



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROLIPTANA- IZTAPALAPA**  
**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**DESARROLLO Y ESTUDIO DEL DESEMPEÑO**  
**DE CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO**  
**ÓXIDO SÓLIDO CON CONFIGURACIÓN**  
**MICROTUBULAR**

Tesis que presenta:  
César Ignacio Ramos Villegas  
Para obtener el grado en:  
**Maestría en Ciencias (Ingeniería Química)**

Asesor: Dr. Hugo Joaquín Ávila Paredes

Jurado calificador:

Presidente: Dra. Gretchen T. Lapidus Lavine

Secretario: Hugo Joaquín Ávila Paredes

Vocal: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

México, D. F., Diciembre 2015



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROLIPTANA- IZTAPALAPA**  
**DIVISIÓN DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**DESARROLLO Y ESTUDIO DEL DESEMPEÑO  
DE CELDAS DE COMBUSTIBLE TIPO  
ÓXIDO SÓLIDO CON CONFIGURACIÓN  
MICROTUBULAR**

Tesis que presenta:  
**César Ignacio Ramos Villegas**  
Para obtener el grado en:  
**Maestría en Ciencias (Ingeniería Química)**

Asesor: Dr. Hugo Joaquín Ávila Paredes

Jurado calificador:

Presidente: Dra. Gretchen T. Lapidus Lavine

Secretario: Hugo Joaquín Ávila Paredes

Vocal: Dr. Gustavo Tavizón Alvarado

México, D. F., Diciembre 2015

## Agradecimientos

Agradezco a **Dios** por haberme brindado la sabiduría, la paciencia y la fortaleza para poder culminar esta nueva etapa en mi formación académica y profesional. Así como por la salud y bienestar que me obsequio durante esta etapa.

Agradezco a mis padres el **Sr. César Ramos Aquino** y la **Sra. Guadalupe Villegas Manuves** por su apoyo incondicional, por su amor, por su cariño, por haberme alentado siempre por el camino del éxito y de la preparación. Los amo y los admiro, son los mejores padres que pude haber tenido y espero ser siempre un buen hijo.

**A mi familia** les agradezco por estar siempre conmigo brindándome su comprensión, cariño y apoyo, los quiero mucho. En especial a mis hermanos: **Alberto, Román, Erik y Lili**.

Quiero agradecer profundamente a la **Familia Gregorio Escudero** por haberme abierto sus corazones, por siempre preocuparse en mis estudios, como en mi persona y por regalarme su cariño, muchas gracias por sus consejos y palabras de aliento.

A mi preciada novia **Lucia Gregorio Vázquez** le agradezco por creer en mí y alentarme día a día a ser mejor persona, por siempre motivarme para cumplir mis metas y por acompañarme en esta aventura académica. Por tu cariño, paciencia y compañía, muchas gracias mi amor. También quiero agradecer de manera especial a la **Yaya Blanca, Tía Lucy y familia, y a la tía Lili y familia**, por su cariño y a poyo durante la realización de mis estadios de maestría, Gracias.

Por ultimo quiero agradecer a mis profesores, amigos y compañeros de clases, por haberme compartido sus conocimientos e ideas, por su apoyo y amistad. Gracias: **Oscar, Luis, Gregorio, Ilda, Matías, Toño, Miguel, Odín, Marce, Pamela, Bárbara, Dr. Soria, Dr. Ochoa, Dr. Viveros, Dr. Álvarez y Dr. Ignacio González**.

## Agradecimientos técnicos

A mi director de tesis: el **Dr. Hugo J. Ávila Paredes** a quien agradezco de manera especial y sincera por permitirme trabajar a su lado, por la confianza, amistad y apoyo depositados en mí, por sus invaluable aportaciones para realizar el presente trabajo de tesis. Muchas gracias doctor.

Agradezco a la **Dra. Patricia Castillo Ocampo** (UAM-I) y a la **Ing. Anabel González Díaz** (responsable del Laboratorio de Análisis y Caracterización de la UJAT-DAIA), por su ayuda en la realización del análisis de microscopía electrónica de barrido.

Agradezco al **Dr. Guadalupe Ramos Sánchez**, por sus consejos y aportaciones en la realización del análisis de voltamperometría lineal.

Agradezco a la **Universidad Autónoma Metropolitana unidad Iztapalapa** por permitirme forjarme crecer académicamente y profesionalmente en sus instalaciones y a su vez por las facilidades brindadas para el desarrollo de mi tesis. También agradezco el financiamiento de la Secretaría de Ciencia, Tecnología e Innovación del Distrito Federal al proyecto PICS012-060.

## Índice

Agradecimientos.

Agradecimientos Técnicos.

Índice.

Lista de figuras.

Lista de tablas.

RESUMEN.

INTRODUCCIÓN	1
BREVE HISTORIA DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE	2
<b>Capítulo 1. Marco Teórico</b>	<b>3</b>
1.1. El consumo energético y las fuentes de energía renovables	
1.2. Celdas de combustible y su principio de operación	4
1.3. Clasificación de las celdas de combustible	5
1.4. Celdas de combustible tipo óxido sólido (SOFC)	7
1.4.1. Principales componentes de las SOFC y sus características	7
1.4.1.1. Materiales anódicos	8
1.4.1.2. Materiales electrolíticos	9
1.4.1.3. Materiales catódicos	11
1.5. Configuraciones geométricas de la SOFCs	15
1.5.1. Configuración plana	16
1.5.2. Configuración tubular	16
1.5.2.1. Configuración micro-tubular	17
1.6. Técnicas para la generación de capas delgadas	17
1.6.1. Técnica de recubrimiento por inmersión (dip coating)	18
1.7. Desarrollo de $\mu$ -SOFC basadas en GDC	19
1.8. Objetivos	22
1.8.1. Objetivo general	22
1.8.2. Objetivos particulares	22
1.9. Hipótesis	22
<b>Capítulo 2 Desarrollo experimental y técnicas de caracterización</b>	<b>23</b>
2.1. Preparación de suspensiones anódicas	23
2.2. Preparación de la suspensión electrolítica	23
2.3. Preparación de suspensiones catódicas	25
2.4. Fabricación de los prototipos $\mu$ SOFC	25
2.5. Armado de las $\mu$ SOFC	28
2.6. Caracterización de las muestras mediante microscopia de electrónica de barrido	29
2.7. Determinación de porosidad del ánodo mediante el método de Arquímedes	30
2.8. Caracterización de los prototipos de $\mu$ SOFC por voltamperometría	31
2.9. Propuesta de configuración del colector de corriente en el ánodo	31
<b>CAPÍTULO 3. Resultados y discusión</b>	<b>33</b>
3.1. Optimización de la composición de la suspensión anódica	33
3.2. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)	34

3.2.1. Optimización de condiciones de cosinterizado de semiceldas y análisis estructural de semiceldas (ánodo-electrolito) mediante microscopía electrónica de barrido	34
3.2.2. Determinación de tamaño promedio de poro de ánodo de semiceldas a partir de imágenes de microscopía electrónica de barrido	39
3.3. Resultados de la determinación de la porosidad del ánodo mediante el método de Arquímedes	41
3.4. Fabricación de los prototipos de $\mu$ SOFC	42
3.4.1. Análisis estructural de una $\mu$ SOFC mediante microscopía electrónica de barrido	44
3.5. Caracterización electroquímica de prototipos de $\mu$ SOFC obtenidos	45
3.5.1. Prototipos de $\mu$ SOFC que no lograron ser caracterizados por voltamperometría	45
3.4.2. Prototipos de $\mu$ SOFC caracterizadas mediante voltamperotetría	47
Conclusiones	51
Referencias	53

## Lista de Figuras

Figura 1. Distribución del consumo energético mundial en el año 2013.	3
Figura 2. Esquema de una celda de combustible.	5
Figura 3. Conductividad iónica de algunos electrolitos en función de la temperatura.	11
Figura 4. Materiales catódicos comúnmente empleados en las SOFCs.	13
Figura 5. Conductividad electrónica de algunos materiales catódicos.	14
Figura 6. Resistencia específica de compósitos de LSCF-GDC.	15
Figura 7. Diagrama esquemático de las configuraciones de soporte de una SOFC; ánodo (A), electrolito (E) y cátodo (C).	16
Figura 8. Representación esquemática de las SOFC: a) plana y b) tubular.	17
Figura 9. Representación de la técnica de inmersión por recubrimiento.	19
Figura 10. Representación del ciclo térmico empleado en el sinterizado de los prototipos.	27
Figura 11. Representación esquemática de los distintos recubrimientos realizados y esquema de un corte transversal de los prototipos.	27
Figura 12. Representación del armado de los prototipos después del secado.	29
Figura 13. A) Kit para determinación de porosidad y B) kit de porosidad montado en la balanza analítica.	30
Figura 14. Configuraciones propuestas del colector de corriente, a) paralelo al núcleo de sacrificio y b) alrededor del núcleo de sacrificio.	32
Figura 15. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de un corte transversal de semiceldas (ánodo-electrolito) basadas en la suspensión A, a) Muestra sinterizada a 1380 °C, 2h con núcleo de mina de grafito, b) Muestra sinterizada a 1380 °C, 4 h con núcleo de PMMA, c) Muestra sinterizada a 1380 °C, 6 h con núcleo de PMMA.	35
Figura 16. Imágenes microscopía electrónica de barrido de superficies de las fases ánodo-electrolito de semiceldas basadas en la suspensión A, a) Muestra sinterizada a 1380 °C, 4 h con núcleo de PMMA, b) Muestra sinterizada a 1380 °C, 6 h con núcleo de PMMA.	35

Figura 17. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de un corte transversal de las semiceldas (ánodo-electrolito) basadas en la suspensión B, a) Muestra sinterizada a 1380 °C, 2 h con núcleo de PMMA, b) Muestra sinterizada a 1380 °C, 4 h con núcleo de PMMA, c) Muestra sinterizada a 1380 °C, 6 h con núcleo de PMMA. 35

Figura 18. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de superficies de las fases ánodo-electrolito de semiceldas basadas en la suspensión B, a) Muestra sinterizada a 1380 °C, 2 h con núcleo de PMMA, b) Muestra sinterizada a 1380 °C, 4 h con núcleo de PMMA, c) Muestra sinterizada a 1380 °C, 6 h con núcleo de PMMA. 36

Figura 19. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de superficies de las fases ánodo-electrolito de semiceldas basadas en la suspensión A, a) Muestra sinterizada a 1420 °C, 2 h con núcleo de PMMA, b) Muestra sinterizada a 1420 °C, 4 h con núcleo de PMMA. 36

Figura 20. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de superficies de las fases ánodo-electrolito de semiceldas basadas en la suspensión A, a) Muestra sinterizada a 1420 °C, 2 h con núcleo de PMMA, b) Muestra sinterizada a 1420 °C, 4 h con núcleo de PMMA. 37

Figura 21. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de superficies de las fases ánodo-electrolito de semiceldas basadas en la suspensión B, a) Muestra sinterizada a 1420 °C, 2 h con núcleo de PMMA, b) Muestra sinterizada a 1420 °C, 4 h con núcleo de PMMA. 38

Figura 22. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de superficies de las fases ánodo-electrolito de semiceldas basadas en la suspensión B, a) Muestra sinterizada a 1420 °C, 2 h con núcleo de PMMA, b) Muestra sinterizada a 1420 °C, 4 h con núcleo de PMMA. 38

Figura 23. Imagen de microscopía electrónica de barrido de superficies de las fases ánodo-electrolito de una semicelda basada en la suspensión A, Muestra sinterizada a 1420 °C, 8 h con núcleo de PMMA. 39

