liu, "Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration", *Energy environ, sci.*, 2014, 7, p. 552-575.

²⁴ Xiaoyuan Lou, Ze Liu, Shizhong Wang, Yonghao Xiu, C.P. Wong, Meilin Liu, "Controlling the morphology and uniformity of a catalyst-infiltrated cathode for solid oxide fuel cells by tuning wetting property", *Journal of Power Sources* 195 (2010), p. 419-424.

Teniendo en cuenta el número de moles de soluto y el peso molecular del nitrato de cobalto hexahidratado se deduce que hay que introducir 1,4552 gramos de $\text{Co}(\text{NO}_3)_6\text{H}_2\text{O}$ (realmente debemos introducir **1,4849 gramos de nitrato de cobalto** ya que el nitrato tiene una pureza del 98%).

Hay que tener en cuenta que al introducir el nitrato de cobalto hexahidratado incorporamos una pequeña cantidad de agua que debe ser descontada del agua de disolución total. Por lo tanto, debemos introducir **9,01 gramos de agua**.

10 ml de disolución 0,25 Molar de nitrato de cobalto hexahidratado en agua y etanol (1-1 en peso)

Peso molecular $\text{Co}(\text{NO}_3)_2\cdot 6\text{H}_2\text{O} = 291,03 \text{ g/mol}$

Como se pretende que la disolución tenga una molaridad de 0,25, el número de moles de soluto a introducir es de **0,0025 moles**.

Teniendo en cuenta el número de moles de soluto y el peso molecular del nitrato de cobalto hexahidratado se deduce que hay que introducir 0,7276 gramos de $\text{Co}(\text{NO}_3)_6\text{H}_2\text{O}$ (realmente debemos introducir **0,7424 gramos de nitrato de cobalto** ya que el nitrato tiene una pureza del 98%)

Hay que tener en cuenta que al introducir el nitrato de cobalto hexahidratado incorporamos una pequeña cantidad de agua que debe ser descontada del agua de disolución total. Por lo tanto, debemos introducir **4,51 gramos de agua y 5 gramos de etanol**.

Nitrato de Manganeso Tetrahidradado

10 ml de disolución 0,25 Molar de nitrato de manganeso tetrahidradado en agua y etanol (1-1 en peso)

Peso molecular $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O} = 238,95 \text{ g/mol}$

Se introduce el mismo número de moles de soluto = $0,25 \text{ M} * 0,01 \text{ L} = \mathbf{0,0025 \text{ moles}}$. Con esto lo que se pretende es conservar la molaridad de las disoluciones y así mantener la cantidad de nitrato a introducir en cada caso. Posteriormente se calculará la cantidad real de metales que se infiltran en cada caso.

Teniendo en cuenta el número de moles de soluto y el peso molecular del nitrato de manganeso tetrahidradado se deduce que hay que introducir 0,5974 gramos de $\text{Mn}(\text{NO}_3)_2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (realmente debemos introducir **0,6095 gramos de nitrato de manganeso** ya que el nitrato tiene una pureza del 98%)

En este caso se deben incorporar **4,67 gramos de agua y 5 gramos de etanol**.

Nitrato de Praseodimio Hexahidratado

10 ml de disolución 0,25 Molar de nitrato de praseodimio hexahidratado en agua y etanol (1-1 en peso)

Peso molecular $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3\cdot 6\text{H}_2\text{O} = 435,01 \text{ g/mol}$

Se introduce el mismo número de moles de soluto = $0,25 \text{ M} * 0,01 \text{ L} = \mathbf{0,0025 \text{ moles}}$.

Teniendo en cuenta el número de moles de soluto y el peso molecular del nitrato de praseodimio hexahidratado se deduce que hay que introducir 1,0875 gramos de $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (realmente debemos introducir **1,0885 gramos de nitrato de praseodimio** ya que el nitrato tiene una pureza del 99,9%)

En este caso se deben incorporar **4,51 gramos de agua y 5 gramos de etanol**.

Nitrato de Cerio Hidratado

Para los cálculos se va a considerar que se trata de nitrato de cerio hexahidratado.

10 ml de disolución 0,25 Molar de nitrato de cerio hexahidratado en agua y etanol (1-1 en peso)

Peso molecular $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} = 434,12 \text{ g/mol}$

Se introduce el mismo número de moles de soluto = $0,25 \text{ M} * 0,01 \text{ L} = \mathbf{0,0025 \text{ moles}}$.

Teniendo en cuenta el número de moles de soluto y el peso molecular del nitrato de cerio hexahidratado se deduce que hay que introducir 1,0853 gramos de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (realmente debemos introducir **1,0907 gramos de nitrato de cerio** ya que el nitrato tiene una pureza del 99,5%)

En este caso se deben incorporar **4,51 gramos de agua y 5 gramos de etanol**.

Hay que tener en cuenta que no todos los nitratos tienen el mismo precio, y que este hecho puede provocar que el uso de alguno de ellos quede restringido. Los precios de cada uno de los nitratos han sido obtenidos de la web del fabricante SIGMA-ALDRICH (los precios han sido unificados a la misma unidad, €/gramo):

- Precio del nitrato de cobalto hexahidratado = **0,46 €/gramo**.
- Precio del nitrato de manganeso hidratado = **0,12 €/gramo**.
- Precio del nitrato de cerio hexahidratado = **0,32 €/gramo**.
- Precio del nitrato del praseodimio hexahidratado = **1,5 € gramo**.

Anexo E. Descripción de las muestras

En este anexo se describen brevemente todos los pasos que se han seguido en cada una de las muestras para su fabricación. Así mismo se incluyen las imágenes tomadas en el microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM).

En la siguiente tabla se resumen las muestras que pudieron ser analizadas posteriormente mediante la espectroscopia de impedancias:

Muestra	Método de deposición de electrodo	Catión	Carga molar (μ moles)
1	Screen-Printing	Cobalto	5 y 15
3	Screen-Printing	Cobalto	10
5	Screen-Printing	-	-
6	Screen-Printing	Cobalto	10
7	Screen-Printing	Cobalto	5
8	Screen-Printing	Cobalto	2,5
11	Dip-Coating	Cobalto	2,5
12	Dip-Coating	-	-
14	Dip-Coating	Cerio	2,5
16	Dip-Coating	Manganeso	2,5
17	Dip-Coating	Praseodimio	2,5

Tabla 7. Descripción de las muestras analizadas mediante la espectroscopia de impedancias.

Muestra 1

Screen-Printing

- 1 capa 50-50 % vol. (LSM-YSZ) + Sinterizado
- 1 capa 50-50 % vol. (LSM-YSZ) + Sinterizado
- 2 capas 80-20 % vol. (LSM-YSZ) + Sinterizado

Infiltraciones

- 1 infiltración de la disolución con nitrato de cobalto 0,5 M por una cara (mezcla con agua)
- 3 infiltraciones de la disolución con nitrato de cobalto 0,5 M por la otra cara (mezcla con agua)

Nota: Se observa alta tensión superficial en la muestra por lo que posteriormente se utilizará una mezcla de etanol y agua para reducir dicha tensión y así permitir una mejor distribución de la disolución con nitrato de cobalto.

Horno

- El sinterizado se realiza en horno a 1150°C durante 2 horas (2°C/min subida y 3°C/min bajada)
- La calcinación se realiza a 750°C durante 30 min (2°C/min subida y 5°C/min bajada)

FESEM

Para analizar la muestra en el SEM se preparó la muestra embutida en resina y posteriormente pulida.

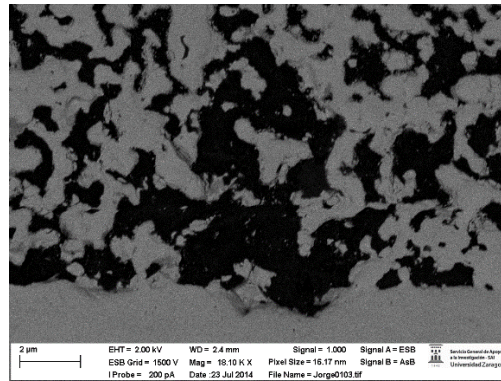


Figura 31. Interfase electrolito-electrodo de la muestra 1.

