

# **ANEXOS**

# TABLA DE CONTENIDOS

<b>1</b>	<b>Abreviaturas.....</b>	<b>2</b>
<b>2</b>	<b>Pilas de combustible .....</b>	<b>3</b>
<b>2.1</b>	<b>Termodinámica, voltaje teórico y real de una pila de combustible.....</b>	<b>4</b>
<b>2.2</b>	<b>Tipos de pilas de combustible.....</b>	<b>6</b>
<b>2.3</b>	<b>Diseños.....</b>	<b>8</b>
<b>2.4</b>	<b>Soportes habituales .....</b>	<b>8</b>
<b>3</b>	<b>Materiales.....</b>	<b>9</b>
<b>3.1</b>	<b>Electrodos.....</b>	<b>10</b>
<b>3.1.1</b>	<b>Cátodo.....</b>	<b>10</b>
<b>3.1.2</b>	<b>Ánodo .....</b>	<b>11</b>
<b>3.2</b>	<b>Electrolito .....</b>	<b>11</b>
<b>4</b>	<b>Técnicas experimentales .....</b>	<b>12</b>
<b>4.1</b>	<b>Granulometría.....</b>	<b>12</b>
<b>4.2</b>	<b>Análisis de tamaño de partícula .....</b>	<b>13</b>
<b>4.3</b>	<b>Dilatometría .....</b>	<b>14</b>
<b>4.4</b>	<b>Técnicas de caracterización.....</b>	<b>15</b>
<b>4.4.1</b>	<b>Difracción de Rayos X.....</b>	<b>15</b>
<b>4.4.2</b>	<b>Preparación de muestras para microscopía .....</b>	<b>16</b>
<b>4.4.3</b>	<b>Microscopía Óptica.....</b>	<b>17</b>
<b>4.4.4</b>	<b>Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....</b>	<b>17</b>
<b>4.4.5</b>	<b>Caracterización electroquímica: Medidas de OCV y curvas I-V.....</b>	<b>18</b>
<b>4.5</b>	<b>Reología .....</b>	<b>19</b>
<b>4.5.1</b>	<b>Deposición del ánodo por dip coating.....</b>	<b>20</b>
<b>4.6</b>	<b>Deposición de electrolitos por spray coating .....</b>	<b>21</b>

# 1 Abreviaturas

**AFC:** Alkaline Fuel Cell (Pila de combustible alcalina)

**CSIC:** (Consejo Superior de Investigaciones Científicas)

**EDX:** Energy-Dispersive X-Ray (Dispersión de Energía de Rayos X)

**GDC:** Gadolinia-doped ceria (Ceria dopada con óxido de gadolinio,  $Ce_{0.90}Gd_{0.10}O_{2-x}$ ) Se utiliza como electrólito y en el electrodo

**GDC: 2Co:** (Óxido de gadolinio dopado con ceria y un 2% en peso de óxido de cobalto)

**ICMA:** (Instituto de Ciencias Materiales de Aragón)

**LSM:** Lanthanum Strontium Manganite,  $La_{1-x}Sr_xMn_yO_{3-\delta}$  (Manganita dopada con lantano y estroncio)

**LSCF:** Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite,  $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  (Ferrita dopada con lantano, estroncio y cobalto)

**MCFC:** Molten Carbonate Fuel Cell (Pila de combustible de carbonatos fundidos)

**PAFC:** Phosphoric Acid Fuel Cell (Pila de combustible de ácido fosfórico)

**NiO-GDC:** Cermet utilizado como ánodo, mezcla de óxido de níquel y GDC

**NNO:** Neodymium nickelate  $Nd_{2-x}NiO_{4+\delta}$ , Material utilizado como cátodo

**OCV:** Open circuit voltage (Voltaje a circuito abierto)

**SEM :** Scanning Electron Microscope (Microscopio electrónico de barrido)

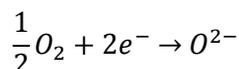
**SOFC:** Solid Oxide Fuel Cells (Pila de combustible de óxido sólido)

**TPB:** Three-phase boundary (comúnmente puntos triples, es la interfase electrodo/electrolito/gas, es decir, el lugar donde coinciden el conductor iónico, eléctrico y el poro, que es donde sucede la reacción electroquímica)

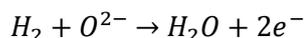
## 2 Pilas de combustible

Las pilas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten de forma continua la energía química en electricidad y calor, con alta eficiencia y baja emisión de contaminantes.

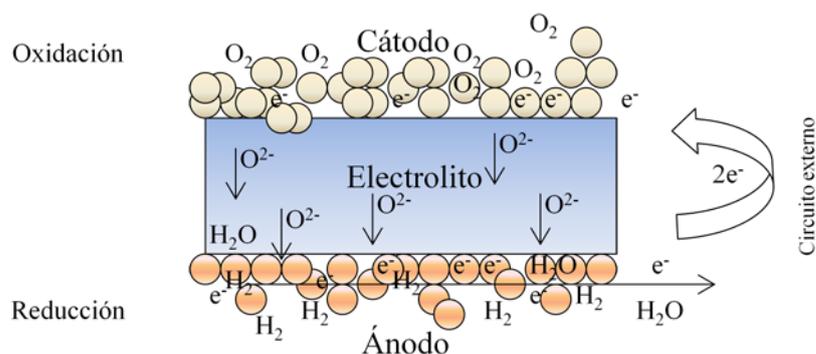
Las pilas de combustible se pueden clasificar en función de la temperatura de operación, que viene determinada por el tipo de electrolito que utilizan. (ver anexo 2.2). En el presente trabajo, describimos en mayor detalle las pilas de combustible de óxidos sólidos, las cuales operan a temperaturas elevadas (500-1000 °C). En ellas, el electrolito es un óxido cerámico que conduce iones oxígeno ( $O^{2-}$ ) a altas temperaturas. El electrolito se sitúa entre dos electrodos, cátodo y ánodo formando la celda. En el cátodo, el oxígeno del aire es reducido, según la reacción de oxidación