Figura 24. Tamaño promedio de poro en la capa anódica (suspensión A) en función del tiempo de co-sinterizado a 1380 °C y 1420 °C. 40

Figura 25. Tamaño promedio de poro en la capa anódica (suspensión B) en función del tiempo de co-sinterizado a 1380 °C y 1420 °C. 41

Figura 26. Muestra de capa anódica depositada sobre el núcleo de sacrificio (PMMA) después del secado a temperatura ambiente. 42

Figura 27. Fotografía de semiceldas (ánodo-electrolito) basadas en la suspensión A. 43

Figura 28. Prototipo de  $\mu$ SOFC basado en la suspensión A después del sinterizado final. 44



Figura 29. Imagen de microscopía electrónica de barrido de un prototipo de celda de combustible microtubular tipo óxido sólido	45
Figura 30. Imagen de microscopía electrónica de barrido de superficie las fases ánodo-electrolito- cátodo de una celda basada en la suspensión anódica A.	45
Figura 31. Voltamperograma de un prototipo de $\mu$ SOFC basado en la suspensión anódica A a 600 °C.	47
Figura 32. . Voltamperograma de un prototipo de $\mu$ SOFC basado en la suspensión anódica B a 600 °C.	50

#### **Lista de tablas.**

Tabla 1. Principales características de los diferentes tipos de celdas de combustible.	6
Tabla 2. Composición de las suspensiones anódicas.	24
Tabla 3. Composición de la suspensión electrolítica.	24
Tabla 4. Composición de las suspensiones catódicas.	24
Tabla 5. Parámetros de inmersión.	26
Tabla 6. Parámetros de co-sinterizado empleados en la semiceldas (ánodo-electrolito).	26
Tabla 7. Composición de algunas suspensiones anódicas utilizadas.	33
Tabla 8. Parámetros de inmersión evaluados para la realización de los recubrimientos.	34
Tabla 9. Pesos determinados mediante el método de Arquímedes de las suspensiones anódicas.	41
Tabla 10. Parámetros calculados a partir de los datos de la tabla 9.	42

## RESUMEN

Las celdas de combustible tipo óxido sólido (SOFC) representan una buena alternativa para la conversión de la energía química de distintos hidrocarburos en energía eléctrica con eficiencias cercanas al 60 %. Las SOFC convencionales operan a temperaturas cercanas a 1000 °C. Actualmente se busca construir SOFC con una configuración microtubular y que operen a temperaturas intermedias (500-700 °C), para aplicaciones móviles. El óxido de cerio dopado con gadolinio, es una alternativa viable en lugar de zirconia estabilizada con itrio como electrolito debido a su alta conductividad iónica en el intervalo de 500-700°C. El presente estudio se centra en la optimización de las condiciones de fabricación de prototipos de SOFC con configuración microtubular. Los prototipos están conformados por un cermet de Ni-Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-x</sub> como ánodo, Ce<sub>0.8</sub>Gd<sub>0.2</sub>O<sub>2-x</sub> como electrolito y La<sub>x</sub>Sr<sub>(1-x)</sub>Fe<sub>y</sub>Co<sub>(1-y)</sub>O<sub>3</sub> (LSCF) como cátodo. La fabricación se basó en una técnica de recubrimiento por inmersión en suspensiones (dip coating) y los prototipos fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido y voltamperometría lineal. Se optimizaron las composiciones de las suspensiones (anódica, electrolítica y catódica), los parámetros de inmersión y los de sinterizado. Se obtuvieron prototipos de 1.5 cm de longitud y de 1.4 mm de diámetro, los espesores de la capa anódica se encuentran entre 100 a 250 μm, el del cátodo es de 20 μm aproximadamente y el espesor del electrolito se ubicó entre 7-10 μm. También se estimaron los tamaños promedio de poro para la capa anódica, el menor tamaño se obtuvo en las muestras basadas en las suspensión anódica A sinterizadas a 1420 °C por 8 h y fue de 0.74 μm. La caracterización electroquímica mediante voltamperometría lineal no se pudo realizar de manera eficiente y los resultados de dicha caracterización muestran posibles problemas de contacto eléctrico entre los colectores de corriente y los prototipos, o bien a la posible baja reducción del ánodo. Para las mediciones eléctricas se utilizó un flujo de H<sub>2</sub> de 25 ml/min humidificado al 3 %, en un intervalo de temperatura de 500 °C a 700 °C.

## INTRODUCCIÓN

El nivel y el incremento continuo en el consumo de energía a nivel mundial han generado problemas como el agotamiento de los combustibles fósiles, además de contaminación y el calentamiento global causado por las emisiones de gases de efecto invernadero como el dióxido de carbono ( $CO_2$ ). Frente a esta difícil situación, es necesario desarrollar procesos y dispositivos de conversión energética basados en fuentes de energía renovables [1].

La mayor parte de la energía eléctrica que se utiliza actualmente proviene de combustibles fósiles, siendo las reservas de estas limitadas. Las grandes cantidades que se consumen de petróleo a nivel mundial (90.7 millones de barriles por día, al 2013 [2]) son consecuencia principalmente de la demanda energética en la industria, el comercio, las instituciones gubernamentales, agricultura, entre otras [1].

El uso de fuentes de energía renovables podría contribuir a resolver los problemas descritos. La solución a los problemas energéticos actuales no sólo consiste en el desarrollo de procesos y sistemas basados en fuentes de energías renovables, sino en disminuir la cantidad de contaminantes emitidos al ambiente. En este contexto, en que se busca garantizar la sustentabilidad, las celdas de combustible representan una opción prometedora para generar electricidad a partir de distintos combustibles, pudiendo estos provenir de fuentes renovables [1].

## BREVE HISTORIA DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE

Los primeros indicios reportados de la existencia de las celdas de combustible proceden de 175 años atrás aproximadamente. W. Grove realizó, la primera demostración de una celda de combustible en 1839, utilizando dos electrodos de platino sumergidos en ácido sulfúrico, que alimentaba con oxígeno e hidrógeno, respectivamente. Dicho proceso partía de la disociación del  $H_2SO_4$ , la reducción tenía lugar en el electrodo alimentado con  $O_2$  (cátodo), que reaccionaba con los iones  $H^+$  formando agua ( $H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ ); en esta reacción intervenían los electrones, que eran generados en el ánodo durante la oxidación del  $H_2$ , que reaccionaba con el ion  $SO_4^-$  para formar ácido sulfúrico ( $H_2 + SO_4^- \rightarrow H_2SO_4 + 4e^-$ ). Dicho dispositivo trabajaba a temperatura ambiente [3,4].

Años más tarde, en 1952, Francis Thomas Bacon construyó una planta eléctrica de 5 kW con una celda de combustible alcalina. La celda consistía en un ánodo de níquel, un cátodo de óxido de níquel y litio, un electrolito de hidróxido de potasio concentrado al 85 % y se alimentaba con hidrógeno y oxígeno. En los años 60 y 70 fueron empleadas las celdas de combustibles alcalinas basadas en los principios de Bacon en proyectos espaciales de la NASA y algunos prototipos de automóviles y tractores agrícolas [5].

En la década de 1990 se desarrollaron grandes sistemas de celdas de combustible estacionarias para locales comerciales e industriales. En 1993 se construyó el primer vehículo comercial con celdas de combustible de membranas poliméricas por la empresa canadiense Ballard. Desde 2007 las celdas de combustible se distribuyen para aplicaciones estacionarias y auxiliares. Ese mismo año, se concede el Premio Nobel de Química a Gerhard Ertl, cuyos estudios contribuyeron al entendimiento de cómo funcionan las celdas de combustible. En 2008, Honda comienza la venta del vehículo eléctrico con celdas de combustible, FCX Clarity [5,6]. Actualmente el desarrollo de celdas combustible empleando configuraciones con dimensiones micrométricas (o submilimétricas) ha abierto nuevas oportunidades de encontrar mejoras en la operación de las celdas que a su vez permitan obtener mayores eficiencias y estabilidad química de los materiales que componen las celdas de combustible.

## CAPÍTULO 1. Marco Teórico

### 1.1. El consumo energético y las fuentes de energía renovables

En la actualidad el crecimiento poblacional y la urbanización de nuevos espacios físicos están contribuyendo al aumento en la demanda energética. Además, la mayor parte de la energía que se emplea actualmente proviene de combustibles fósiles (petróleo, carbón y gas natural), cuyo proceso de conversión energética provoca emisiones de contaminantes al medio ambiente. En la Figura 1 se observa la distribución del consumo de energía mundial en el año 2013. Apenas el 2 % del consumo energético proviene de las llamadas energías renovables (por ejemplo: energía solar, energía eólica, energía geotérmica y energía hidráulica), mientras que otras fuentes alternas como los biocombustibles y energía hidráulica representan el 1 y el 7 %, respectivamente. Por otra parte, la energía nuclear representa el 4 % del consumo global. El consumo energético mundial es abastecido principalmente por el uso de combustibles fósiles, los cuales constituyeron el 86 % del consumo total en el 2013, lo cual denota la alta dependencia de este medio como principal proveedor de energía. Sin embargo, en la actualidad se desarrollan tecnologías basadas en energías alternas sustentables, de manera que se disminuya la dependencia energética actual en las fuentes fósiles [7].

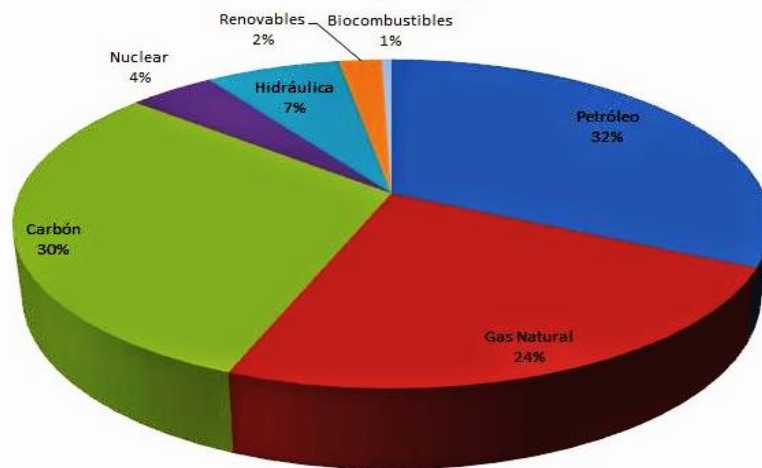


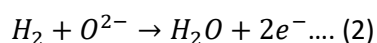
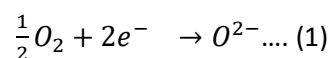
Figura 1. Distribución del consumo energético mundial en el año 2013<sup>[7]</sup>.

Las celdas de combustible representan una opción prometedora como medio para generar energía limpia. A continuación se describe el funcionamiento y las ventajas de esta tecnología.

## 1.2. Celdas de combustible y su principio de operación

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que a partir de la energía química de los combustibles (comúnmente hidrógeno) y de un oxidante (oxígeno) producen energía eléctrica directamente. El proceso involucrado presenta una alta eficiencia y bajo impacto ambiental, debido a que se evitan los pasos intermedios de la producción de calor y trabajo mecánico, típicos de la mayoría de los métodos convencionales de generación de energía. En el proceso de conversión de energía, el combustible y el oxidante se suministran continuamente para permitir la operación continua de la celda. Aunque las celdas de combustible podrían, en principio, procesar una amplia variedad de combustibles y oxidantes, de mayor interés hoy en día son aquellas celdas que utilizan combustibles comunes (o sus derivados) o hidrógeno como agente reductor, y el aire del ambiente como el oxidante [8]. En su forma más simple, una celda de combustible consiste de dos electrodos (un ánodo y un cátodo) con un electrolito entre ellos (ver Figura 2).