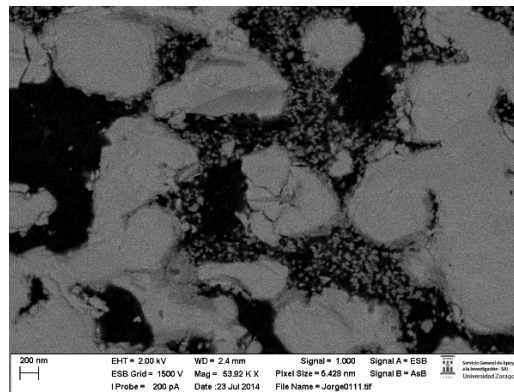


Figura 32. Imagen cercana a la superficie de la muestra 1. Gran cantidad de partículas de CoO.

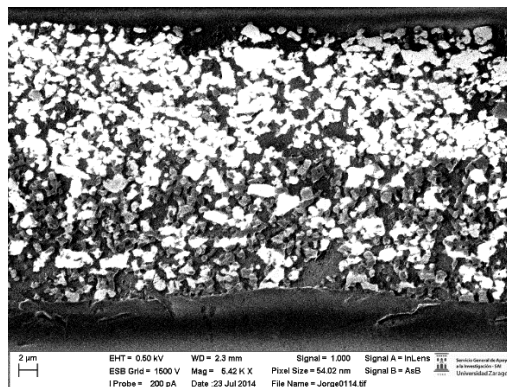


Figura 33. Muestra 1 analizada por electrones retrodispersados. Las zonas blancas corresponden al LSM.

Nota: En futuros análisis en el SEM se analizarán las muestras en fractura ya que así nos aseguraremos donde se localizan y como se distribuyen las partículas de óxido de cobalto.

Muestra 2

Se ha desechado esta muestra ya que durante el proceso de aplicación del screen-printing no se produjo buen vacío y la muestra quedó dañada.

Muestra 3

Screen-Printing

- 2 capas 50-50 % vol. (LSM-YSZ)
- 2 capas 80-20 % vol. (LSM-YSZ)
- Co-sinterizado

Infiltraciones

- Doble infiltración por ambos lados de la disolución con nitrato de cobalto 0.5 M (mezcla con agua y etanol)

Horno

- El sinterizado se realiza en horno a 1150°C durante 2 horas (2°C/min subida y 3°C/min bajada)
- La calcinación se realiza a 750°C durante 30 min (2°C/min subida y 5°C/min bajada)
- Recubrimiento con pintura de platino (en 2 ocasiones ya que la pintura de platino no quedó bien distribuida en la pila) y sinterizado a 900°C (3°C/min subida y 6°C/min bajada)

FESEM

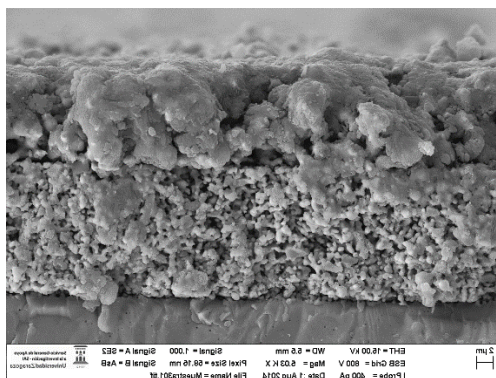


Figura 34. Imagen electrodo superior de la muestra 3.

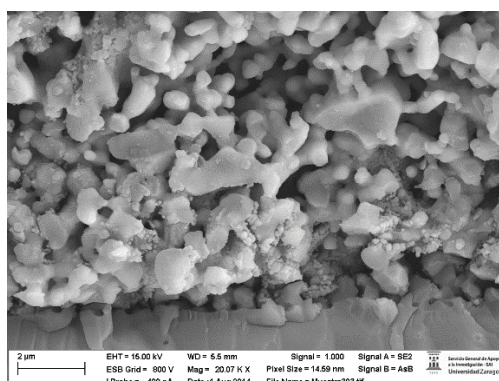


Figura 35. Detalle interfase electrolito-electrodo de la muestra 3.

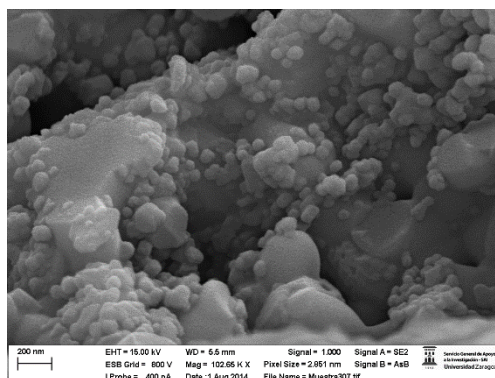


Figura 36. Detalle partículas de óxido de cobalto de la muestra 3.

Nota: Se observa cómo ha habido una muy buena infiltración ya que han llegado gran cantidad de partículas de óxido de cobalto hasta la interfase. Sin embargo, se puede apreciar cómo ha habido difusión del platino en los electrodos de la pila. Por lo tanto no usaremos los resultados electroquímicos obtenidos de esta muestra.

Muestra 4

Screen-Printing

- 2 capas 50-50 % vol. (LSM-YSZ)
- 2 capas 80-20 % vol. (LSM-YSZ)
- Co-sinterizado

Infiltraciones

- No se realiza ninguna infiltración ya que se va a tomar esta muestra de referencia.

Horno

- El sinterizado se realiza en horno a 1150°C durante 2 horas (2°C/min subida y 3°C/min bajada)
- Recubrimiento con pintura de platino (en 2 ocasiones ya que la pintura de platino no quedó bien distribuida en la pila) y sinterizado a 900°C (3°C/min subida y 6°C/min bajada)

FESEM

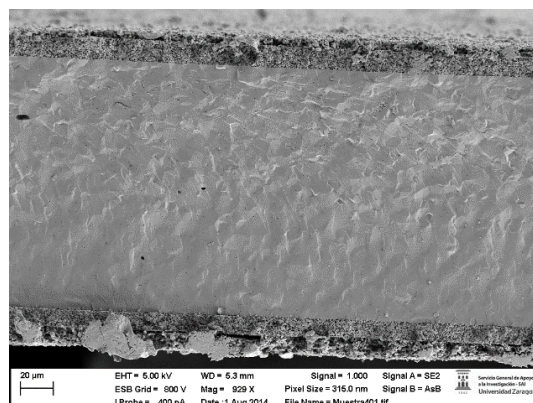


Figura 37. Vista general de la muestra 4.

Nota: Se observan diferencias de espesor en los electrodos. Este error posiblemente sea el que ocasiona que no haya estabilidad en las medidas tomadas mediante la espectroscopia de impedancias. No se tomará como referencia esta muestra ya que no se consiguieron buenos resultados en la EIS.

Muestra 5

Screen-Printing

- 2 capas 50-50 % vol. (LSM-YSZ) + sinterizado
- 2 capas 80-20 % vol. (LSM-YSZ) + sinterizado

Infiltraciones

- No se realiza ninguna infiltración ya que se va a tomar esta muestra de referencia.

Horno

- El sinterizado se realiza en horno a 1150°C durante 2 horas (2°C/min subida y 3°C/min bajada)
- Recubrimiento con pintura de platino y sinterizado a 900°C (3°C/min subida y 6°C/min bajada)

FESEM

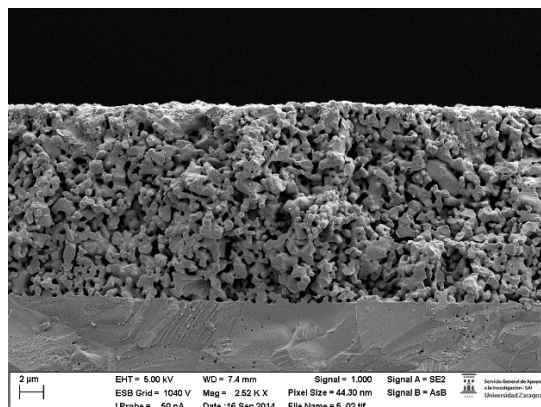


Figura 38. Detalle del electrodo superior de la muestra 5

Nota: Se ha tomado esta muestra como referencia para los datos de la espectroscopia de impedancias.