y los iones oxígeno son conducidos a través del electrolito hacia el ánodo, donde el oxígeno se combina con el combustible, por ejemplo, el  $H_2$ , para formar  $H_2O$ , según la reducción



Los electrones que son liberados en la reacción anódica son conducidos por un circuito externo hasta el cátodo donde se consumen en la reacción catódica. (Ver figura 1)



**Figura 1.** Esquema de funcionamiento de una pila de combustible de óxidos sólidos (SOFC) alimentada con hidrógeno.

Si el circuito externo estuviera conectado a un punto de consumo podríamos suministrarle corriente eléctrica. Como una sola celda da muy poco voltaje ( $< 1V$ ), las celdas son conectadas

eléctricamente en lo que se conoce como stacks formando sistemas que reciben el nombre de pilas de combustible.

## 2.1 Termodinámica, voltaje teórico y real de una pila de combustible

Al cerrar el circuito por el exterior de la pila se obtiene una corriente:

$$I = -n_e F = -n_H F$$

siendo F el número de Faraday:  $F = 96.485 \text{ C/mol}$  y  $n_x$ , el número de portadores (electrones o moléculas de hidrógeno).

La reacción anódica da lugar a un incremento de entropía, lo que conlleva su irreversibilidad.

Si la reacción fuera ideal, el potencial de la reacción sería.

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

siendo  $\Delta G$  la energía libre de Gibbs, que es función de la temperatura,  $n = n_e = n_H$  el número de portadores y F la constante de Faraday.

Hay una irreversibilidad asociada a la variación de entropía resultado de la mezcla de gases en el ánodo, que afecta al rendimiento de la pila y que puede expresarse en función de las presiones parciales de los mismos. Tomando la aproximación de gas ideal:

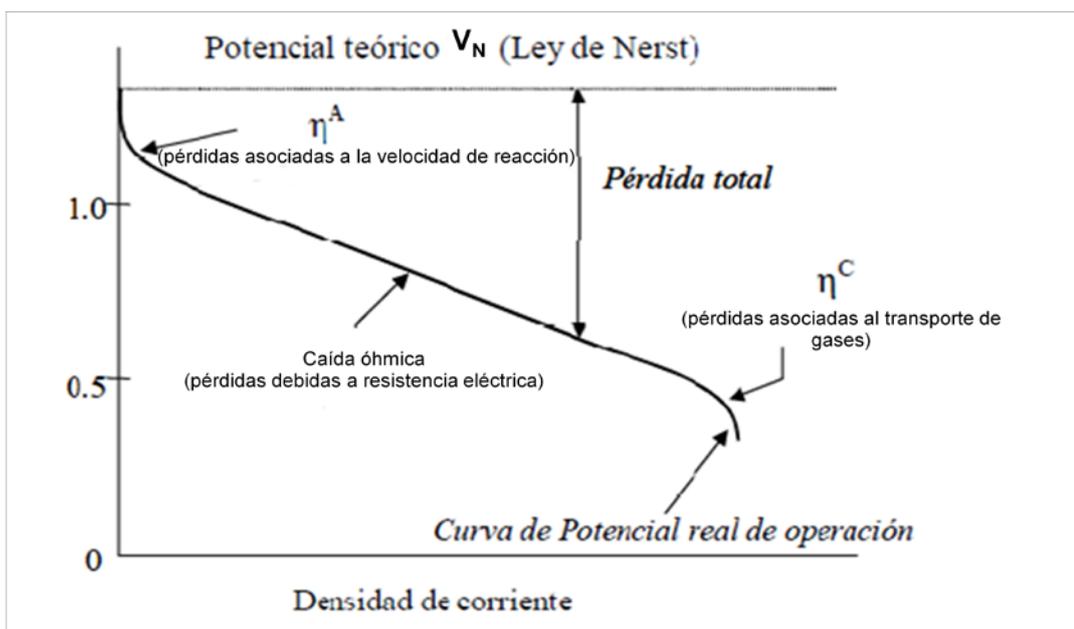
$$\Delta G(T, P) = \Delta G(T) - RT \ln(K)$$

De este modo, el potencial de Nernst para la oxidación del hidrógeno queda:

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

A partir de la ecuación anterior, queda patente que un aumento de las presiones parciales del hidrógeno y el oxígeno provocará un aumento en el voltaje de operación.

En la pila se producen varios tipos de pérdidas o polarizaciones, que corresponden a procesos irreversibles dependientes de la densidad de corriente, y constituyen pérdidas de voltaje en la misma. La figura 2, muestra las pérdidas asociadas al funcionamiento de una celda.