En el caso de celdas con electrolitos conductores de iones de oxígeno, en el cátodo ocurre una reacción de reducción (Ecuación 1), de manera que el oxígeno alimentado a la celda se disocia formando iones de oxígeno, los cuales se transportan hacia el electrodo opuesto, a través del electrolito. Luego, en el ánodo ocurre una reacción de oxidación (Ecuación 2): el hidrógeno reacciona con los iones de oxígeno para producir agua y electrones. Los electrones generados se transfieren a través de un circuito externo, de ánodo a cátodo. La fuerza impulsora para la difusión iónica a través del electrolito, reside en la diferencia de actividad del oxígeno y en la diferencia de potencial o voltaje, que hay entre el ánodo y cátodo [9].



La reacción global que resume las reacciones que están presentes en una celda de combustible, es parecida a la de combustión (Ecuación 3), con la diferencia de que en lugar de luz y calor se obtienen electricidad y calor.

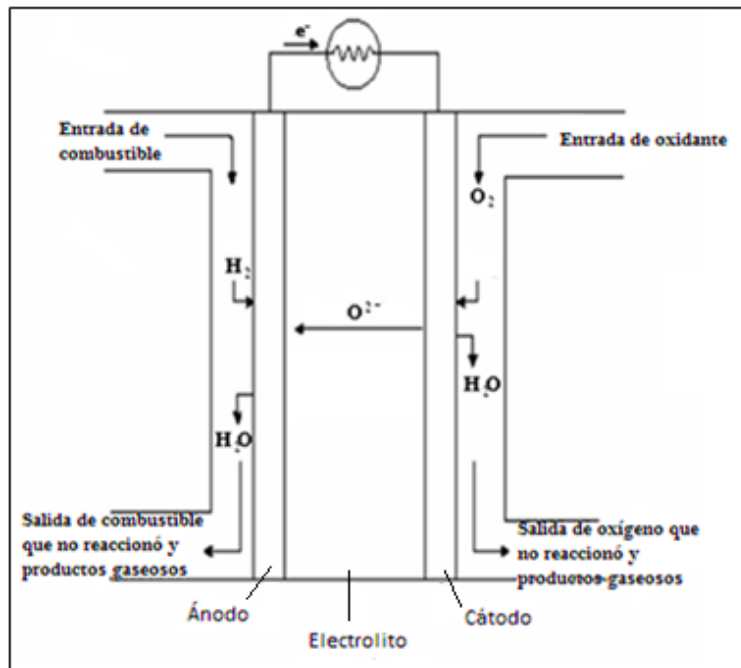
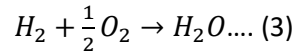


Figura 2. Esquema de una celda de combustible [9].

Dependiendo del tipo de celda de combustible que se trate, el electrolito puede conducir iones O<sup>2-</sup> o H<sup>+</sup>. Ambos transportes iónicos no ocurren simultáneamente y en dirección opuesta. Además, el electrolito puede ser un líquido o un sólido.

### 1.3. Clasificación de las celdas de combustible

Existen diversos tipos de celdas de combustible, las cuales se clasifican normalmente con base en el tipo de material con que está hecho el electrolito: celdas de membrana polimérica (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFC), celdas de combustible alcalinas (Alkaline Fuel Cells, AFC), celdas de combustible de ácido fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cells, PAFC), celdas de combustible de carbonatos fundidos (Molten Carbonate Fuel Cells, MCFC) y las celdas de combustible tipo óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cells, SOFC). En la

Tabla 1 se muestran las principales características de los diferentes tipos de celdas de combustible.

Tabla 1. Principales características de los diferentes tipos de celdas de combustible [10].

Tipo de Celda	Ion móvil	Intervalo de temperatura de operación (°C)	Combustible	Potencia (MW)	Eficiencia (%)	Eficiencia con co-generación (%)	Electrodos basados en Pt/Ru
PEMFC	H <sup>+</sup>	60-100	H <sub>2</sub> ([CO] < 10ppm), Metanol, Etanol	>0.25	45-60		Sí
AFC	OH <sup>-</sup>	70-120	H <sub>2</sub> puro	0.01-0.12	40-60		Sí
PAFC	H <sup>+</sup>	160-220	H <sub>2</sub> (< 0.5 %)	0.2-10	50	~85	Sí
MCFC	(CO <sub>3</sub> ) <sup>2-</sup>	600-700	Hidrocarburos (H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> )	0.25-100	50	65	No
SOFC	H <sup>+</sup> , O <sup>2-</sup>	500-1000	Hidrocarburos (H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , CO)	1-500	60	85	No

En la Tabla 1 se muestran valores promedio de la eficiencia que las distintas celdas de combustible ofrecen, así como la diversidad de combustibles a emplear en las celdas, principalmente en las tipos MCFC y SOFC. Además, éstas no requieren electrodos basados en Pt/Ru a diferencia de los otros tipos de celdas de combustible. Otra característica que se observa en la Tabla 1, son los iones móviles que intervienen en el proceso de conversión de energía química en eléctrica.

Además de la clasificación por tipo de material electrolítico, las celdas de combustible se dividen en dos categorías, las de baja temperatura de operación (< 220 °C) y las de alta temperatura (que operan en un intervalo de 500 a 1000 °C). La temperatura de operación de las celdas de combustible se considera de suma importancia, ya que repercute directamente en las propiedades fisicoquímicas y termodinámicas de los componentes de las celdas, así como en la elección del combustible a emplear [10].



#### **1.4. Celdas de combustible tipo óxido sólido (SOFC)**

De las distintas clases de celdas de combustible, las de tipo óxido sólido tienen eficiencias cercanas al 60 %, pueden operar con distintos hidrocarburos como combustible y no emiten ruido. En ellas, el electrolito es un cerámico que separa los electrodos, los aísla eléctricamente y forma un puente iónico entre ellos. [11].

Los orígenes de este tipo de dispositivos se remontan a finales del siglo XIX. En aquella época Nernst observó en la Universidad de Göttingen, que la zirconia estabilizada ( $ZrO_2$  dopado con Ca, Mg o Y) era un aislante a temperatura ambiente, pero un conductor iónico en el intervalo de 600 a 1000 °C; y un conductor mixto (tanto eléctrico como iónico) a alrededor de los 1500 °C [12]. Fue hasta 1930 que se empezaron a desarrollar las primeras celdas de combustible tipo óxido sólido por parte de investigadores suizos, mediante el uso de zirconia como electrolito en un primer dispositivo [13]. Las SOFC están formadas por dos electrodos y un electrolito cerámicos (en estado sólido), siendo habitualmente este último un conductor iónico de oxígeno [14,15].

##### **1.4.1. Principales componentes de las SOFC y sus características**

Los materiales electrónicos y electrolíticos a utilizar en las SOFC deben cumplir con una serie de requisitos: [16].

- Los componentes no deben reaccionar entre sí a las condiciones de fabricación y operación, para evitar la posible formación de fases secundarias en las interfaces, que pueden generar caídas óhmicas en el dispositivo.
- Los materiales deben poseer coeficientes de expansión térmica similares, con la finalidad de evitar posibles fracturas y separación de los componentes por fatiga mecánica.
- La microestructura no debe modificarse con el tiempo a la temperatura de operación, lo cual causaría una variación en la respuesta de la celda durante su funcionamiento.

Por otra parte, se desea que los componentes sean de bajo costo y que su fabricación sea sencilla, de manera que se facilite una producción a gran escala. En las secciones subsecuentes se indican los principales materiales empleados en el desarrollo de las SOFC y sus características [16].

#### **1.4.1.1. Materiales anódicos**

El ánodo debe ser un conductor iónico y electrónico (mixto). También debe presentar estabilidad química en el ambiente reductor originado por el combustible que se emplee. Debe ser poroso de manera que permita el paso del combustible hasta la interfase triple (electrolito-ánodo-gas; triple phase boundary, TPB), en donde ocurre la reacción electrocatalítica. El ánodo debe cumplir generalmente con los siguientes requisitos [17]:

- Conductividad electrónica alta ( $\sim 100 \text{ Scm}^{-1}$ ).
- Conductividad iónica que permita la oxidación del hidrógeno con los iones  $\text{O}^{2-}$ .
- Estabilidad química a bajas presiones parciales del oxígeno ( $10^{-20}$  bar).
- Elevada actividad catalítica para la reacción de oxidación de hidrógeno.
- Evitar deposición de carbón.
- Área de la TPB relativamente grande.

Las celdas de combustible diseñadas para trabajar con hidrógeno, basan sus ánodos en el níquel metálico, debido a la capacidad que posee para activar el hidrógeno [17]. De esta manera los cermets (compósito cerámico-metal) de Ni-YSZ representan los materiales anódicos más utilizados en las SOFC, por su alta conductividad electrónica debido al Ni, alta conductividad iónica proporcionada por la zirconia estabilizada con itria (YSZ, yttria stabilized zirconia), y excelente actividad catalítica para la oxidación electroquímica de combustible.

Un ajuste de las propiedades termo-mecánicas y el incremento de la TPB se logra al mezclar el níquel metálico con el mismo material utilizado para el electrolito [18]. La capacidad electrocatalítica del cermet Ni-YSZ puede ser limitada al disminuir la temperatura de operación, debido a la reducción de la conductividad del material electrolítico.

Cambiando el material conductor iónico, se podría incrementar la actividad del ánodo a menores temperaturas, siempre que el material conductor iónico sea estable en atmósferas reductoras [18].

Otros materiales alternos son los óxidos mixtos; entre los materiales con mejores expectativas están  $(La, Sr)(Cr, Mn)O_3$  con diferentes relaciones de Cr/Mn. Otros potenciales materiales a utilizar como ánodo son las fases derivadas del  $SrTiO_3$  sustituidos con diferentes elementos, cuya fórmula general es  $(La, Sr)(Ti, M)O_3$  donde M puede ser Ga, Mn, Sc, entre otros [19].

La Ceria dopada con gadolinio o lantano (GDC o LDC) es un excelente conductor de iones de oxígeno, también es químicamente y mecánicamente compatible con el electrolito LSGM ( $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_3$ ) y tiene buena conductividad iónica (por ello puede ser utilizado como electrolito) y dependiendo de las condiciones de operación exhibe una conductividad electrónica aceptable. Por lo tanto, se espera que Ni-GDC o Ni-LDC sean ánodos eficaces. Otra propuesta es emplear Ni-GDC con un electrolito basado en GDC, debido a su compatibilidad térmica y mecánica, además de la alta conductividad que este material ofrece a bajas temperaturas [20].

#### **1.4.1.2. Materiales electrolíticos**

El electrolito es un conductor iónico que puede ser de aniones o protones. Los materiales electrolíticos a emplear en las SOFC requieren de algunas características que se describen a continuación [10-20].

- Solamente debe transportar iones de oxígeno o protones.
- Alta conductividad iónica ( $\sim 0.1-1 \text{ Scm}^{-1}$ ).
- Poseer un coeficiente de expansión térmica similar al de los electrodos.
- Estabilidad química de la fase a las condiciones de fabricación, de arranque y de operación de la celda.

- La capa del electrolito debe ser delgada para que la resistencia óhmica se minimice, pero al mismo tiempo gruesa para evitar que se fracture durante los ciclos térmicos debido a la contracción y expansión.