Muestra 6

Screen-Printing

- 2 capas 50-50 % vol. (LSM-YSZ) + sinterizado
- 2 capas 80-20 % vol. (LSM-YSZ) + sinterizado

Infiltraciones

- Doble infiltración de la disolución con nitrato de cobalto 0.5M (mezcla con agua y etanol)

Horno

- El sinterizado se realiza en horno a 1150°C durante 2 horas (2°C/min subida y 3°C/min bajada)

- La calcinación se realiza a 750°C durante 30 min (2°C/min subida y 5°C/min bajada)
- Recubrimiento con pintura de platino y sinterizado a 900°C (3°C/min subida y 6°C/min bajada)

FESEM

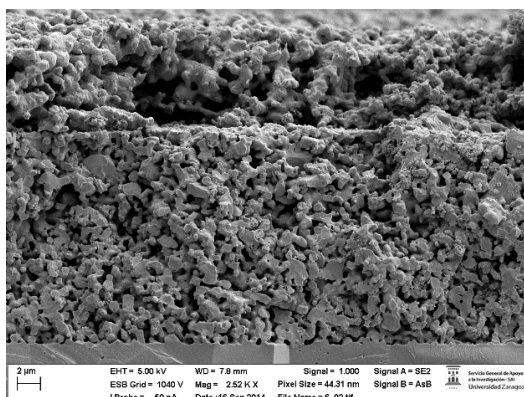


Figura 39. Detalle del electrodo superior de la muestra 6.

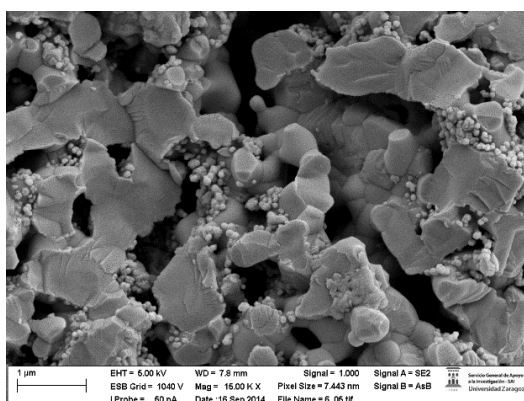


Figura 40. Detalle de la interfase de la muestra 6.

Nota: Esta muestra trata de reproducir los procedimientos y resultados obtenidos en la muestra 3.

Muestra 7

Screen-Printing

- 2 capas 50-50 % vol. (LSM-YSZ) + sinterizado
- 2 capas 80-20 % vol. (LSM-YSZ) + sinterizado

Infiltraciones

- Una infiltración de la disolución con nitrato de cobalto 0.5M (mezcla con agua y etanol)

Horno

- El sinterizado se realiza en horno a 1150°C durante 2 horas (2°C/min subida y 3°C/min bajada)
- La calcinación se realiza a 750°C durante 30 min (2°C/min subida y 3°C/min bajada)
- Recubrimiento con pintura de platino y sinterizado a 900°C (3°C/min subida y 6°C/min bajada)

FESEM

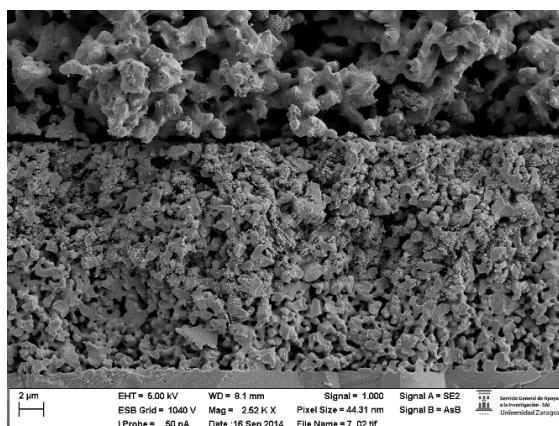


Figura 41. Detalle del electrodo superior de la muestra 7.

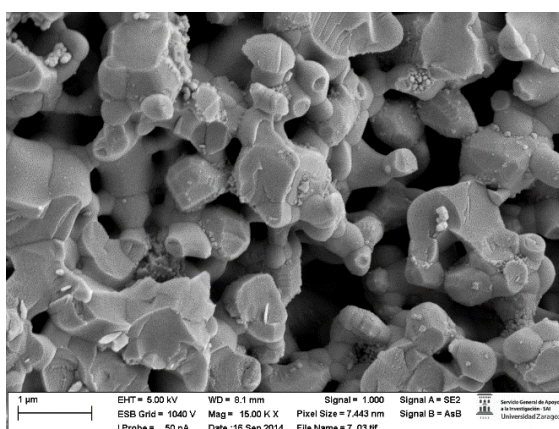


Figura 42. Detalle de la interfase de la muestra 7.

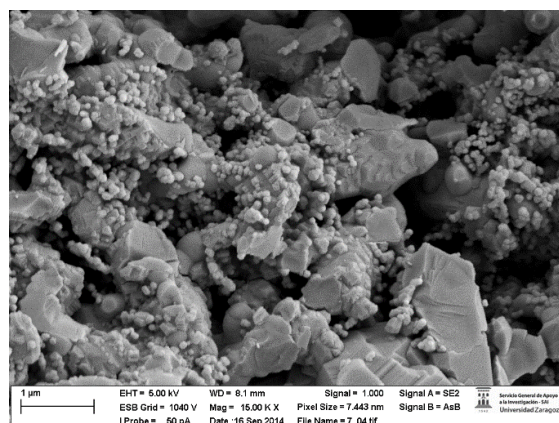


Figura 43. Detalle de la zona superior del electrodo de la muestra 7.

Nota: Se observa como en este caso la infiltración no ha alcanzado correctamente la interfase de la muestra. Este hecho probablemente sea producido porque la muestra estaba demasiado seca o por la aparición de un precipitado en la disolución. Para evitar problemas en futuras infiltraciones, se realizará una pre-infiltración de agua-etanol para mejorar la posterior infiltración con la disolución.

Muestra 8

Screen-Printing

- 2 capas 50-50 % vol. (LSM-YSZ) + sinterizado
- 2 capas 80-20 % vol. (LSM-YSZ) + sinterizado

Infiltraciones

- Una infiltración de la disolución con nitrato de cobalto 0.25M (mezcla con agua y etanol)

Horno

- El sinterizado se realiza en horno a 1150°C durante 2 horas (2°C/min subida y 3°C/min bajada)
- La calcinación se realiza a 750°C durante 30 min (2°C/min subida y 3°C/min bajada)
- Recubrimiento con pintura de platino y sinterizado a 900°C (3°C/min subida y 6°C/min bajada)

FESEM

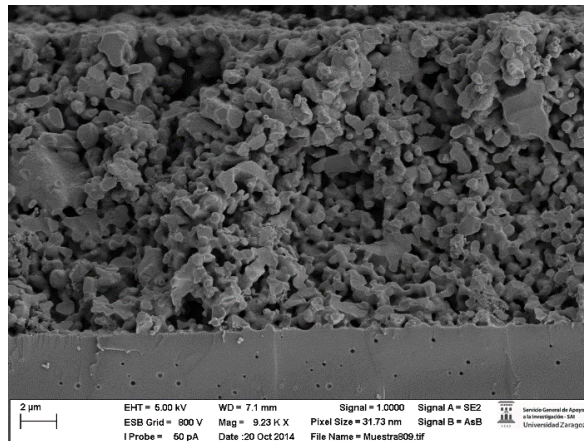


Figura 44. Detalle del electrodo superior de la muestra 8

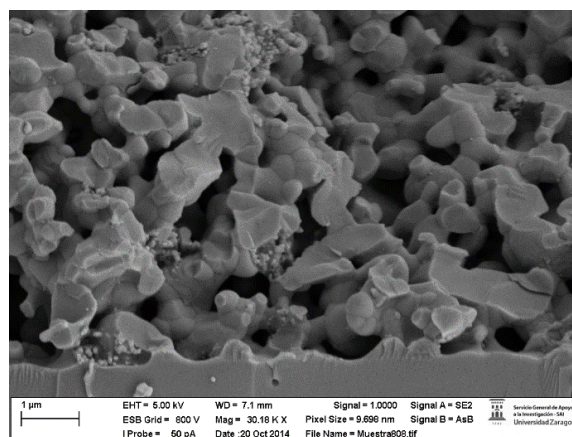


Figura 45. Detalle de la interfase de la muestra 8.