**Figura 2.** Mecanismos de pérdidas asociados al funcionamiento de una celda de pila de combustible

De esta manera, el potencial de una celda viene dado por:

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

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

En una pila de combustible, existen pérdidas óhmicas asociadas a los ánodos, cátodos, electrolitos, interconectores y contactos eléctricos. Estas pérdidas dependen de los factores geométricos de los componentes de la pila. Por otro lado, existe una resistencia al transporte de los gases a través de los electrodos porosos hasta los TPB, agravada por el hecho de que en el ánodo se mezclan reactivos ("combustible") con productos de la reacción (agua), lo cual se asocia a las pérdidas por concentración,  $\eta^C$ . Los parámetros que determinan el transporte de los gases dependen mayormente del tamaño de la porosidad y su tortuosidad y como norma, se puede establecer que a

menor fracción volúmica de poro, mayor tortuosidad y mayor espesor del electrodo, mayores son las pérdidas por concentración.  $\eta^c$  también disminuye con el incremento de la presión del gas.

La necesidad de minimizar los efectos de la polarización, hace que sea necesaria la búsqueda de alternativas de diseño para los distintos componentes de la membrana de la pila, con vistas a obtener pilas lo más eficientes y duraderas posibles. Así, por ejemplo, la polarización por activación se puede disminuir mediante la utilización de catalizadores, subiendo la temperatura de la reacción, incrementando el área del electrodo, incrementando la concentración de reactivos o incrementando la presión de los gases. En el caso de las SOFC de alta temperatura, la temperatura de operación asciende por lo general a temperaturas entre los 500 °C y los 1.000 °C, que son temperaturas suficientemente altas como para que se produzca una buena conducción de iones oxígeno.

## **2.2 Tipos de pilas de combustible**

Hoy en día existen cinco grandes grupos de pilas de combustible, que se clasifican en función del electrolito empleado. En la figura 3 se resumen esto cinco tipos, en donde se citan los electrolitos empleados, las temperaturas de trabajo, usos, ventajas y desventajas. Cada una tiene distintas características constructivas y de funcionamiento.

Entre los diversos tipos de pilas de combustible existentes, de ellas las que operan a alta temperatura utilizan catalizadores baratos (Ni, Co, etc.) y admiten combustibles con carbono, son las de tipo SOFC, las que presentan unas características más adecuadas para su uso en pequeños sistemas de generación estacionaria y de cogeneración, sin los problemas de corrosión y dificultad de mantenimiento de otros tipos de pilas utilizadas en generación estacionaria, gracias a que utilizan un electrolito sólido y materiales cerámicos en su construcción. En las SOFC, una membrana hace de electrolito y transporta iones, típicamente  $O^{2-}$ ; que se combinan en el ánodo con protones para generar agua (ver figura 3).

TIPO	ELECTROLITO	TEMPERATURA OPERACIÓN °C	USOS	VENTAJAS	DESVENTAJAS
Membrana polimérica (PEM)	Polímero sólido	60-100	Generación estacionaria. Portátiles. Vehículos.	Electrolito sólida. Reducción de corrosión. Baja necesidad de mantenimiento. Baja temperatura. Arranque rápido.	Catalizadores costosos. Alta sensibilidad a impurezas
Alcalina (AFC)	Solución acuosa de hidróxido de potasio	90-100	Espacio. Militar.	Reacción catódica de alta velocidad. Eficiencia superior a PEM.	Alta sensibilidad a impurezas
Acido fosfórico (PAFC)	Acido fosfórico líquido	175-200	Generación estacionaria. Portátiles.	85 % de eficiencia en aplicaciones de cogeneración. Acepta H <sub>2</sub> impuro.	Catalizador de Pt. Baja corriente. Gran peso y volumen.
Carbonatos fundidos (MFCF)	Solución líquida de litio, sodio y potasio	600-1000	Generación estacionaria.	Elevada eficiencia. Coste no elevado de los catalizadores.	Corrosión por condiciones de alta temperatura. Baja vida útil.
Óxidos sólidos (SOFC)	Óxido de Zr sólido con adiciones de Itrio	600-1000	Generación estacionaria.	Electrolito sólida.	Corrosión por condiciones de alta temperatura.

**Figura 3.** Tipos de pilas de combustible

Su temperatura de funcionamiento típica se sitúa entre 500°C y 1000°C, a las cuales se logra el transporte iónico necesario. Otra ventaja de estas pilas es la posibilidad de utilizarlas como fuente de calor además de cómo fuente de electricidad.

Por otro lado, son capaces de funcionar con distintos combustibles, presentando una sensibilidad mucho menor a la presencia de impurezas en comparación con el resto de pilas de combustible, por lo que esta tecnología tiene una flexibilidad de utilización que resulta muy ventajosa, puesto que facilita su introducción en el mercado aún cuando la economía del hidrógeno no esté aún implantada. El uso de combustibles de origen fósil o de otro tipo, distintos del hidrógeno en pilas de combustible, ya es de por sí una ventaja frente a los sistemas tradicionales de conversión de energía, dado que el rendimiento que se obtiene es mayor (típicamente del 50% en potencia eléctrica y del 85% con cogeneración), por lo que el consumo de combustible es menor y las emisiones de gases residuales son también menores. La temperatura de funcionamiento de la pila depende fundamentalmente de la conductividad iónica y del grosor espesor de electrolito, aunque la naturaleza del cátodo y el ánodo también influyen. Dado que la membrana que se utiliza en este tipo de pilas es cerámica, existe en su diseño el problema de los distintos coeficientes de dilatación entre los diferentes materiales utilizados y por otro lado, la poca resistencia al choque térmico de los materiales cerámicos. Este último problema es el que hace que las SOFC no sean

idóneas en sistemas con frecuentes arranques o paradas, ya que la puesta en marcha del dispositivo requiere una rampa programada de calentamiento que puede durar varias horas.