El material más comúnmente utilizado como electrolito en las SOFC es la YSZ con una composición de 8-10 % molar de  $Y_2O_3$ , debido a que presenta una elevada conductividad iónica (promedio de  $\sim 4.6 \times 10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ) en el intervalo de temperatura de 800-1000 °C. En este material, el mecanismo de conducción de iones de oxígeno es vía vacancias de oxígeno. La generación de vacancias de oxígeno en la red cristalina se produce por la sustitución parcial de zirconio ( $Zr^{4+}$ ) por otro elemento de menor valencia (dopante), el itrio ( $Y^{3+}$ ), con el fin de que se conserve la electroneutralidad del material [15-21].

Las SOFC convencionales operan a temperaturas alrededor de 1000 °C, sin embargo en dichas condiciones se presentan inconvenientes relacionados con la degradación de los componentes de la celda y la restricción del tipo de materiales a utilizar para interconectores y soportes, lo que incrementa el costo de estos dispositivos. Por ello, se requiere reducir la temperatura de operación al intervalo de 500-700 °C, tratando de conservar la alta eficiencia de las celdas. Uno de los cerámicos más prometedores para ser utilizado como electrolito en este tipo dispositivos es la ceria dopada (con gadolinio, GDC o samario, SDC). En el caso de GDC, existe un máximo de conductividad en función de la composición alrededor de 10-20 % mol de Gd y para el SDC se presenta a una composición de 10-15 % mol de Sm, según lo reportado en la literatura [21].

En la Figura 3, se presentan algunos materiales empleados como electrolitos en las SOFCs y su conductividad iónica en función de la temperatura, en donde se puede ver que GDC presenta una mayor conductividad iónica que YSZ en el intervalo de 400 a 700 °C, lo que lo convierte en un buen candidato para ser utilizado como electrolito en las SOFCs operando a temperaturas intermedias (500-700 °C).

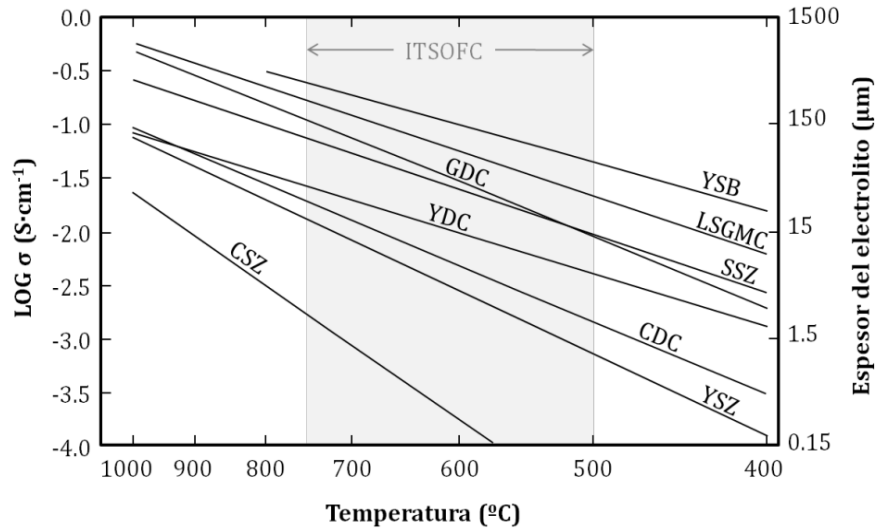


Figura 3. Conductividad iónica de algunos electrolitos en función de la temperatura:  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{0.75}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.25}$  (YSB);  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.115}\text{Co}_{0.085}\text{O}_3$  (LSGMC);  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  (GDC);  $(\text{ZrO}_2)_{0.8}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_{0.2}$  (SSZ);  $\text{Ce}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{1.96}$  (YDC);  $\text{Ce}_{0.9}\text{Ca}_{0.1}\text{O}_{1.8}$  (CDC);  $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$  (YSZ);  $\text{Zr}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{O}_{1.85}$  (CSZ) <sup>[18]</sup>.

#### 1.4.1.3. Materiales catódicos

El cátodo debe tener una estructura que permita el rápido transporte de los reactantes y especies producidas. En él se reduce el oxígeno a iones de oxígeno, proceso que depende principalmente de la presión parcial del oxígeno, temperatura y características del material. Comúnmente es usado como soporte de celdas tubulares tipo SOFC. El cátodo frecuentemente limita o controla la resistencia global de la celda, debido a su elevado sobrepotencial. Algunos de los requerimientos que debe cumplir el cátodo son los siguientes [22]:

- Alta conductividad eléctrica (preferentemente  $> 100 \text{ S/cm}$  en una atmósfera oxidante).
- Alta conductividad iónica.
- Coeficiente de expansión térmica similar a los otros componentes.
- Compatibilidad química con el electrolito.
- Debe ser delgado y poroso.
- Estable en medios oxidantes.

- Catalizar la disociación de oxígeno.
- Área de la TPB relativamente grande.

El semiconductor tipo-p de manganita de lantano dopado con estroncio ( $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{MnO}_3$ ) es uno de los materiales más utilizados en dispositivos tipo SOFC. Los materiales tipo perovskitas presentan valores elevados de conductividad iónica y electrónica. Ya que este tipo de celdas trabajan a temperaturas altas (800-1000 °C) debido a su estabilidad con los electrolitos de zirconia, se ha mezclado LSM con YSZ con la finalidad de aumentar el área de la TPB y con ello los sitios de reacción, y a su vez reducir la polarización del electrodo. Sin embargo, las perovskitas de óxidos mixtos presentan mayor eficiencia como electrocatalizadores que la manganita de La-Sr, como es el caso de LSF ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$ ), LSC ( $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$ ) los cuáles son los materiales más explorados como cátodos [23].

Por otra parte, a pesar de la baja conductividad eléctrica que exhibe el cátodo de LSF, éste es uno de los mejores candidatos a usarse a temperaturas entre 650 y 800 °C. Recientemente, uno de los cátodos que proporcionan mayor rendimiento en las SOFC es el LSCF ( $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Fe}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_3$  ( $x\sim 0.4, y\sim 0.2$ )), con un electrolito de GDC, debido a su estabilidad y compatibilidad [26]. Existe una gran variedad de materiales usados como cátodos, los cuales poseen propiedades a considerar, tales como coeficiente de expansión térmica (TEC), conductividad electrónica ( $\sigma_e$ ) y conductividad iónica en aire ( $\sigma_i$ ) tal y como se observa en la Figura 4, lo que permite elegir el material más adecuado a emplear.

En el presente trabajo se utilizó un compuesto de LSCF como material catódico, debido a su compatibilidad térmica y mecánica con el electrolito de GDC, además de presentar una buena conductividad iónica y eléctrica en un intervalo de temperatura de operación intermedia (500-700 °C).

Composición	TEC ( $\times 10^{-6} \text{K}^{-1}$ )	T ( $^{\circ}\text{C}$ )	$\sigma_p(\text{Scm}^{-1})$	$\sigma_n(\text{Scm}^{-1})$
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	11.8	900	300	$5.93 \times 10^{-7}$
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_3$	11.7	800	240	
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	13	800	130	
$\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{MnO}_3$	12	950	220	
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CoO}_3$	19.1	800	1020	
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3$	20.5	800	1600	0.22
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$	12.2	750	155	
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$		800	369	0.205
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$	16.3	800	129	$5.6 \times 10^{-3}$
$\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	13.7	750	290	
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	20.1	600	1050	
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	15.4	600	125	
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Mn}_{0.2}\text{O}_3$	18.1	500	1400	
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	21.1	800	269	0.058
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	15.3	600	330	$8 \times 10^{-3}$
$\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	16.8	600		
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	14.8	800	87	$2.2 \times 10^{-3}$
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$	19.3	800	1000	$4 \times 10^{-2}$
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_3$	19.2	700	1400	
$\text{Pr}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$	12.8	800	76	$1.5 \times 10^{-3}$
$\text{Pr}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Co}_{0.2}\text{Mn}_{0.8}\text{O}_3$	11.1	800	200	$4.4 \times 10^{-5}$
$\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{CoO}_3$	21.5	800	295	0.133
$\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{FeO}_3$	20.2	800	29	0.064
$\text{Sr}_{0.85}\text{Ce}_{0.15}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	18.5	800	39	0.016
$\text{Sr}_{0.9}\text{Ce}_{0.1}\text{Fe}_{0.8}\text{Ni}_{0.2}\text{O}_3$	18.9	800	87	0.04
$\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{CoO}_3$	25	800	912	0.76
$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_3$	22.3	800	1349	0.093
$\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.35}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	14.9	800	158	$4 \times 10^{-3}$
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{FeO}_3$	16.3	800	129	$5.6 \times 10^{-3}$
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_3$	17.5	800	302	$8 \times 10^{-3}$
$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	20.3	800	490	
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3$	13.9	800	32	$2.2 \times 10^{-3}$
$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$	17.6	800	350	

Figura 4. Materiales catódicos comúnmente empleados en las SOFCs [23].

Actualmente existen reportes del uso de compósitos de LSCF-GDC como cátodos, los cuales han permitido obtener densidades de potencias de 1.31 y 1.29  $\text{Wcm}^{-2}$  a 550 y 600 °C respectivamente [24], mientras que empleando un compuesto de LSM-GDC se ha reportado una densidad de potencia máxima de 0.14  $\text{Wcm}^{-2}$  a 550 °C [25]. Esto se debe a la estabilidad del LSCF y GDC a la temperatura de operación, además del coeficiente de expansión similar que poseen. En la Figura 5 se presenta la conductividad electrónica de algunos de los materiales catódicos en función de la temperatura.

Tal y como se puede ver en la Figura 5 el LSCF es un material prometedor para emplear a temperaturas intermedias, debido a la alta conductividad que presenta con respecto al LSM, material comúnmente empleado. Además presenta baja resistencia específica cuando se tiene una relación de 70-30 y 50-50 % en peso de LSCF-GDC, como se muestra en la Figura 6. El uso de un compuesto de LSCF-GDC como cátodo en un dispositivo SOFC empleando GDC como electrolito promete buenas eficiencias operando a temperaturas intermedias.

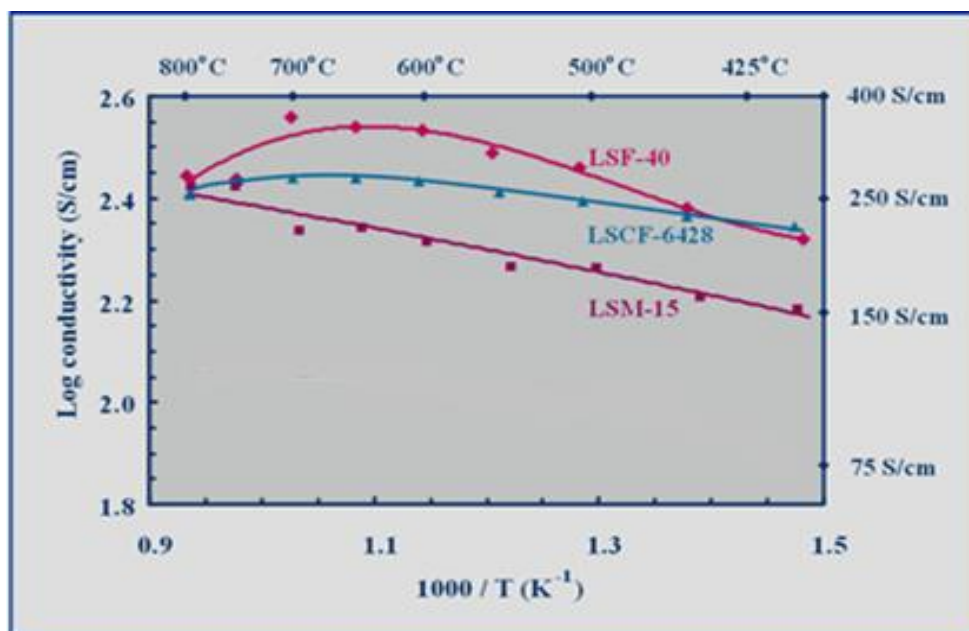


Figura 5. Conductividad electrónica de algunos materiales catódicos [26].