Muestra 11**Dip-coating**

- 2 capas 50-50 % vol. (LSM-YSZ)
- 2 capas 80-20 % vol. (LSM-YSZ)
- Co-sinterizado

Infiltraciones

- Una infiltración de la disolución con nitrato de cobalto 0.25M (mezcla con agua y etanol)

Horno

- El sinterizado se realiza en horno a 1150°C durante 2 horas (2°C/min subida y 3°C/min bajada)
- La calcinación se realiza a 750°C durante 30 min (2°C/min subida y 3°C/min bajada)
- Recubrimiento con pintura de platino y sinterizado a 900°C (3°C/min subida y 6°C/min bajada)

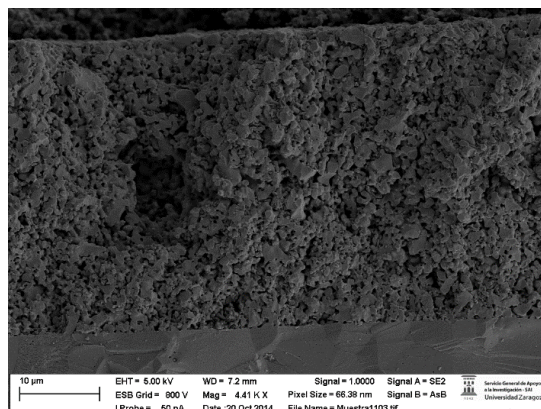
FESEM

Figura 46. Detalle del electrodo superior de la muestra 11.

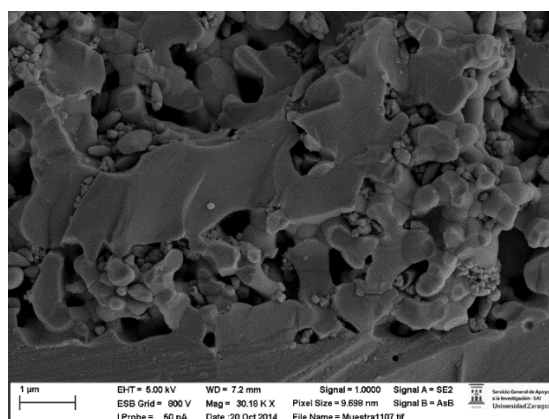


Figura 47. Detalle de la interfase de la muestra 11.

Muestra 12

Dip-coating

- 2 capas 50-50 % vol. (LSM-YSZ)
- 2 capas 80-20 % vol. (LSM-YSZ)
- Co-sinterizado

Infiltraciones

- No se realiza ninguna infiltración ya que se va a tomar esta muestra de referencia.

Horno

- El sinterizado se realiza en horno a 1150°C durante 2 horas (2°C/min subida y 3°C/min bajada)
- Recubrimiento con pintura de platino y sinterizado a 900°C (3°C/min subida y 6°C/min bajada)

FESEM

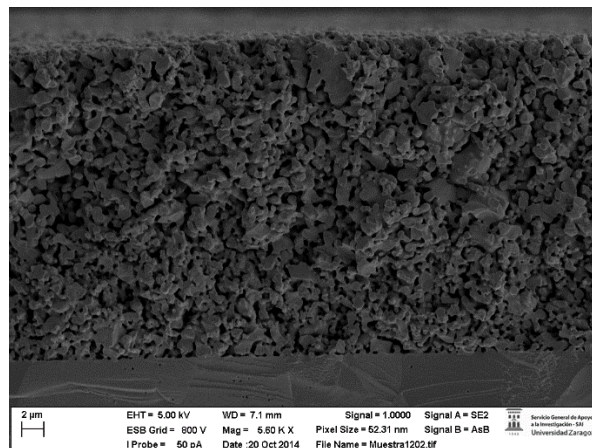


Figura 48. Detalle del electrodo superior de la muestra 12.

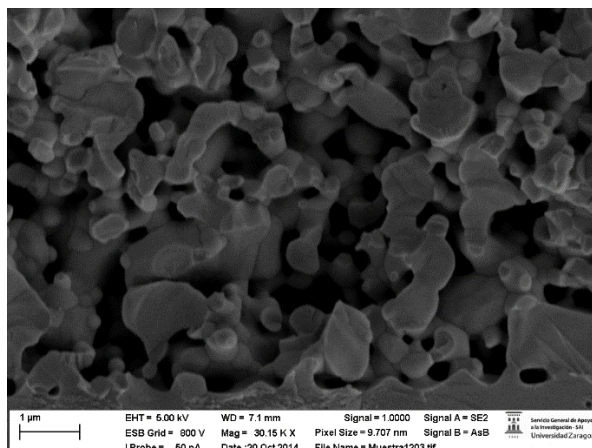


Figura 49. Detalle de la interfase de la muestra 12.

Muestra 13

Dip-coating

- 2 capas 50-50 % vol. (LSM-YSZ)
- 2 capas 80-20 % vol. (LSM-YSZ)
- Co-sinterizado

Infiltraciones

- Una infiltración de la disolución con nitrato de manganeso 0.25M (mezcla con agua y etanol)

Horno

- El sinterizado se realiza en horno a 1150°C durante 2 horas (2°C/min subida y 3°C/min bajada)
- La calcinación se realiza a 750°C durante 30 min (2°C/min subida y 3°C/min bajada)
- Recubrimiento con pintura de platino y sinterizado a 900°C (3°C/min subida y 6°C/min bajada)

Nota: Después de observar que la muestra se había fracturado durante el análisis de impedancias se decide reproducir la muestra.

Muestra 14

Dip-coating

- 2 capas 50-50 % vol. (LSM-YSZ)
- 2 capas 80-20 % vol. (LSM-YSZ)
- Co-sinterizado

Infiltraciones

- Una infiltración de la disolución con nitrato de cerio 0.25M (mezcla con agua y etanol)

Horno

- El sinterizado se realiza en horno a 1150°C durante 2 horas (2°C/min subida y 3°C/min bajada)
- La calcinación se realiza a 750°C durante 30 min (2°C/min subida y 3°C/min bajada)
- Recubrimiento con pintura de platino y sinterizado a 900°C (3°C/min subida y 6°C/min bajada)

FESEM

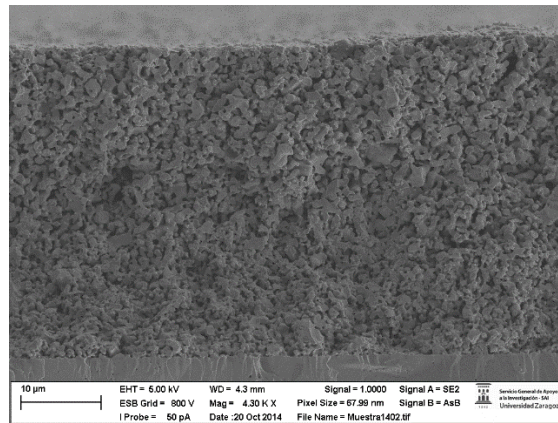


Figura 50. Detalle del electrodo superior de la muestra 14.

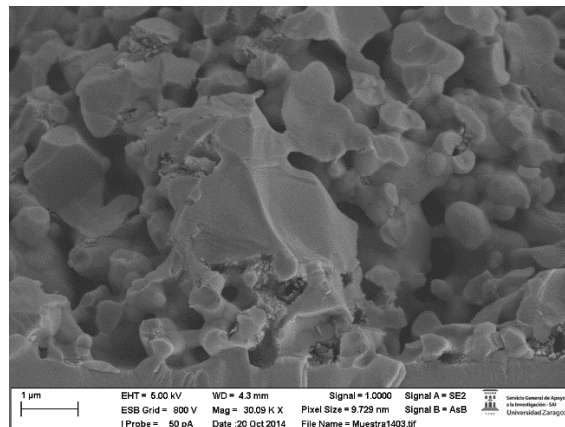


Figura 51. Detalle de la interfase de la muestra 14.