## 2.3 Diseños

El problema a resolver en el diseño de los stacks es que, deben producir una potencia de salida significativa y esta potencia es directamente proporcional al área de la pila, por lo que han de empaquetarse con la mayor densidad de potencia volúmica posible. Los diseños pueden ser muy variados, aunque se engloban en dos grandes bloques, la geometría planar y la geometría tubular.

El diseño microtubular (diámetros menores a 5mm), que es el elegido para este trabajo, aúna las ventajas de las dos geometrías citadas. En un stack tubular, la densidad de potencia,  $p$ , depende del diámetro de la pila  $D$ , y del hueco entre ellas  $g$ , de acuerdo con la fórmula:

$$\pi D p / (D + g)^2$$

En la ecuación anterior puede verse como la minimización de  $D$  y  $g$  provoca un aumento en la densidad de corriente. Esta no es la única ventaja de este nuevo diseño ya que la delaminación, agrietamiento y fugas en las capas debido a los cambios de temperatura también son menores en este diseño respecto a los anteriores.

La resistencia mecánica y térmica de los microtubos es muy superior al de los tubos de diámetros mayores o placas, lo que hace que los tiempos de calentamiento y enfriamiento puede ser mucho menores de modo que las microtubulares están pensadas para su uso en sistemas de rápida respuesta y de baja potencia.

## 2.4 Soportes habituales

Los posibles tipos de soportes empleados tanto para geometría planar como para tubular o microtubular en la tecnología SOFC están representados a continuación:

<b>Soportadas en</b>	<b>Ventajas</b>	<b>Incovenientes</b>
<b>Electrólito</b>	<b>El electrolito denso, mejora el soporte estructural. Ánodo menos susceptible a la oxidación</b>	<b>Requiere altas temperaturas de operación para minimizar las pérdidas óhmicas Mayor resistencia eléctrica debido a la baja conductividad eléctrica del electrolito</b>
<b>Ánodo</b>	<b>Mayor conductividad Temperaturas de operación más bajas por poder utilizar electrolito delgado</b>	<b>Fallos estructurales por reoxidación cíclica del ánodo</b>
<b>Cátodo</b>	<b>No existe problema de oxidación Temperaturas de operación más bajas por poder utilizar electrolito delgado</b>	<b>Formación de fases y migración de contaminantes</b>
<b>Interconector</b>	<b>Estructuralmente más fuerte. Temperaturas de trabajo menores, debido a la delgadez de los elementos.</b>	<b>Oxidación del interconector. Limitación en el diseño del flujo del gas.</b>
<b>Soporte Metálico</b>	<b>Temperaturas de trabajo menores, debido a la delgadez de los elementos.</b>	<b>Mayor complejidad por la inclusión de un nuevo material. Dificultad de integración del soporte en la celda.</b>

**Figura 4.** Tipos de configuración de las pilas SOFC

### **3 Materiales**

Este tipo de pilas operan a alta temperatura como se ha comentado anteriormente (500-1000°C) porque los electrolitos presentan baja conductividad iónica a menores temperaturas. Además la naturaleza multi-componente de la pila y la necesidad de largos tiempos de operación restringen el

uso de materiales y encontrar los que cumplen todos los requisitos es una tarea complicada. También la elección de los materiales que conformarán las pilas debe tener en cuenta tanto su procesamiento a elevadas temperaturas como el efecto de las atmósferas reductoras u oxidantes a las que estarán sometidos bajo operación.

### **3.1 Electroodos**

Los principales requisitos de los electrodos en una celda SOFC son los siguientes:

- Buen conductor eléctrico
- Alta actividad electrocatalítica
- Evitar deposición derivados de la reacción
- TPB extensa
- Espesor fino, para evitar pérdidas por transferencia de masa, pero suficiente para:
  - Proporcionar área activa y distribuir la corriente eléctrica
  - Buena estabilidad térmica
  - Coeficientes de expansión térmica (CET similares al del electrolito).
  - Tamaño de partícula pequeño
  - Bajo coste

#### **3.1.1 Cátodo**

En el cátodo de una pila, los átomos de oxígeno procedentes del exterior, pasan a iones óxido que migran a través del electrolito. Las propiedades requeridas para este material son, además de las generales para los electrodos, ser estable en atmósfera oxidante y buen catalizador para la reducción del oxígeno. El entorno de este electrodo es altamente oxidante, lo que excluye a los metales comunes de ser utilizados como materiales para el cátodo. Los materiales más baratos y con las propiedades requeridas para ser utilizados como cátodos son las perovskitas, razón por la cual han atraído gran interés en los últimos años. En concreto uno de los mejores materiales es la manganita

de lantano dopada con alcalinotérreos y elementos de tierras raras (LSM). Este compuesto es un óxido semiconductor con estructura tipo perovskita y presenta conductividad electrónica tipo-p debido a los cambios de valencia en el manganeso.

La química de defectos, conductividad electrónica y la polarización catódica asociada a estos materiales ha sido estudiada en detalle habiéndose probado la idoneidad de este material para su uso como cátodo en SOFC. Además, se ha demostrado que una mezcla de YSZ con el LSM, mejora la estabilidad entre ambos materiales a 1000°C así como su integración con el electrolito de YSZ. Otros materiales empleados como cátodos son las cobaltitas, las ferritas y las cobaltoferritas. En particular, el compuesto LSCF (cobalto ferrita de lantano y estroncio) se utiliza como cátodo en pilas con electrólito de ceria.