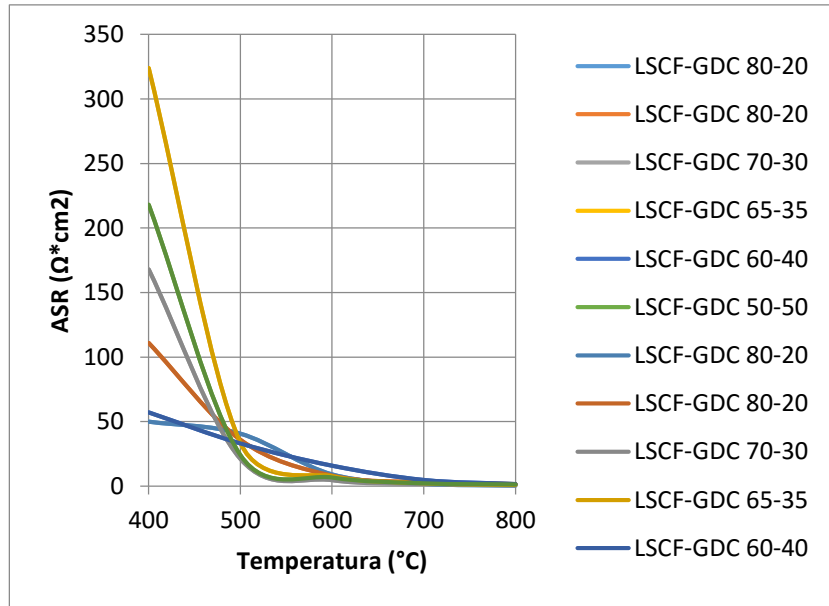


Figura 6. Resistencia específica de compósitos de LSCF-GDC <sup>[27]</sup>.

### 1.5 Configuraciones geométricas de las SOFC

Al utilizar componentes en estado sólido, las celdas de combustible tipo óxido sólido pueden ser fabricadas con diferentes formas geométricas con el objeto de aumentar la eficiencia de la celda. Convencionalmente las SOFC se construyen en configuraciones plana o tubular. Las celdas individuales tanto planas y tubulares tipo SOFC se clasifican con base en sus configuraciones de soporte en dos categorías principales [28]:

- a) Auto-soportadas: Uno de los componentes de la celda (a menudo la capa más gruesa) actúa como el soporte estructural de la celda. Así, las celdas individuales pueden ser diseñadas como electrolito, ánodo o cátodo soportado.
- b) Soportadas-externamente: Las celdas se conforman de capas delgadas sobre los interconectores o un sustrato poroso.

Las diversas configuraciones de apoyo para SOFC se muestran esquemáticamente en la Figura 7.

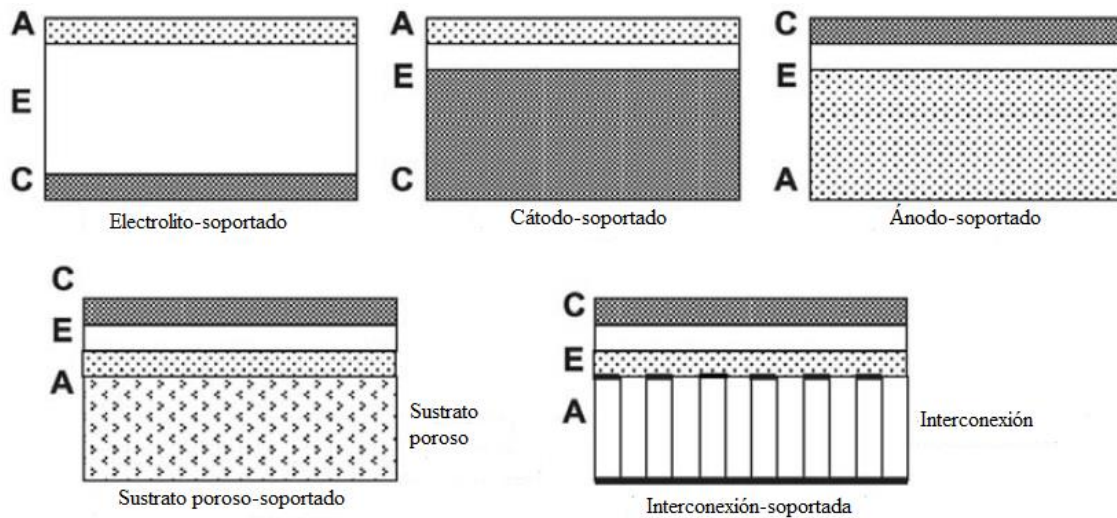


Figura 7. Diagrama de las configuraciones de soporte de una SOFC; ánodo (A), electrolito (E) y cátodo (C) [29].

### 1.5.1. Configuración plana

La arquitectura plana (Figura 8a), exhibe la ventaja de que la conexión se realiza en serie entre celdas de manera interna, mientras que en el caso de la configuración tubular, esta conexión es externa, lo que genera más pérdidas de carga.

El sellado del gas por compresión de los elementos que forman la celda con geometría plana es complicado y suele llevar asociada la degradación de las superficies en contacto. Aun así es la más usual [29].

### 1.5.2. Configuración tubular

En el diseño tubular (Figura 8b), los sistemas de celdas de combustible presentan una distribución análoga a la de un intercambiador de calor de tubos y coraza, donde cada tubo es una celda. Dependiendo del electrodo que esté al interior de los tubos, se alimentará en dicho espacio aire o el combustible. El otro electrodo se encontrará al exterior de los tubos. Entre las cámaras anódica y catódica se aplica un sellado para construir el sistema de celdas, en el cual éstas se conectan en arreglos en serie y paralelo para lograr suministrar la potencia eléctrica que sea requerida [30].

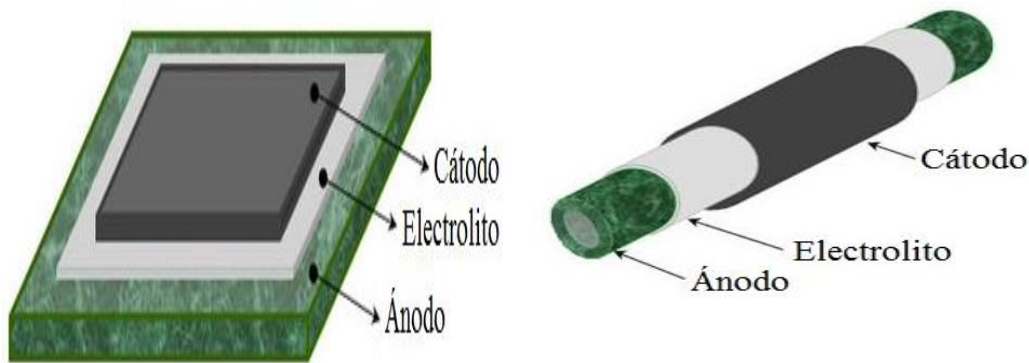


Figura 8. Representación esquemática de las SOFC: a) plana y b) tubular <sup>[31]</sup>.

### 1.5.2.1. Configuración microtubular

Las SOFC microtubulares ( $\mu$ SOFC) han atraído recientemente gran atención debido a su temperatura de funcionamiento más baja, su mayor tolerancia a ciclos térmicos, su más rápida capacidad de puesta en marcha y mayor densidad de potencia volumétrica en comparación con las SOFC tubulares convencionales [32].

El importante desarrollo en los años 90 de los procesos basados en extrusión de tubos delgados de YSZ, con espesores de pared de entre 100 y 200  $\mu\text{m}$ , que podrían utilizarse como electrolito para la operación SOFCs, abrió el campo de la investigación de las  $\mu$ SOFC [33]. Actualmente, la arquitectura más utilizada para las  $\mu$ SOFC se basa en tener como soporte el ánodo. Esto se debe a la dificultad para la preparación de una densa capa de electrolito sobre una superficie de soporte de cátodo poroso (principalmente por la reactividad entre ellos durante el sinterizado) y a las relativamente elevadas pérdidas óhmicas en las celdas de soporte electrolítico [34].

### 1.6. Técnicas para la preparación de capas delgadas

El campo de investigación en el desarrollo de SOFC es muy extenso y no se restringe solamente a la búsqueda de materiales que hagan más eficiente los dispositivos, o que reduzcan su temperatura de operación. El ensamblaje y la optimización del proceso de fabricación de los prototipos son factores importantes para generar mejores resultados.

Uno de los aspectos en los cuales se trabaja es en desarrollar técnicas o métodos que permitan generar capas delgadas de uno de los componentes y al mismo tiempo generar la capa soporte de los dispositivos, con la finalidad de mejorar las propiedades mecánicas y eléctricas de los prototipos. Existen varios métodos que permiten lograr dicho objetivo, como lo son el prensado isostático, la serigrafía, el depósito por vapor químico, por mencionar algunos [35]. En el presente proyecto se emplea la técnica de recubrimiento por inmersión (dip coating); esta técnica presenta la ventaja de ser un método sencillo de realizar, con un costo operativo bajo, y no se requieren equipos o materiales sofisticados, además de que permite controlar el espesor de las capas a generar. En el siguiente apartado se explica de manera genérica en que consiste el método.

#### **1.6.1. Técnica de recubrimiento por inmersión (dip coating)**

El recubrimiento por inmersión es una forma usual de fabricar capas delgadas de distintos materiales en actividades de investigación. Las capas delgadas son aplicadas sobre un sustrato plano o cilíndrico (ver Figura 9). El proceso de recubrimiento por inmersión utilizado en la obtención de dispositivos de SOFC se realiza comúnmente en cinco pasos [36]:

- Inmersión: El sustrato es sumergido dentro de la solución del material de recubrimiento a una velocidad constante.
- Inicio de la formación de capa: El sustrato permanece en la solución por un tiempo determinado y comienza a ser retirado.
- Formación de capa: La capa delgada se deposita en el sustrato mientras es extraído de la solución. La extracción se realiza a una velocidad constante para evitar sacudidas. La velocidad determina el espesor de la capa del recubrimiento (una velocidad de extracción mayor produce una capa de recubrimiento más gruesa).
- Drenado: El exceso de líquido se drena de la superficie.
- Evaporación: El disolvente se evapora del líquido, formando la película.

En un proceso continuo, estos pasos se ejecutan uno luego del otro en forma directa. Subsecuentemente se realiza el secado de la capa depositada en el sustrato, con la finalidad de eliminar restos del solvente u otros aditivos presentes en la solución.