Muestra 15

Dip-coating

- 2 capas 50-50 % vol. (LSM-YSZ)
- 2 capas 80-20 % vol. (LSM-YSZ)
- Co-sinterizado

Infiltraciones

- Una infiltración de la disolución con nitrato de praseodimio 0.25M (mezcla con agua y etanol)

Horno

- El sinterizado se realiza en horno a 1150°C durante 2 horas (2°C/min subida y 3°C/min bajada)
- La calcinación se realiza a 750°C durante 30 min (2°C/min subida y 3°C/min bajada)

- Recubrimiento con pintura de platino y sinterizado a 900°C (3°C/min subida y 6°C/min bajada)

Nota: Al igual que la muestra 13, se ha producido la rotura de la muestra durante el análisis mediante la espectroscopia de impedancias, se decide reproducir la muestra de nuevo.

Muestra 16

Dip-coating

- 2 capas 50-50 % vol. (LSM-YSZ)
- 2 capas 80-20 % vol. (LSM-YSZ)
- Co-sinterizado

Infiltraciones

- Una infiltración de la disolución con nitrato de manganeso 0.25M (mezcla con agua y etanol)

Horno

- El sinterizado se realiza en horno a 1150°C durante 2 horas (2°C/min subida y 3°C/min bajada)
- La calcinación se realiza a 750°C durante 30 min (2°C/min subida y 3°C/min bajada)
- Recubrimiento con pintura de platino y sinterizado a 900°C (3°C/min subida y 6°C/min bajada)

FESEM

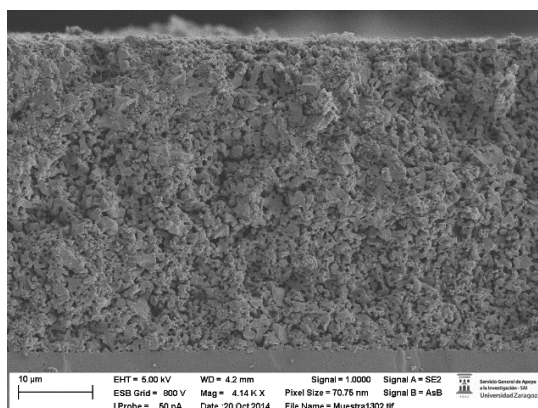


Figura 52. Detalle del electrodo superior de la muestra 16.

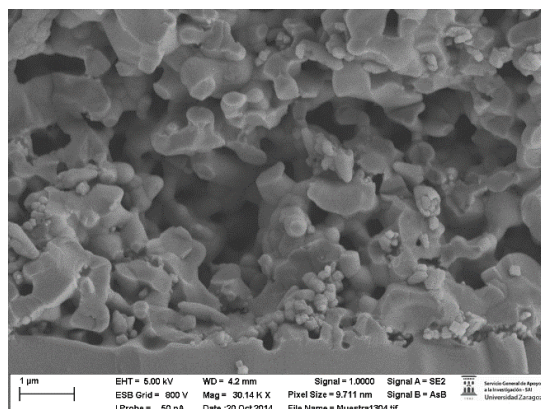


Figura 53. Detalle de la interfase de la muestra 16.

Muestra 17

Dip-coating

- 2 capas 50-50 % vol. (LSM-YSZ)
- 2 capas 80-20 % vol. (LSM-YSZ)
- Co-sinterizado

Infiltraciones

- Una infiltración de la disolución con nitrato de praseodimio 0.25M (mezcla con agua y etanol)

Horno

- El sinterizado se realiza en horno a 1150°C durante 2 horas (2°C/min subida y 3°C/min bajada)
- La calcinación se realiza a 750°C durante 30 min (2°C/min subida y 3°C/min bajada)
- Recubrimiento con pintura de platino y sinterizado a 900°C (3°C/min subida y 6°C/min bajada)

FESEM

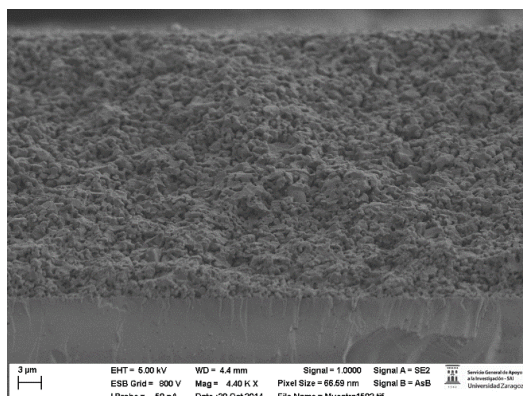


Figura 54. Detalle electrodo superior de la muestra 17.

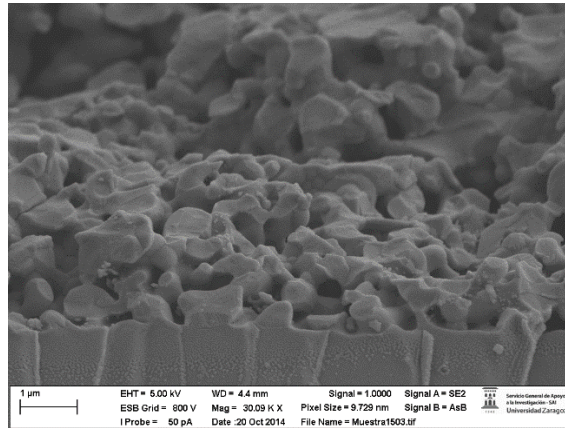


Figura 55. Detalle de la interfase de la muestra 17.

Anexo F. Caracterización de las muestras mediante la espectroscopia de impedancias

F1. Teoría sobre la espectroscopia de impedancias

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

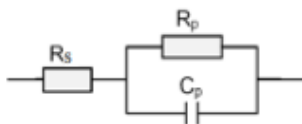


Figura 56. Circuito equivalente sencillo.

El circuito equivalente representado en la Figura 56 corresponde al más sencillo al que es posible ajustar los datos experimentales, cuando sólo se tiene en cuenta la transferencia de carga. En este caso, la función de transferencia teórica, $Z(\omega)$, se representa mediante una combinación en paralelo de una resistencia R_p y una capacitancia C_p , ambas en serie con otra resistencia R_s :

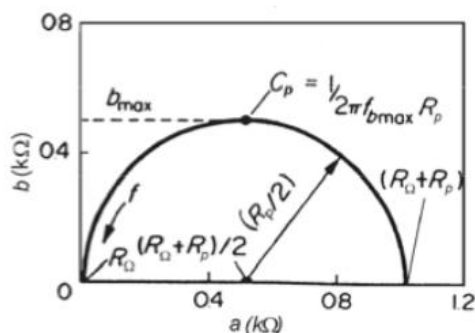
$$Z(\omega) = R_s + \frac{1}{\frac{1}{R_p} + i \cdot \omega \cdot C_p}$$

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

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

A partir de un esquema eléctrico dado es posible representar de diversas formas los parámetros obtenidos en los experimentos de EIS.

De la expresión anterior se deduce que $Z(\omega)$ tiene componente real e imaginaria, es decir, $Z(\omega) = a + b \cdot i$. Si se representa la parte imaginaria b con signo negativo en función de la parte real (a), se obtiene el gráfico de Nyquist (Gráfica 9). Es el sistema de representación más utilizado y la información que proporciona se basa en la forma que adoptan los espectros. Cada punto del diagrama de Nyquist representa el valor de impedancia a una frecuencia. Los datos a bajas frecuencias se encuentran en la parte derecha del diagrama, mientras que los datos a frecuencias altas están a la izquierda del mismo.



Gráfica 9. Diagrama de Nyquist de un circuito eléctrico simple.

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

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

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

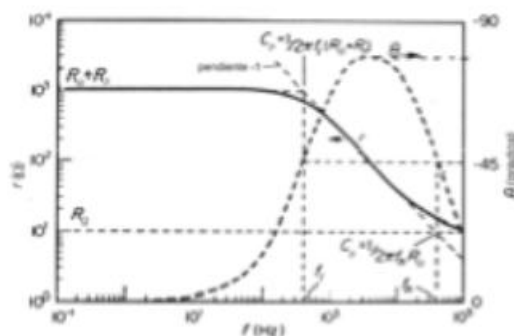
Donde Z_0 es el CPE, ω es la frecuencia angular en rad/s y n es el coeficiente de idealidad. Dependiendo de n , el CPE puede representar una resistencia ($n = 0$), una capacitancia ($n = 1$), una inductancia ($n = -1$) o una impedancia de Warburg para $n = 0,5$. La impedancia de Warburg corresponde a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

Por lo tanto, mediante el uso del concepto del CPE, se obtiene un excelente ajuste de los datos experimentales. Estos elementos, que podrían ser descritos mediante un sistema homogéneo de ecuaciones diferenciales parciales, son indicativos de la cinética electroquímica y de las limitaciones difusivas.