### **3.1.2 Ánodo**

El ánodo es donde el combustible es oxidado por los iones óxido para liberar los electrones que pasan a través de un circuito externo (operando en modo pila de combustible) o donde se generan iones  $O^{2-}$  liberados del  $H_2O$  (en modo electrolizador).

Los materiales más utilizados como ánodo en las SOFC's son los siguientes:

- Metales
- Cermets (compuesto cerámico-metal) de níquel
- Cermets de cobre
- Titanatos y compuestos mixtos de cromo

## **3.2 Electrolito**

La función del electrolito es separar las atmósferas oxidante y reductora, así como el transportar iones óxido sin pérdidas significativas. Los principales requerimientos de los materiales para su uso como electrólito se citan a continuación:

- Buen conductor iónico
- Eléctricamente aislante
- Químicamente estable a altas temperaturas

- Químicamente estable en atmósferas reductoras y oxidantes
- Ser estanco al paso de gas
- Buena estabilidad térmica
- Coeficientes de expansión térmica (TEC) parecidos a los de los electrodos.
- Bajo coste

Hasta el momento, el electrolito más utilizado para las SOFC's ha sido la circona, comúnmente estabilizada con itria, que presenta estructura tipo fluorita. También, se han utilizado otros conductores iónicos que muestran esta estructura (fluorita), como es la ceria dopada, especialmente para temperaturas de operación más bajas (600-800°C), como en el presente trabajo. Últimamente, se ha comprobado que tienen buena conductividad iónica otros óxidos como por ejemplo algunos con estructura tipo perovskita y brownmillerita.

Los electrolitos más usados se resumen a continuación:

- Electrolitos de óxido de circonio
- Electrolitos de óxidos de cerio
- Electrolitos de óxido de bismuto
- Electrolitos con estructura tipo perovskita

## 4 Técnicas experimentales

### 4.1 Granulometría

Conseguir una homogeneidad micrométrica de tamaños, reduciendo el tamaño de grano de nuestros polvos de partida y destruyendo los aglomerados es esencial para que el procesado cerámico sea el adecuado.

Para desaglomerar los polvos de partida se lleva a cabo un tratamiento en molino de bolas de diferentes tamaños. El equipo utilizado es un Planetary Mono Mill Pulverisette 6, Fritsch, Germany (ver figura 5). Se rellena la vasija con volúmenes iguales de un disolvente (acetona, isopropanol, etanol), el material a tratar y bolas de  $ZrO_2$  de un tamaño de 1-2 cm. A continuación, se evapora el disolvente y se recupera el polvo molido.

En este proceso de molienda los granos de sólido ven reducido su tamaño como resultado de la compresión, impacto y fricción entre las partículas, así como con las bolas y con las paredes del molino. Por lo tanto la etapa de molienda es efectiva para disminuir el tamaño de partícula del polvo, mejorando en el futuro la densidad de la pieza en verde y su posterior sinterizabilidad.

## 4.2 Análisis de tamaño de partícula

Se utiliza el Zetasizer Nano-ZS, Malvern Instruments, UK (ver figura 6) que utiliza la técnica de Dynamic Light Scattering (DLS). Esta medida se basa en la difracción que experimenta un haz láser de He-Ne ( $\lambda=632.8$  nm) al interactuar con las partículas de polvo cerámico. El equipo permite determinar tamaños de partícula entre 0.5 y 800 $\mu\text{m}$ . Para partículas por debajo de 0.5  $\mu\text{m}$  el equipo realiza la determinación mediante dispersión diferencial de luz polarizada.

Lo primero de todo es acondicionar los materiales de partida para la fabricación de las pilas. Se analizan los tamaños de partícula de los distintos materiales que conformarán la celda. Las muestras de polvo que se miden son dispersadas en etanol con una proporción de 0.05% en peso de sólido respecto al disolvente. Es necesario pasar por ultrasonidos las muestras antes de hacer las medidas para romper posibles aglomerados y mantenerlas en agitación magnética para tener las partículas en suspensión. (ver figura 5)