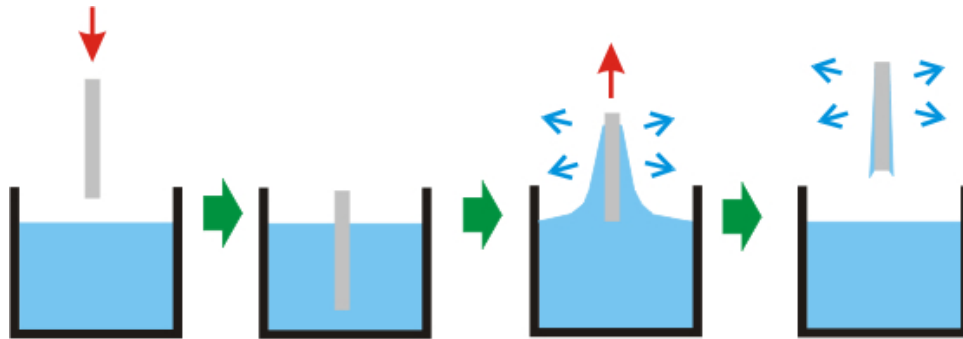


Figura 9. Representación de la técnica de inmersión por recubrimiento [37].

### 1.7. Desarrollo de $\mu$ -SOFC basadas en GDC

Recientemente el desarrollo de celdas combustible tipo óxido sólido empleando configuraciones con dimensiones calificadas de micrométricas ha abierto nuevas oportunidades para obtener mayores eficiencias y estabilidad química de los materiales que componen las celdas de combustible.

En 2008 T. Suzuki y colaboradores [38] lograron construir prototipos de  $\mu$ -SOFC de 1.6 mm de diámetro externo y 10 mm de longitud (longitud del cátodo de 7 mm) utilizando  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$ -NiO (GDC-NiO, con una relación en peso de 1:1) como ánodo,  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$  (GDC) como electrolito y  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  -  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$  (LSCF-GDC) como cátodo. Las densidades de potencia eléctrica máximas de dichos prototipos fueron de 400, 857 y 1000  $\text{mW}/\text{cm}^2$  a 500, 550 y 570 °C respectivamente. En 2011 T. Suzuki, Y.W. Sin y colaboradores [39] construyeron celdas microtubulares tipo óxido sólido de 1.6 mm de diámetro externo, con una longitud de celda de 12 mm, empleando  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$  - NiO (GDC-NiO, con una relación en peso de 1:1) como ánodo, GDC como electrolito y  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  -  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$  (LSCF-GDC) como cátodo; las densidades de potencia máximas calculadas fueron de 263, 518 y 1310  $\text{mW}/\text{cm}^2$  a 450, 500 y 550 °C.

Como puede verse la densidad de potencia máxima aumentó significativamente si comparamos los valores obtenidos a 500 y 550 °C. El espesor del electrolito fue lo único que cambió considerablemente: de 20 a 10  $\mu\text{m}$ . Cabe mencionar que el grupo de investigación de T. Suzuki son quienes tienen una gran participación en los estudios y desarrollo de las SOFC y en la caracterización de materiales aplicables en este tipo de prototipos.

Se han desarrollado investigaciones sobre los efectos de diferentes modificaciones en la estructura de las  $\mu\text{SOFCs}$  en su desempeño, desde la porosidad de los electrodos, hasta la longitud y diámetro de celda, así como la degradación de las mismas en función del tiempo de operación. A continuación se presentan algunos resultados de estas investigaciones.

Funahashi y colaboradores [40] obtuvieron una mejora significativa en el desempeño de celdas de combustible microtubulares al aumentar la porosidad en el ánodo de 20 a 40% en volumen. Las dimensiones de las celdas eran de 2 mm de diámetro externo y 15 mm de longitud con la longitud del cátodo de 6 mm, utilizando  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$  - NiO (GDC-NiO) como ánodo,  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$  (GDC) como electrolito y  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  (LSCF) como cátodo. La densidad de potencia máxima de las celdas individuales a 550 °C aumentó de 280 hasta 460  $\text{mW} / \text{cm}^2$ .

El efecto de la longitud del tubo en el desempeño de las  $\mu\text{-SOFC}$  fue estudiado por Liu y colaboradores [41]. Para la elaboración de las celdas se depositó una capa de  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$  (GDC) como electrolito sobre una capa basada en  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$  - NiO (GDC-NiO) como ánodo y como cátodo usó  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  -  $\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{2-x}$  (LSCF-GDC). Se determinó la densidad de potencia de celdas con longitudes de 1.5 y 2 cm. Las áreas anódicas efectivas de las celdas con longitud de tubo de 1.5 y 2 cm fueron 0.07 y 0.22  $\text{cm}^2$ , respectivamente. En dicho trabajo se observó la disminución de la densidad de potencia máxima con el aumento de la longitud del tubo. La densidad de potencia máxima a 500, 550 y 600 °C fue de 110, 130 y 160  $\text{mW} / \text{cm}^2$  para la celda de 1.5 cm de longitud y 30, 49 y 90  $\text{mW} / \text{cm}^2$  para la celda de 2 cm de longitud. Los resultados indican claramente que el rendimiento de las celdas está fuertemente limitado por su longitud.

En 2011 T. Yamaguchi y colaboradores [42] estudiaron la degradación de celdas microtubulares basadas en NiO-GDC, GDC y LSCF-GDC como ánodo, electrolito y cátodo, respectivamente, con un diámetro de celda de 1.8 mm; la celda exhibió una densidad de potencia máxima de 150 y 340 mW/cm<sup>2</sup> a 500 y 550 °C, respectivamente. Con condiciones de operación de 0.7 V y un flujo de 25 ml/min de H<sub>2</sub> humidificado (3 % H<sub>2</sub>O). La celda mostró una buena estabilidad con una tasa de degradación de 0.25 % / 100 h bajo condiciones de operación de 200 mA y 0.75 V.

Las principales líneas de investigación sobre  $\mu$ -SOFC se enfocan en el desarrollo de materiales que permitan operar estos dispositivos a temperaturas intermedias o bajas, además de la reducción de las dimensiones (espesor, diámetro, longitud) con la finalidad de encontrar las óptimas que permitan mejorar la eficiencia de los prototipos. Otra de las líneas de estudio tiene el objetivo de reducir los costos de fabricación de las SOFC para lo que se plantean métodos y técnicas que sean relativamente sencillas y fáciles de escalar a nivel industrial.

## **1.8. Objetivos**

### **1.8.1. Objetivo general**

Diseñar una celda de combustible microtubular tipo óxido sólido, para operar en el intervalo de temperatura de 500 a 700 °C utilizando hidrógeno como combustible.

### **1.8.2. Objetivos particulares**

- Optimizar condiciones de preparación e integración de materiales en la celda microtubular, basándose en procesos de inmersión en suspensiones.
- Determinar y analizar el desempeño de las celdas, en términos de curvas de polarización.
- Analizar la degradación y correlacionar ésta con los posibles cambios en las propiedades estructurales de los elementos de la celda durante la operación.

## **1.9. Hipótesis**

El uso de la técnica de recubrimiento por inmersión permitirá fabricar prototipos de celdas de combustible tipo óxido sólido microtubulares basados en electrolitos de ceria dopada con gadolinio, para operaren el intervalo de 500 – 700 °C.



## **CAPÍTULO 2. Desarrollo experimental y técnicas de caracterización**

### **2.1. Preparación de suspensiones anódicas**

Se prepararon dos suspensiones anódicas, ambas con una relación en peso de  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-x}$  a NiO de 1:1, una con 10 y la otra con 20 % en peso de sólidos (en base libre de aglomerante y plastificante de polimetilmetacrilato (PMMA), material utilizado como formador de poros) empleando un vehículo (basado en  $\alpha$ -terpineol; Fuel Cell Materials) y 2-butanona (Alfa Aesar, 99 % pureza) como solvente. El orden en el que se agregaron las sustancias en la preparación de las suspensiones es el siguiente: PMMA en polvo (TechPolymer, 99 % pureza),  $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-x}$  (GDC20-TC, Fuel Cell Materials, 6.0 m<sup>2</sup>/g), NiO (Fuel Cell Materials, 3.6 m<sup>2</sup>/g), luego se agregan el vehículo y el solvente. Por último se añaden etil-celulosa (Sigma Aldrich, 99 % pureza) y bis (2-etil-hexil)-ftalato (Alfa Aesar, 98 % pureza), cuya función en la suspensión es la de aglomerante y plastificante respectivamente. Cada suspensión se homogeneizó en frascos de vidrio con esferas de zirconia (GlenMills) sobre un molino de cilindros por 24 h, las cuales fueron agregadas al recipiente antes de adicionar las sustancias precursoras de cada suspensión. Las esferas representan no más del 30 % del volumen del recipiente de vidrio y guardan una relación aproximada de 61 g de esferas de 10 mm de diámetro y 409 g de esferas de 5 mm de diámetro. En la Tabla 2 se muestran las composiciones para cada suspensión anódica, nombradas A y B.

### **2.2. Preparación de la suspensión electrolítica**

Para preparar la suspensión del electrolito se utilizó ceria dopada con gadolinio ( $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-x}$ ; GDC20-TC, Fuel Cell Materials, 32.0 m<sup>2</sup>/g) y el mismo vehículo basado en  $\alpha$ -terpineol. En la Tabla 3 se muestra la composición de la suspensión electrolítica. La suspensión se homogeneizó en frasco de vidrio con esferas de zirconia por 24 h en un molino de cilindros.

Tabla 2. Composición de las suspensiones anódicas.

Sustancia	Composición (% p)	
	Suspensión A	Suspensión B
$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-x}$	20.5	25.1
NiO	20.5	25.1
Polimetilmetacrilato (PMMA)	5.0	12.6
Etil-celulosa	0.1	0.5
Bis(2-etil-hexil)-ftalato	1.0	4.7
Vehículo	30.0	16.4
2-butanona	22.8	15.5

Tabla 3. Composición de la suspensión electrolítica.

Sustancia	Composición (% p)
$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-x}$	20
Vehículo	80

Tabla 4. Composición de las suspensiones catódicas.

Sustancia	Composición (% p)	
	Suspensión A	Suspensión B
$La_xSr_{(1-x)}Fe_yCo_{(1-y)}O_3$ (LSCF)	41.5	29.1
Polimetilmetacrilato (PMMA)	4.6	4.6
Vehículo	30.8	30.7
2-butanona	23.1	23.1
$Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-x}$	---	12.5

### **2.3. Preparación de suspensiones catódicas**

Se prepararon dos suspensiones catódicas: una de  $\text{La}_x\text{Sr}_{(1-x)}\text{Fe}_y\text{Co}_{(1-y)}\text{O}_3$  (LSCF-P, Fuel Cell Materials) y otra de un compuesto de LSCF-GDC, ambas con 10 % en peso de sólidos de PMMA (ver Tabla 4) siguiendo el mismo procedimiento que para la suspensión anódica. La suspensión se homogeneizó en frascos de vidrio con esferas de zirconia en un molino de cilindros por 24 h.

### **2.4. Optimización de las condiciones de fabricación de los prototipos de $\mu\text{SOFC}$**

Las suspensiones preparadas (anódica, electrolítica y catódica) se transfieren a recipientes de polietileno y se les añadió 10 esferas de zirconia, para su almacenamiento y posterior homogeneización.

Se realizaron recubrimientos por inmersión sobre núcleos de sacrificio de PMMA (~1.14 mm de diámetro, marca Goodfellow) y de minas de grafito (~0.7 mm de diámetro, marca Faber-Castell), ambos de 3 cm de longitud, utilizando un equipo ND-DC (Dip Coater) 2.1. En la Tabla 5 se muestran los parámetros de inmersión, ya optimizados, utilizados para los recubrimientos de los núcleos de sacrificio. Se prepararon muestras con las suspensiones anódicas A y B sobre los dos tipos de núcleos de sacrificio. Antes de usar las suspensiones se homogeneizaron por 1 h en frascos de polietileno con esferas de zirconia en un molino de cilindros. Los recubrimientos por inmersión de las suspensiones anódicas se repitieron con secados intermedios hasta lograr espesores cercanos a 0.30 mm.