Recientemente, muchos autores han empleado el CPE para modelar la dispersión de frecuencia correspondiente a distintos fenómenos físicos, tales como heterogeneidad

superficial resultante de la rugosidad superficial, presencia de impurezas, dislocaciones, fractalidad, distribución de focos activos, adsorción de inhibidores o formación de capas porosas .

Los resultados también pueden ser interpretados mediante los diagramas de Bode (Gráfica 10), donde el logaritmo de la magnitud de la impedancia ($\log|Z|$) y el desfase (θ) se representan en función del logaritmo de la frecuencia ($\log f$). En estos diagramas es posible detectar las regiones que son dominadas por elementos resistivos tales como R_s (resistencia de la disolución) y R_p (resistencia de polarización), en las que se observa una pendiente de cero, y en las regiones dominadas por los elementos capacitivos, caracterizadas por una pendiente de valor -1. En el caso ideal, mediante la observación del trazo generado por el desfase y $\log f$, se determina el pico máximo de $f_{\theta_{max}}$, que es la frecuencia en la que el desfase entre los elementos resistivos y capacitivos es máximo. Ahora bien, para lograr unos buenos resultados es necesario trabajar con un rango de frecuencias muy dinámico, de un mínimo de 7 décadas, con un límite inferior sumamente bajo, de al menos 1 mHz. Esto implica la realización de ensayos de larga duración, incluso mediante manipulación matemática por transformadas rápidas de Fourier (FFT) de una superposición de frecuencias para reducir el tiempo de ensayo necesario.



Gráfica 10. Diagrama de Bode de un circuito eléctrico simple.

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

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

F2. Caracterización de las muestras electroquímicamente

Las medidas realizadas para la caracterización de las muestras fueron realizadas mediante el equipo Zahner Zennium²⁵ (Figura 57) y el tratamiento de los datos mediante el software Zview²⁶. Se analiza individualmente cada una de las muestras descritas en el Anexo C y posteriormente se realizará la comparativa entre ellas.



Figura 57. Equipo Zahner Zennium empleado para la caracterización electroquímica de las muestras.

Hay que destacar que el software Zview, anteriormente mencionado, permite trazar las curvas de permitividad real e imaginaria en el espectro de frecuencias.

En algunos casos, las celdas fabricadas con cualquiera de las dos técnicas de deposición empleadas a lo largo del proyecto, aparece un tercer semicírculo que podría ser incorporado para su análisis teórico. Sin embargo, no se analizará este sistema ya que se trata de un fenómeno que sólo aparece a altas temperaturas (900 °C) y que puede ser asociado a los fenómenos de activación de los TPB.

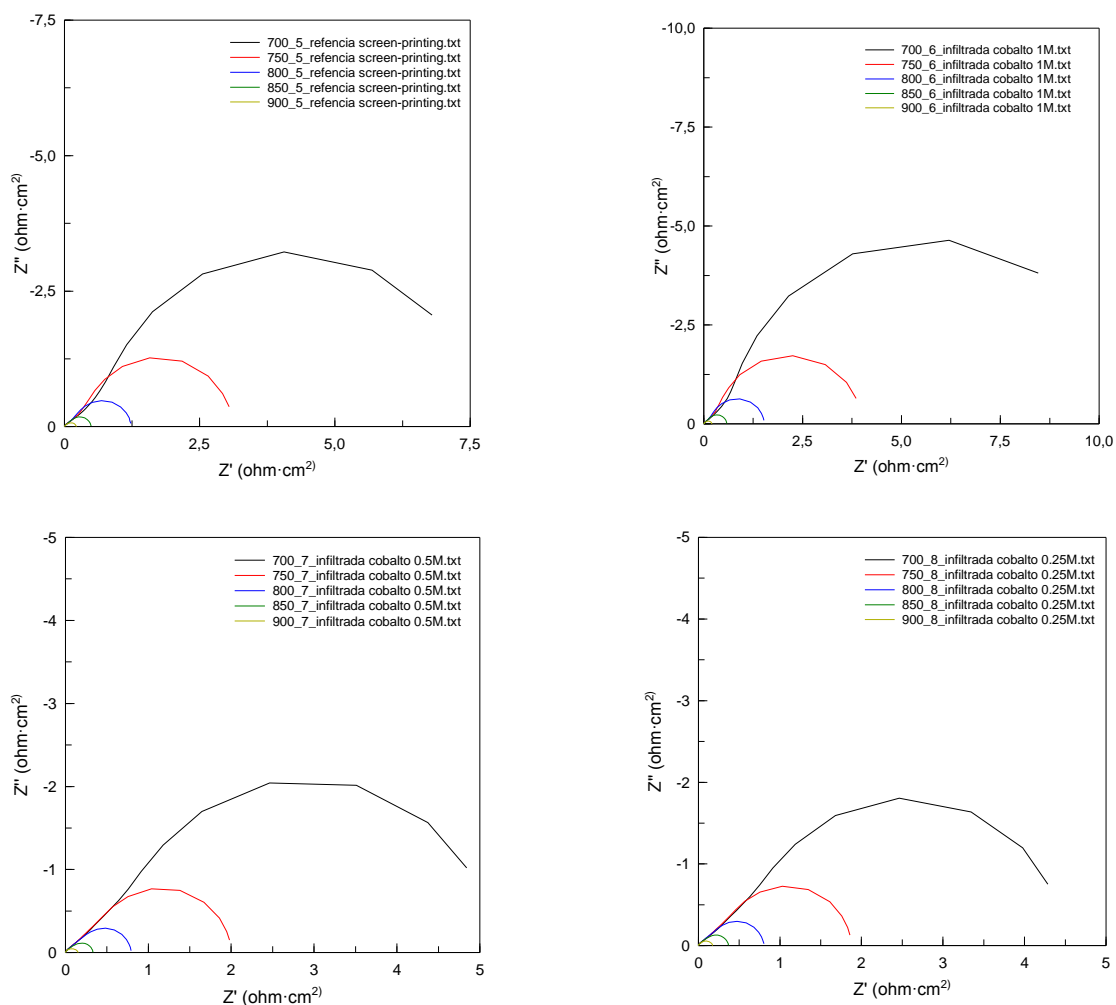
F2.1 Muestras preparadas mediante la técnica de screen-printing

A continuación se presentan los resultados obtenidos tras el tratamiento de los datos mediante el software Zview de todas las muestras fabricadas mediante la técnica de screen-printing. Se observa en todas ellas, como se ha expuesto en la memoria del proyecto, que existen dos fenómenos diferenciados. El primero de ellos, a bajas frecuencias (1-10 Hz), asociado a los fenómenos de activación de la catálisis y el segundo, a altas frecuencias (10-1000 Hz), asociado a los fenómenos de difusión del oxígeno.

La difusión permanece prácticamente inalterada mientras que la activación catalítica está fuertemente influenciada por la temperatura. Es por ello que con el aumento de temperatura, se mejora este fenómeno reduciendo la resistencia de las pilas de combustible.