Figura 5. Equipo de ultrasonidos



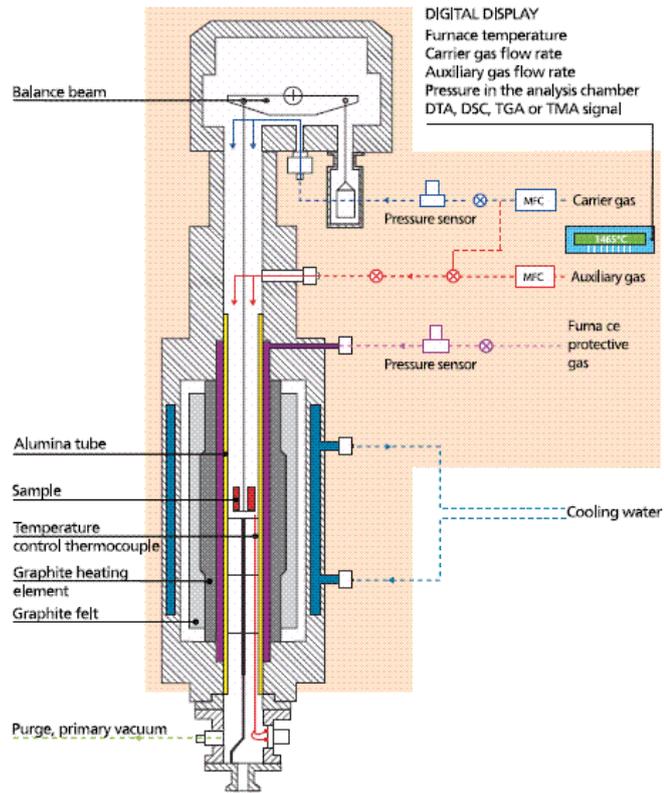
Figura 6. Zetasizer Nano – ZS

### 4.3 Dilatometría

Los ensayos dilatométricos son una parte fundamental del trabajo con materiales cerámicos destinados a la fabricación de SOFC's. Como hablamos de materiales cerámicos que tienen que ensamblarse a modo de sándwich y a esto le unimos una geometría cilíndrica, conseguir una buena unión de distintos materiales favorecerá un diseño más óptimo así como un eficaz funcionamiento para las exigentes condiciones de operación de una SOFC.

Entra en este campo la temperatura de sinterización y la velocidad de densificación de los distintos materiales utilizados, en las que influyen tanto las características del compactado en verde (densidad, homogeneidad, tamaño de partícula, etc.) como las condiciones del tratamiento térmico, fundamentalmente las velocidades de calentamiento y enfriamiento, la temperatura alcanzada y el tiempo de tratamiento, así como la atmósfera y la presión utilizadas durante la sinterización. Hay que buscar un equilibrio de temperaturas que permita unir todos los materiales que componen las distintas partes de la pila, de tal manera que contraigan todos ellos a la misma velocidad.

Los ensayos se llevan a cabo en un equipo Setaram Setsys 2000, Francia. Consiste en un horno vertical que detecta los cambios lineales en longitud que sufre la muestra en función de la temperatura. (ver figura 7)



**Figura 7.** Esquema de un dilatómetro

La expansión térmica lineal se expresa:

$$\frac{\Delta L}{L_0} = \frac{L_T - L_0}{L_0}$$

donde  $L_0$  es la longitud de la muestra a la temperatura de referencia y  $L_T$  es la longitud de la muestra a temperatura T.

Se puede expresar en porcentaje de expansión del siguiente modo:

$$\frac{\Delta L}{L_0} 100 = Coef\%$$

## 4.4 Técnicas de caracterización

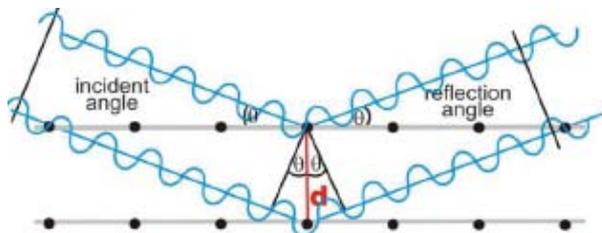
### 4.4.1 Difracción de Rayos X

La difracción de rayos X (DRX) es un fenómeno físico que se produce al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con la materia.

Cada átomo de la muestra cristalina actúa como un centro de dispersión de las ondas incidentes, de manera que mediante la ley de Bragg se predice la dirección en que se produce la

interferencia constructiva entre dichos haces, obteniéndose un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal.

$$2 d_{hkl} \sin \theta_{hkl} = \lambda$$



**Figura 8.** Esquema de la dispersión de los haces incidentes sobre los átomos de una muestra cristalina

Las medidas se realizaron en el servicio de difracción de Rayos X de la Universidad de Zaragoza. Todas las medidas de difracción de Rayos X se han realizado a temperatura ambiente usando un difractómetro "D-max Rigaku" provisto de un ánodo rotante. Éste funciona a 40Kv y 80 mA con un ánodo de Cu y se utiliza un monocromador de grafito para seleccionar la radiación CuKalfa1, 2.

#### 4.4.2 Preparación de muestras para microscopía

Para la observación microestructural, es necesario cortar con un disco de diamante las muestras cilíndricas transversalmente extrayendo una pequeña sección de los tubos. A continuación éstas se embuten en un porta con resina epoxi, colocando primero la muestra en el porta y acto seguido se vierte la resina que se deja polimerizar 12 horas. Una vez polimerizada la resina se extrae la pastilla con la muestra en su interior y se procede a las etapas de devastado. Para ello se utiliza una pulidora automática con diferentes lijas de carburo de silicio, empezando por un tamaño de grano desde 30 micras hasta llegar a 10 micras. A continuación se utilizan paños de pulido conjuntamente con suspensiones de diamante de 9 y 1 micra en base aceite y finalmente con sílice coloidal. Entre estas etapas es necesario lavar las muestras con detergente en un baño de ultrasonidos para eliminar los restos de partículas que pueden ocasionar el rayado de las muestras.