Unas muestras fueron secadas a temperatura ambiente por 24 h, mientras que otras se secaron en una mufla en aire a una temperatura inicial de 70 °C por 1 h, luego se aumentó la temperatura a una velocidad calentamiento aproximada de 2 °C/min hasta alcanzar 100 °C y se mantuvo por 1 h, posteriormente se dejó enfriar de manera natural.

Tabla 5. Parámetros de inmersión.

Velocidad de inmersión (mm/min)	Velocidad de emersión (mm/min)	Tiempo de inmersión en reposo (s)
150	150	30

Posteriormente se efectuó una sola inmersión en la suspensión electrolítica con las mismas condiciones de inmersión que para la capa anódica; antes de usar la suspensión electrolítica contenida en un recipiente de polietileno con esferas de zirconia se homogeneizó por 2 h en un molino de cilindros y luego se dejó reposar por 1 h, con la finalidad de tener una suspensión homogénea y sin burbujas. Las muestras se dejaron secar bajo las mismas condiciones que para la capa anódica. Se realizó el co-sinterizado en aire de las distintas semiceldas (ánodo-electrolito) en un horno de alta temperatura Thermolyne modelo 46100; en la Tabla 6 se presentan las condiciones de co-sinterizado de las semiceldas y en la figura 10 se puede apreciar el programa de calentamiento que se usó, en donde  $T_{max}$  representa la temperatura de sinterizado de las muestras.

Tabla 6. Parámetros de co-sinterizado empleados en la semiceldas (ánodo-electrolito).

$T_{max}$ (°C)	Tiempo (h)
1380	2
	4
	6
1420	2
	4
	8

Después del co-sinterizado de las semiceldas se aplicó el recubrimiento de la capa catódica sobre las semiceldas: se pintó con un pincel con la suspensión catódica y el secado se realizó a las mismas condiciones que para las capas anteriores (anódica y electrolítica).

Una vez que se secó la capa catódica, se realizó el sinterizado final a 1150 °C por 2 h en atmósfera de aire a una velocidad de calentamiento de 2 °C/min, dicho proceso se realizó con un programa de calentamiento que se distingue en la Figura 10, en que  $T_{max}$  representa la temperatura de sinterizado de la capa catódica. En la Figura 11 se muestra un esquema general de la realización de los recubrimientos sobre los núcleos de sacrificio y de una vista transversal del prototipo (sin sinterizar).

En el programa del tratamiento térmico de las muestras (figura 10) se destacan etapas tales como el secado (en la meseta a 200 °C), eliminación de orgánicos (mesetas a 400 °C a 800 °C), calcinación y sinterizado.

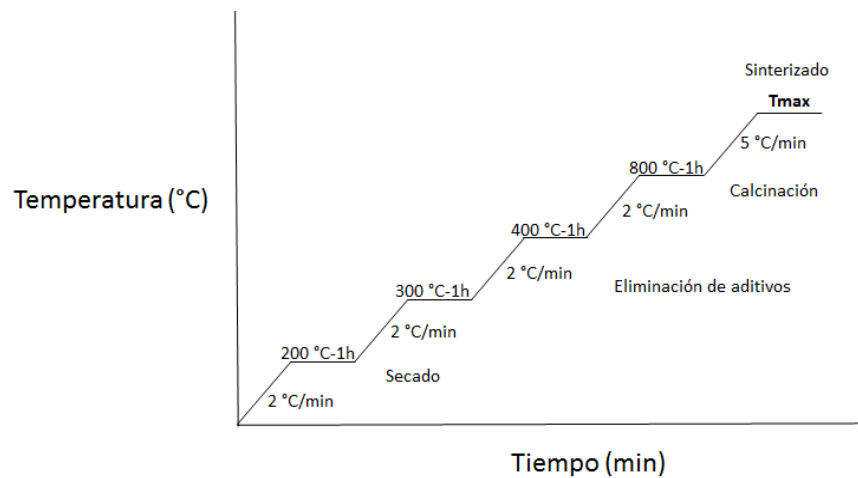


Figura 10. Representación del ciclo térmico empleado en el sinterizado de los prototipos.

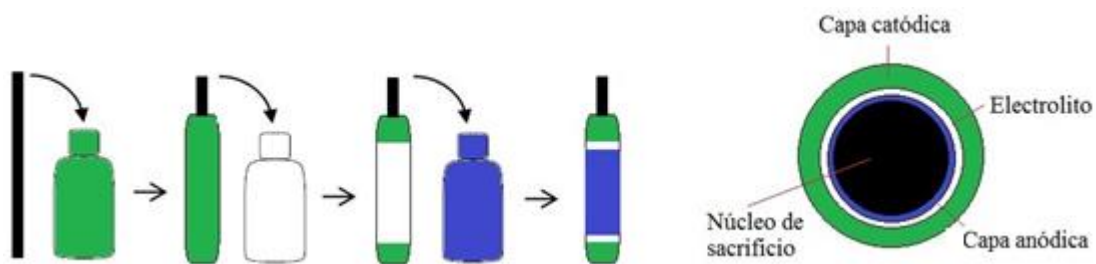


Figura 11. Representación esquemática de los distintos recubrimientos realizados y de un corte transversal de los prototipos.

## 2.5. Armado de las $\mu$ SOFC

Se emplearon alambres de plata con diámetro de 0.5 mm (GoodFellow, 99.99 % pureza) como colectores de corriente: los extremos del ánodo se enrollaron con los alambres, mientras que se enrolló otro alambre sobre el cátodo (ver Figura 12).

Luego, los prototipos de  $\mu$ SOFC se ensamblaron por los extremos a tubos de alúmina de 3.92 mm de diámetro para dar soporte a los dispositivos dentro del horno durante las mediciones eléctricas. Los espacios entre las  $\mu$ SOFC y los tubos de alúmina se rellenaron con el sellador Aremco Ceremabond-552. El sellador se homogeneizó en el recipiente de entrega del proveedor en un molino de cilindros por 24 h. Luego se tomaron 13 g de esta suspensión y se depositaron en otro recipiente de polietileno, al cual se le añadieron 1.3 g de thinner Aremco 552-T para reducir la viscosidad de la suspensión. Después se mezcló la suspensión en un molino de cilindros por 30 min. Antes de usar el sellador se debe realizar el proceso de homogeneización, para evitar que los sólidos precipiten.

Previo a colocar el sellador sobre la superficie de las  $\mu$ SOFC, se depositó una capa de etilcelulosa disuelto en un vehículo (basado en  $\alpha$ -terpineol) sobre las zonas en las que se aplicaría el sellador, para promover un buen contacto.

Una vez aplicado el sellador se secaron las muestras a temperatura ambiente por 4 h. Posteriormente se realizó el curado del sellador: las muestras se colocan en un horno tubular GSL-1100X y el tratamiento térmico del curado se hizo a una velocidad de 2 °C/min, primero a 93 °C por 2 h y seguidamente se llevó a 2 °C/min a 260 °C por 2 h, una vez concluido el tiempo de curado la temperatura se eleva hasta la temperatura de operación a la que se realizarán las mediciones eléctricas.

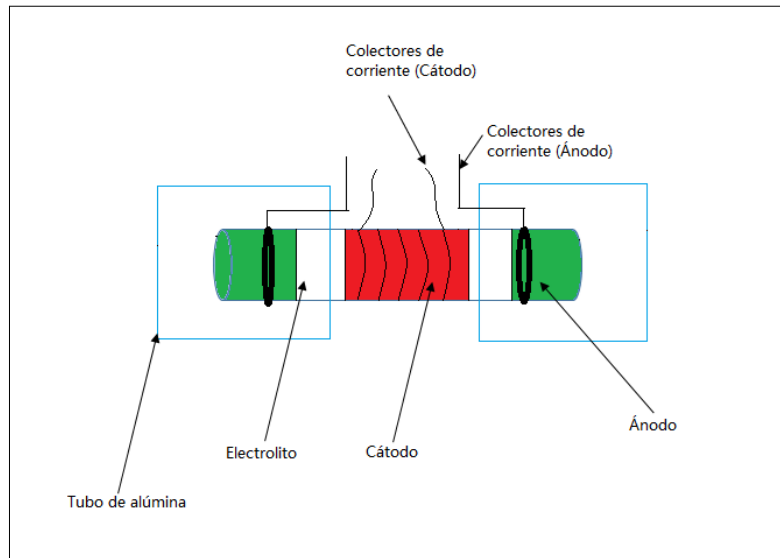


Figura 12. Representación del armado de los prototipos.

## 2.6. Caracterización de las muestras mediante microscopía de electrónica de barrido

Se fracturaron las muestras realizando un corte de manera transversal a la celda con la ayuda de un dremel 4000 a una velocidad de corte de 10 rpm, para tomar imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM Jeol 7600 F) de las superficies transversales. Se tomaron micrografías desde 100 a 7500 aumentos, con un voltaje de aceleración de 13, 15 y 20 kV y con una distancia de trabajo de 11 mm con lo que visualizó la morfología de los prototipos. Con base en dichas imágenes se estimó el espesor promedio de las capas anódica, electrolítica y catódica. Se utilizaron imágenes a 1000 y 3500 aumentos para estimar el tamaño de poro promedio. La estimación del tamaño promedio de poro de los prototipos se realizó con ayuda del programa Image-J, en su versión en línea para estudiante. Se selecciona la imagen de microscopia electrónica de barrido y se carga al programa en línea y posteriormente el programa determina las zonas más oscuras como poros y determina el promedio de poro presente en la imagen.

## 2.7. Determinación de porosidad del ánodo mediante el método de Arquímedes

El proceso para la determinación de porosidad se realizó bajo la norma ASTM C373-88 [(Reapproved 2006) Standard Test Method for water absorption, bulk density, apparent porosity, and apparent specific gravity of fired whiteware products] y con el kit de mediciones de porosidad (Ohaus, P/N 77402-00; Figura 13). Las determinaciones se hicieron de muestras de las dos suspensiones anódicas empleadas en los prototipos de  $\mu$ SOFC, preparadas con los mismos procesos de secado, co-sinterizado y sinterizado que se utilizaron para los prototipos. A continuación se presenta la metodología empleada para la determinación de la porosidad:

- ❖ Las muestras se secaron a 150 °C por 1 h en un horno Barnstead Thermolyne, posteriormente se dejaron enfriar.
- ❖ Luego se midió el peso de la muestra y se registró como peso seco.
- ❖ A continuación la muestra se sumergió en agua destilada y se mantuvo en ebullición por 5 horas.
- ❖ Luego se dejó reposar en el mismo recipiente con agua por un día.
- ❖ Se realizaron las mediciones del peso de muestra saturada de agua y el peso de muestra inmersa en agua con el kit de mediciones de porosidad.