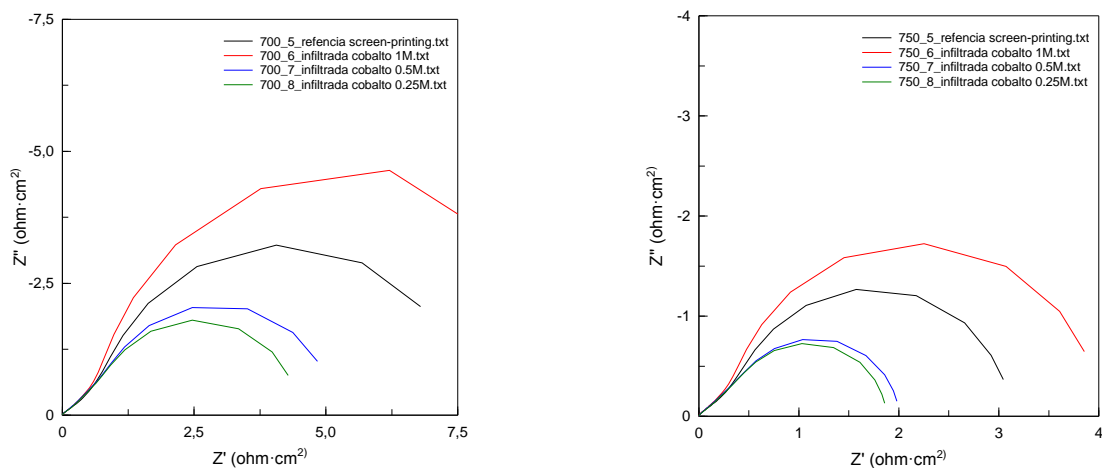
²⁵ www.zahner.de/28-0-Zennium.html, accedido 20 Octubre de 2014.

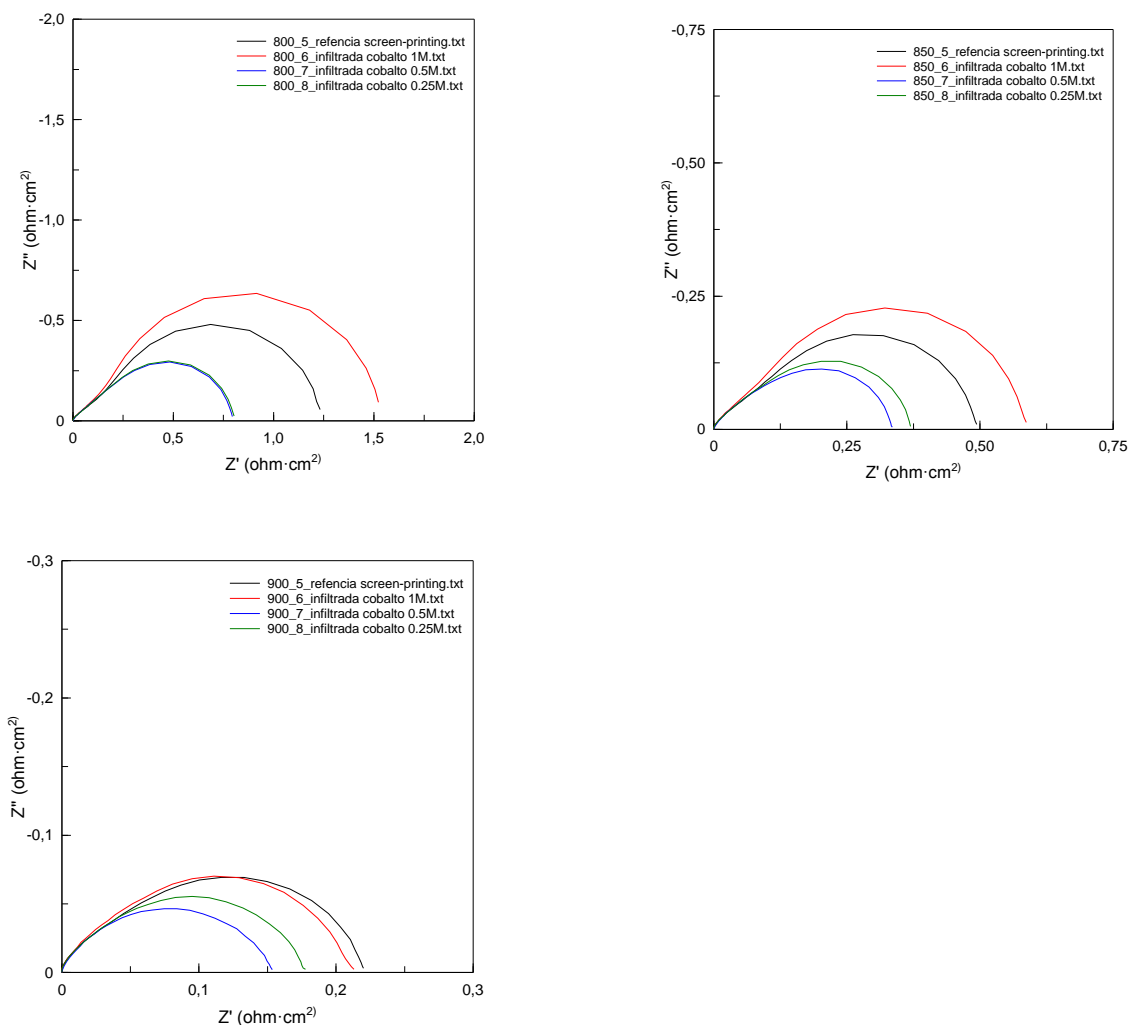
²⁶ www.scribner.com/software/general-electrochemistry/68-general-electrochemistr/376-zview-for-windows, accedido 20 Octubre de 2014.



Gráfica 11. Diagrama de Nyquist de cada una de las muestras fabricadas mediante screen-printing en el rango de temperaturas de análisis.

Otro de los aspectos relevantes para el análisis es comprobar el efecto de cada infiltración en función de la temperatura. Se puede observar que la celda infiltrada con una carga molar de 2,5 μ moles por electrodo (disolución 0,25M) presenta una resistencia menor a baja temperatura. Este hecho se puede asociar en estas gráficas con un semicírculo más pequeño.