### 4.4.3 Microscopía Óptica

Las observaciones se realizaron con un microscopio óptico Olympus BH2-MA-2 con objetivos de x5, x10, x50 y x100. Acoplado a éste se encuentra una cámara CCD Olympus,

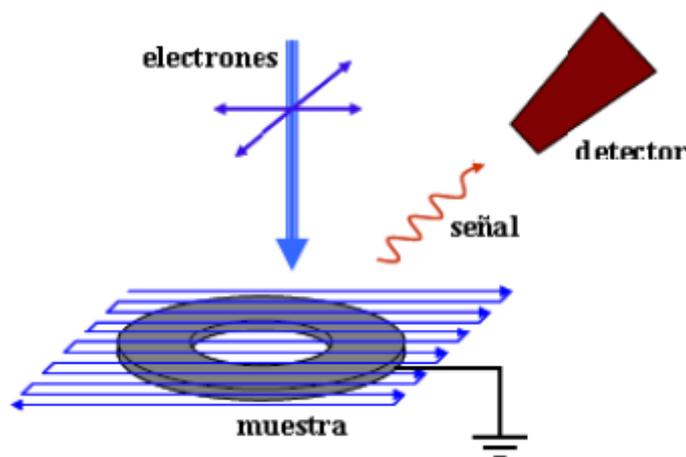
### 4.4.4 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Las micrografías se han obtenido con un equipo Merlin FE-SEM, Carl Zeiss, Germany.

Sobre la muestra incide un haz de electrones que emiten una serie de señales que son recogidas mediante distintos detectores.

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

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



**Figura 9.**Esquema de funcionamiento de un SEM

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

#### 4.4.5 Caracterización electroquímica: Medidas de OCV y curvas I-V

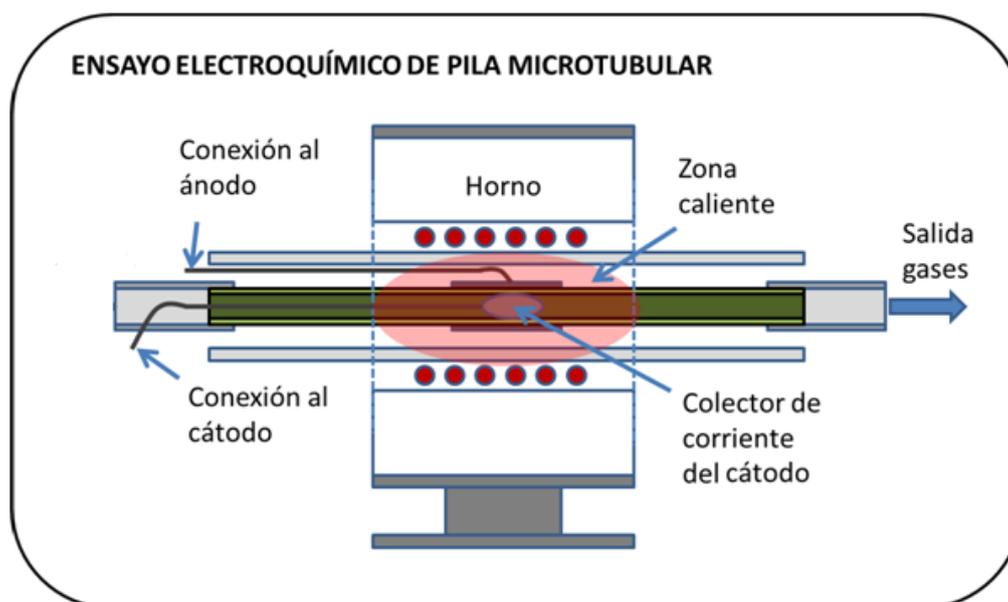


Figura 10. Esquema del sistema horno-pila

Uno de los mayores problemas a la hora de medir las pilas es como conseguir realizar el aislamiento de las cámaras anódica y catódica con el fin de evitar la mezcla de gases del combustible y el oxidante. [5].

Lo primero de todo que hay que hacer es utilizar hilos y pintura de Pt para hacer los contactos y colectores de corriente.

Las medidas se realizan con un horno de un tamaño de 12 cm de longitud y una zona de temperatura homogénea de 2,5 cm. Las micropilas medidas tienen una longitud de  $\approx 6$  cm. Tal como se muestra en la figura 10, para cerrar la cámara catódica a la micropila se le unen por cada uno de sus extremos dos tubos de alúmina con la ayuda de un sello cerámico AREMCO Ceramabond 503 , a su vez se unen a los tubos de alúmina dos tubos de silicona convencional por donde circulará el flujo de aire que se suministra para las medidas. La

micropila va dentro de un tubo de cuarzo de unos 2 cm que coincide con el diámetro interno del horno que nos permite alimentar y controlar los flujos de H<sub>2</sub> en la cámara anódica.

Las medidas j-V (densidad de corriente-voltaje) se llevan a cabo a temperaturas entre 600 y 750°C utilizando un VSP Potentiostat/ Galvanostat (Princeton Applied Research, Oak Ridge, USA). Este sistema nos permite caracterizar completamente el rendimiento electroquímico de las micropilas fabricadas.

Las curvas de polarización muestran la interdependencia entre el potencial y la densidad de corriente (relaciones j-V). Las curvas de polarización pueden determinarse aplicando una corriente constante y midiendo el potencial, repitiendo este procedimiento para diversos valores de corriente y midiendo en cada caso el nuevo potencial alcanzado (método galvanostático), Otra forma de determinar la relación j-V es aplicando un potencial constante y determinando la forma en que varía la corriente (método potencioestático).

A partir de la relación voltaje-densidad de corriente podemos obtener los valores de resistencia para cada punto de la curva. (ver anexo 2.1)

## 4.5 Reología

Los ensayos reológicos se realizan con un Haake Rheostress Mars II, Thermo Scientific, Alemania (ver figura 11). Encontrar la viscosidad adecuada es primordial para tener las condiciones idóneas para depositar capas mediante dip coating.

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

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

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

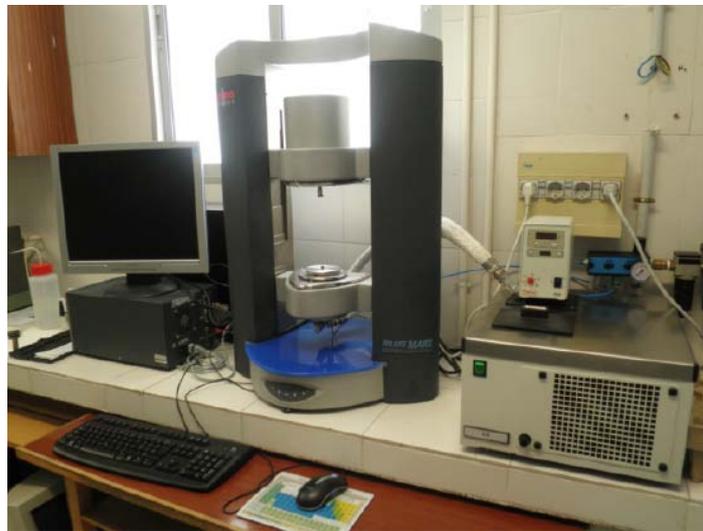
Para fluidos newtonianos la viscosidad se obtiene de las curvas esfuerzo-velocidad de cizalla a partir de:

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

donde:

$$\tau = F/A$$

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



**Figura 11.** Reómetro rotacional Haake Mars con sistema de control de temperatura del ensayo.

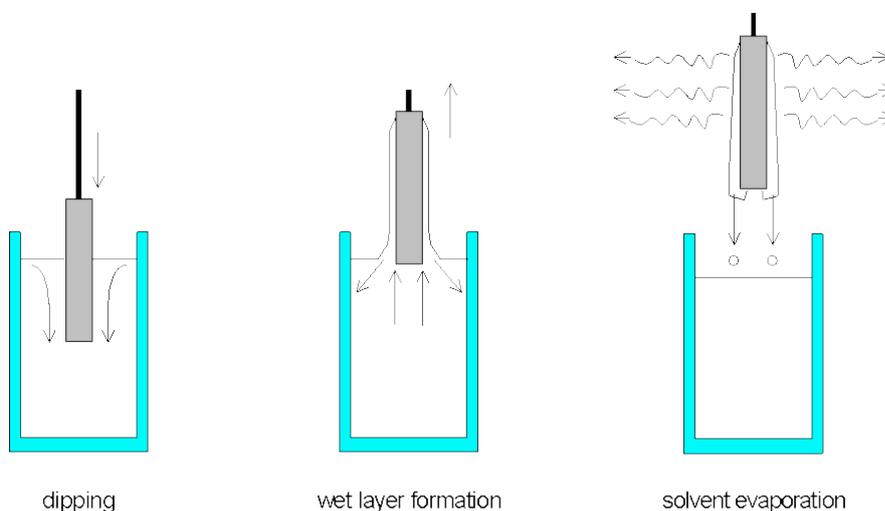
#### 4.5.1 Deposición del ánodo por dip coating

Para depositar los ánodos sobre los microtubos se ha utilizado la técnica del dip-coating. Dicho equipo consta de un motor con distintas velocidades de inmersión en el eje Y con el que se realizan los recubrimientos. El dip coating es una técnica escalable a nivel industrial para adherir capas delgadas en la cual, el soporte a cubrir, es sumergido en el seno de una suspensión coloidal. (ver figura 12). Es necesario tener en cuenta los parámetros de viscosidad, contenido en sólidos y velocidad de inmersión para conseguir el espesor y la adhesión deseada.

Es conveniente llevar a cabo agitación mecánica con hélice para homogeneizar bien la suspensión de ánodo y de esta manera evitar grumos y agregados en las deposiciones posteriores.

También es conveniente someter la suspensión a unos minutos de sonda ultrasónica seguida de nuevo de agitación vigorosa. Hay que mantener la suspensión constantemente en agitación y mantenerla bien cerrada para evitar la evaporación del disolvente ya que si cambia nuestra pasta también cambiará la viscosidad, que es el parámetro que nos permitirá tener un determinado espesor en las micropilas.

Para nuestros recubrimientos se coloca teflón en los extremos de las micropilas fabricadas dejando el área a recubrir al descubierto. Se realizan 4 inmersiones a una velocidad constante de 4.5 mm/s. Se deja secar a temperatura ambiente durante 24h libre de corrientes de aire y posibles humedades. A continuación se sinteriza la capa.



**Figura12.** Esquema de inmersión utilizando la técnica de dip coating

## 4.6 Deposición de electrolitos por spray coating

En la técnica del WPS (wet powder spray) se depositan capas delgadas mediante la proyección de una disolución con un aerógrafo sobre un soporte. Éste se encuentra girando sobre un rotor a velocidad constante controlada. Se optimiza la concentración de la solución a depositar y la velocidad de deposición así como la presión con que se aplica el vehículo líquido para obtener un espesor depositado homogéneo. El espesor de electrolito se controla por diferencia de pesada antes y después de depositar la capa. Conociendo el área pintada sobre la celda y la densidad del GDC:  $2Co$  se puede estimar geoméricamente el espesor adherido sobre el cátodo.