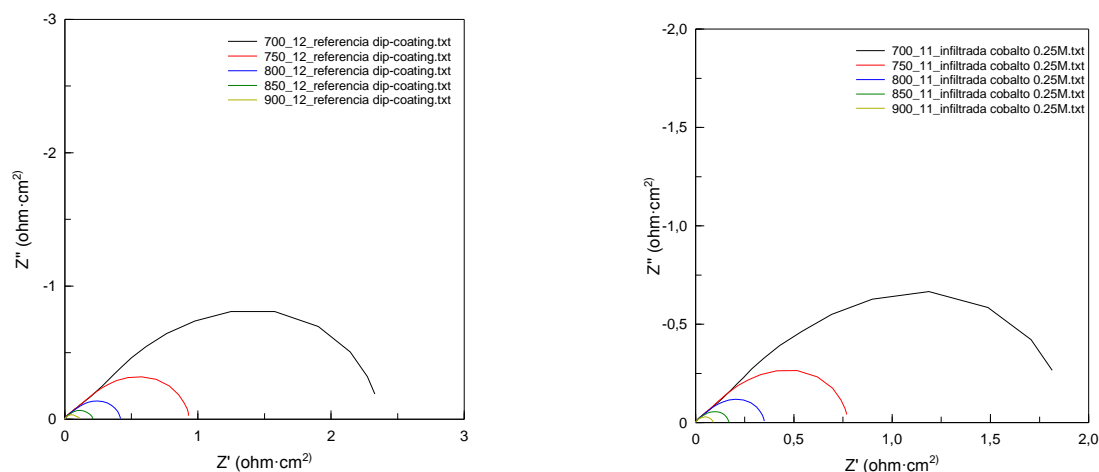


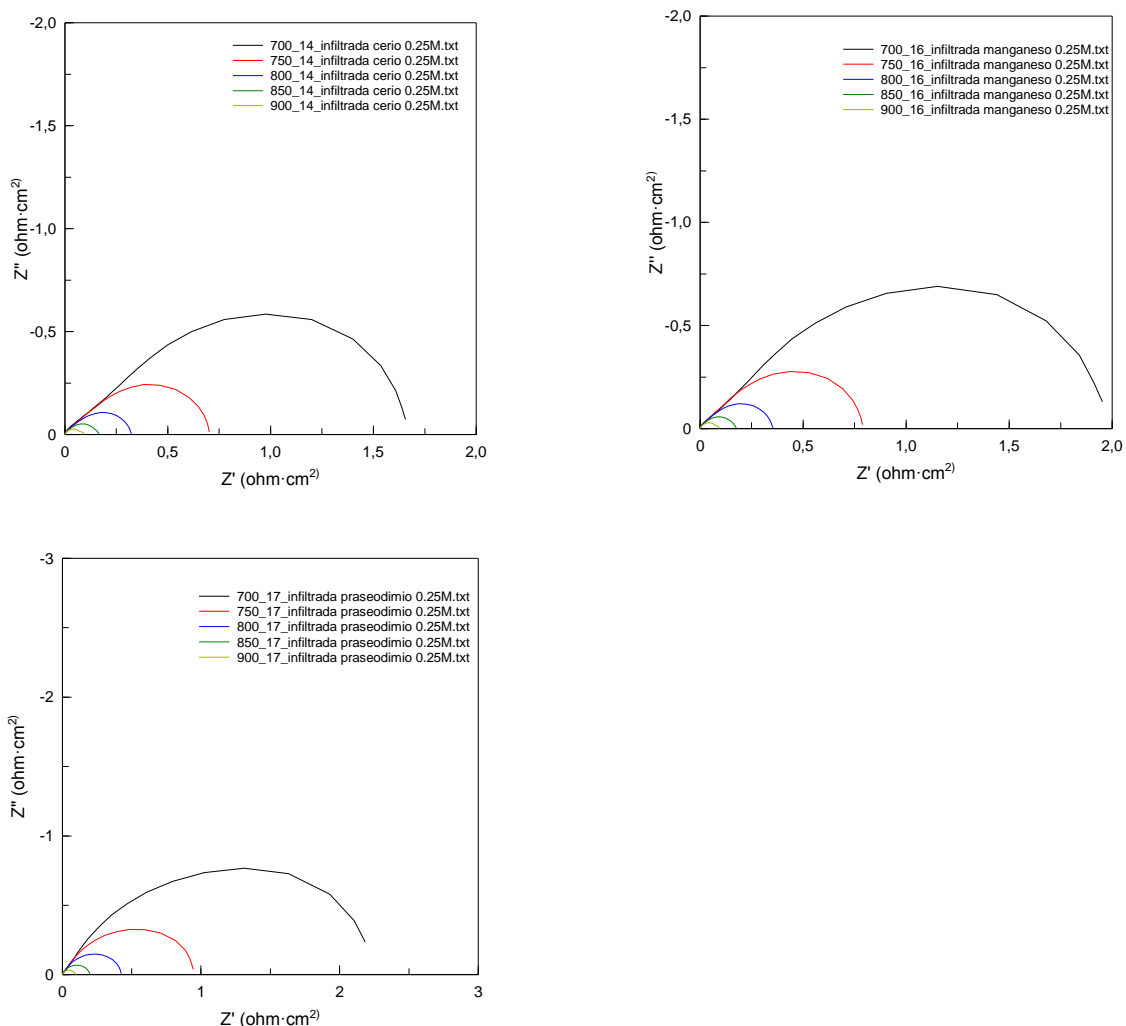


Gráfica 12. Diagrama de Nyquist comparativo de las muestras fabricadas mediante screen-printing para cada una de las temperaturas de análisis.

F2.2 Muestras preparadas mediante la técnica de dip-coating

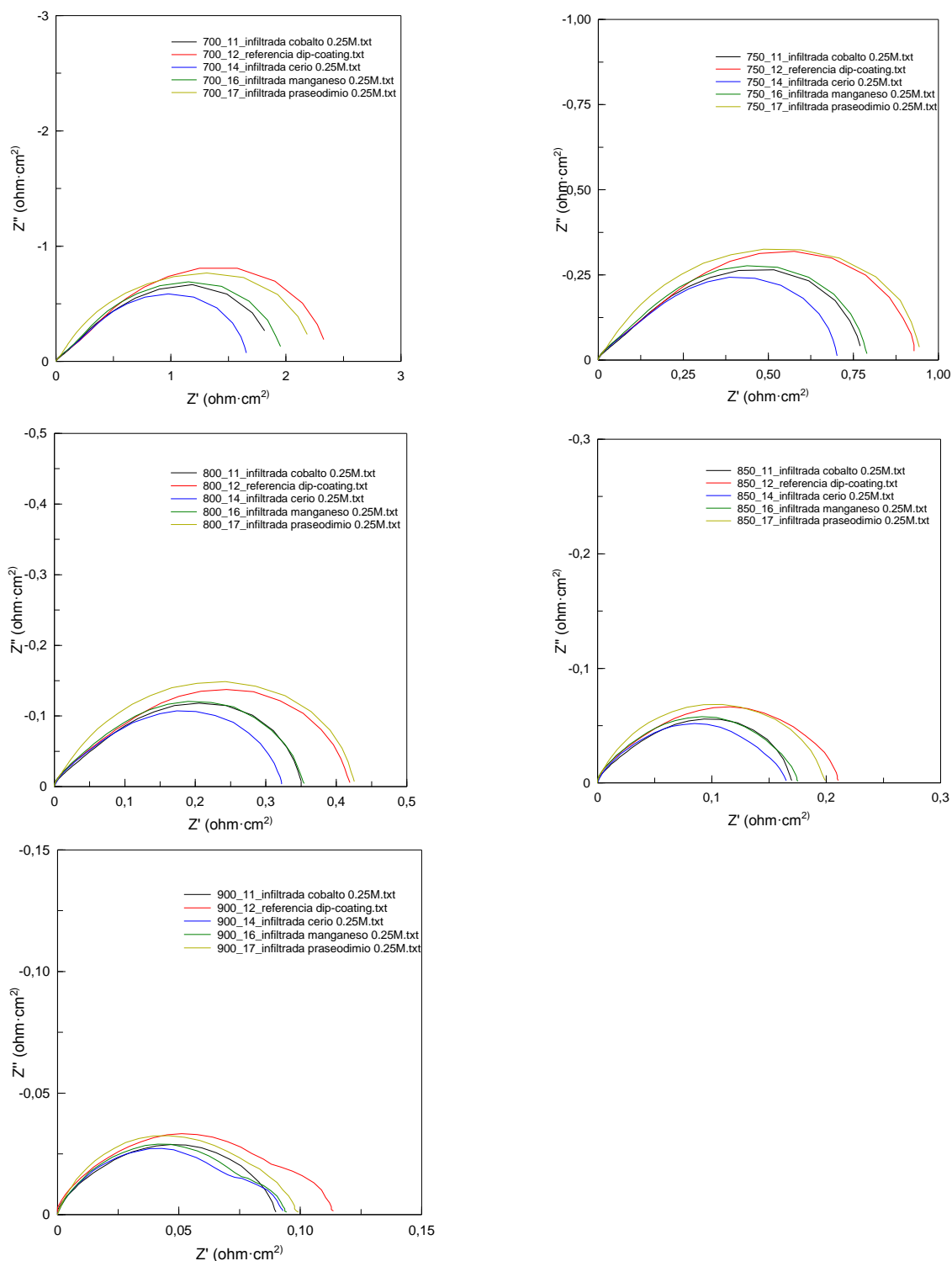
A continuación, y en base a la misma teoría vista en el apartado anterior, se presentan los resultados obtenidos tras el tratamiento de los datos mediante el software Zview de todas las muestras fabricadas mediante la técnica de dip-coating.





Gráfica 13. Diagrama de Nyquist de cada una de las muestras fabricadas mediante dip-coating en el rango de temperaturas de análisis.

En este caso, observando los resultados comparativos entre las muestras a las mismas temperaturas, se observa como el praseodimio (muestra 17) sigue una tendencia distinta al resto. Aparentemente el proceso de difusión es muy reducido comparado con el resto de muestras provocando que aparentemente solo se aprecie un semicírculo muy definido. Este hecho ha sido comentado en el proyecto y se cree que puede ser debido a un problema durante el proceso de infiltración de la muestra o bien, a fenómenos no reportados en bibliografía de transiciones en la oxidación de dicho metal.



Gráfica 14. Diagrama de Nyquist comparativo de las muestras fabricadas mediante dip-coating para cada una de las temperaturas de análisis.

Se puede observar, con la ayuda de las gráficas expuestas anteriormente, que la pila de combustible infiltrada con una carga molar de 2,5 μ moles de nitrato de cerio presenta unos valores de resistencia menores que el resto de celdas fabricadas mediante dip-coating. Por lo que se concluye que los óxidos de cerio formados en los electrodos favorecen en mayor medida la reducción de la resistencia al paso de la corriente que el resto de óxidos infiltrados.