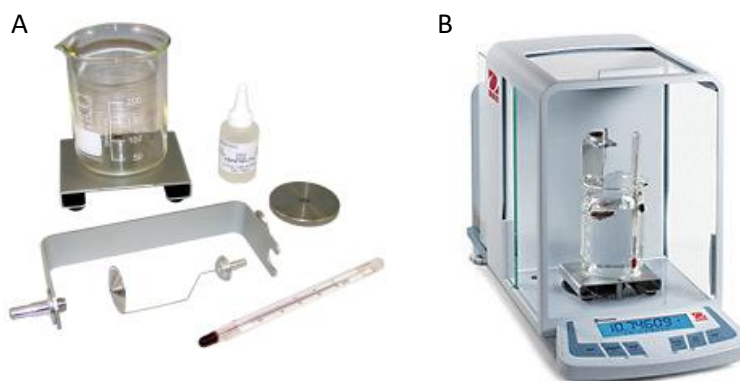


Figura 13. A) Kit para determinación de porosidad y B) kit de porosidad montado en la balanza analítica.



## **2.8. Caracterización de los prototipos de $\mu$ SOFC por voltamperometría**

Previo a las mediciones eléctricas, se realizó la reducción del ánodo con un flujo de 25 ml/min de hidrógeno humidificado al 3 % v., a 500 °C por 2 h. La caracterización electroquímica de los prototipos de  $\mu$ SOFCs se realizó por voltamperometría lineal. Las mediciones se realizaron con un potenciostato marca PARSTAT modelo 2273 con una velocidad de barrido de 10 mV/s, desde el potencial a circuito abierto hasta 0 V, en el intervalo de 500 -700 °C, con un flujo de 25 ml/min de hidrógeno humidificado (3 % v. H<sub>2</sub>O) alimentado en la sección anódica, mientras que en la sección catódica se dejó circular aire por convección natural (oxidante). Como colectores de corriente se emplearon alambres de plata, en los extremos del ánodo y alrededor de la superficie externa del cátodo. Para mejora la adherencia de los colectores se empleó pintura de plata (Alfa Aesar- 42469) como fijador.

## **2.9. Propuesta de configuración del colector de corriente en el ánodo.**

Con la finalidad de mejorar el contacto eléctrico entre los colectores de corriente y los electrodos de los prototipos de celdas de combustible microtubulares tipo óxido sólido, se propuso incorporar el colector de corriente a la capa anódica, desde la etapa inicial de los recubrimientos. Se hicieron dos tipos de configuración para determinar cuál era la mejor opción; en la primera configuración se fijó el alambre colector de corriente paralelo al núcleo de sacrificio, mientras que en la segunda, el alambre se enrolló en el núcleo de sacrificio, tal y como se muestra en la figura 14. A continuación se describe la metodología empleada para la obtención de semiceldas con el colector de corriente integrado.

- I. Se colocó el colector de corriente (alambre de níquel de 0.5 mm de diámetro, marca GoodFellow) sobre el núcleo de sacrificio de PMMA, y se fijó cinta adhesiva.
- II. Se realizaron los recubrimientos sobre el núcleo de sacrificio con el colector de corriente, empleando la suspensión anódica B, bajo los parámetros de inmersión y con secados subsecuentes basados en el tratamiento térmico óptimos.
- III. Luego se le agregó la capa electrolítica (dos recubrimientos) y se secaron las muestras.

IV. Las semiceldas obtenidas se co-sinterizaron a 1420 °C por 8 h.

Desafortunadamente, después de la etapa de co-sinterizado las muestras se fracturaron y el colector de corriente se zafó de la capa anódica. Esto pudo deberse a que después del primer recubrimiento las muestras presentaron una grieta longitudinal pequeña en un extremo (no hubo más grietas en los siguientes recubrimientos) y dado que el espesor de las muestras era pequeño ( $\sim 0.20$  mm), las grietas pudieron haberse propagado durante el co-sinterizado. Sin embargo, este resultado pudo deberse al efecto de la diferencia en los coeficientes de expansión térmica entre el ánodo y el alambre. Se recomienda realizar la preparación con un espesor de la capa anódica mayor.

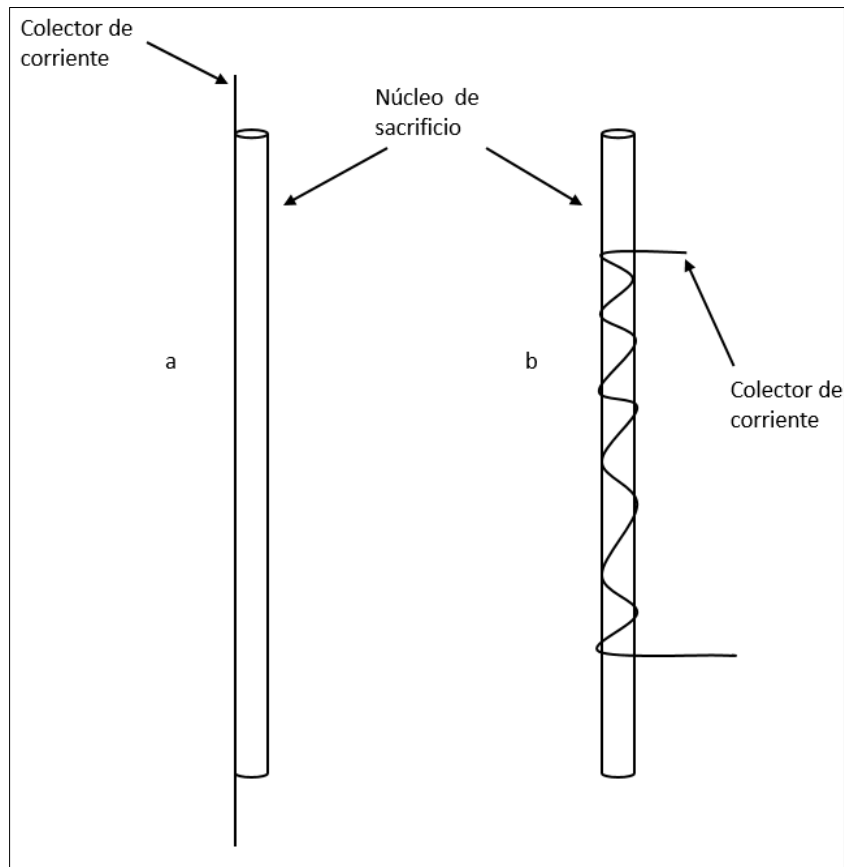


Figura 14. Configuraciones propuestas del colector de corriente, a) paralelo al núcleo de sacrificio y b) alrededor del núcleo de sacrificio.

### CAPÍTULO 3. Resultados y discusión

#### 3.1. Optimización de la composición de la suspensión anódica

Previo a la formulación de la suspensión anódica mostrada en la metodología se prepararon suspensiones a distintas composiciones (Tabla 7) con el fin de evitar que se formaran grietas o fracturas durante el sinterizado y que tampoco se presentaran grumos ni burbujas. La relación de GDC-NiO es de 1:1 en peso, para cada suspensión anódica; mientras que la relación en peso de sólidos presente en las suspensiones es del 60 % en peso y dentro de ese porcentaje el 10 % corresponde al formador de poros.

Tabla 7. Composición de suspensiones anódicas utilizadas.

	Suspensión anódica			
	1	2	3	4
Sustancias	Composición (% en peso)			
Ce <sub>0.8</sub> Gd <sub>0.2</sub> O <sub>2-x</sub> (GDC)	20.8	22.4	20.5	25.1
NiO	20.8	22.4	20.5	25.1
Polimetilmetacrilato (PMMA)	4.6	5	5	12.6
Etil-celulosa (aglomerante)	0	0.5	0.10	0.5
Bis(2-etil-hexil)-ftalato (plastificante)	0	0	1.0	4.7
Vehículo ( $\alpha$ -terpineol)	30.8	33.1	30	16.4
2-butanona	23.0	16.6	22.8	15.5
Suspensión exitosa	No	No	Si	Si

Se realizaron recubrimientos con las distintas suspensiones anódicas sobre núcleos de sacrificio de PMMA y minas de grafito, a distintos parámetros de inmersión (ver Tabla 8) Los parámetros óptimos empleados para los recubrimientos de las capa anódicas fueron los mismo para realizar los recubrimientos de la capa catódica y electrolítica. Las composiciones que permitieron obtener muestras sin fracturas, grumos ni burbujas después del sinterizado fueron aquéllas en las que se empleó bis (2-etil-hexil)-ftalato y etil-celulosa, como plastificante y aglomerante, respectivamente. Estas suspensiones son la 3 y 4, las cuales fueron renombradas como suspensiones A y B (ver Capítulo 2).

Tabla 8. Parámetros de inmersión evaluados para la realización de los recubrimientos.

Velocidad de inmersión (mm/min)	Velocidad de emersión (mm/min)	Tiempo de inmersión en reposo (s)	Parámetros exitosos
150	150	30	SI
150	100	30	NO
150	75	30	NO
150	75	0	NO

### 3.2. Caracterización por microscopía electrónica de barrido (SEM)

Se realizó el análisis estructural de semiceldas con base en micrografías, con la finalidad de observar la porosidad del ánodo y cátodo que se espera cercana al 40 %, mientras que en el electrolito se requiere una capa densa.

#### 3.2.1. Optimización de condiciones de cosinterizado de semiceldas y análisis estructural de semiceldas (ánodo-electrolito) mediante microscopía electrónica de barrido

En la Figura 15 se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido de la superficie de un corte transversal de semiceldas, basadas en la suspensión anódica A. En las imágenes se observan las capas del soporte (ánodo) y del electrolito después del co-sinterizado. El espesor estimado del ánodo se encuentra en el intervalo de  $\sim 160-200 \mu\text{m}$ , mientras que el del electrolito es de  $\sim 7-11 \mu\text{m}$ . En la Figura 16 se muestran imágenes a mayor aumento. La porosidad exhibida por el electrolito es muy evidente en las muestras, aunque los poros sean más pequeños y en menor proporción respecto a los del ánodo. Las porosidades del ánodo y del electrolito no cambian significativamente al aumentar el tiempo de sinterizado de 4 a 6 h.

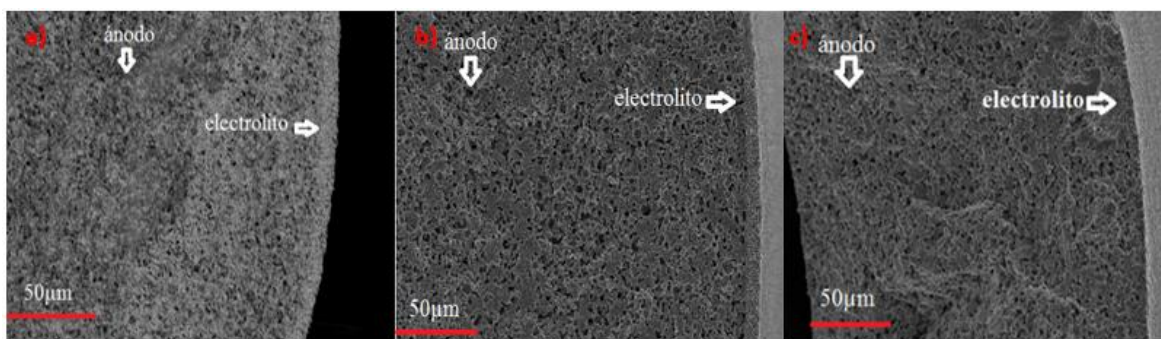


Figura 15. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de un corte transversal de semiceldas (ánodo-electrolito) basadas en la suspensión A, a) Muestra sinterizada a 1380 °C, 2h con núcleo de mina de grafito, b) Muestra sinterizada a 1380 °C, 4 h con núcleo de PMMA, c) Muestra sinterizada a 1380 °C, 6 h con núcleo de sacrificio de PMMA.

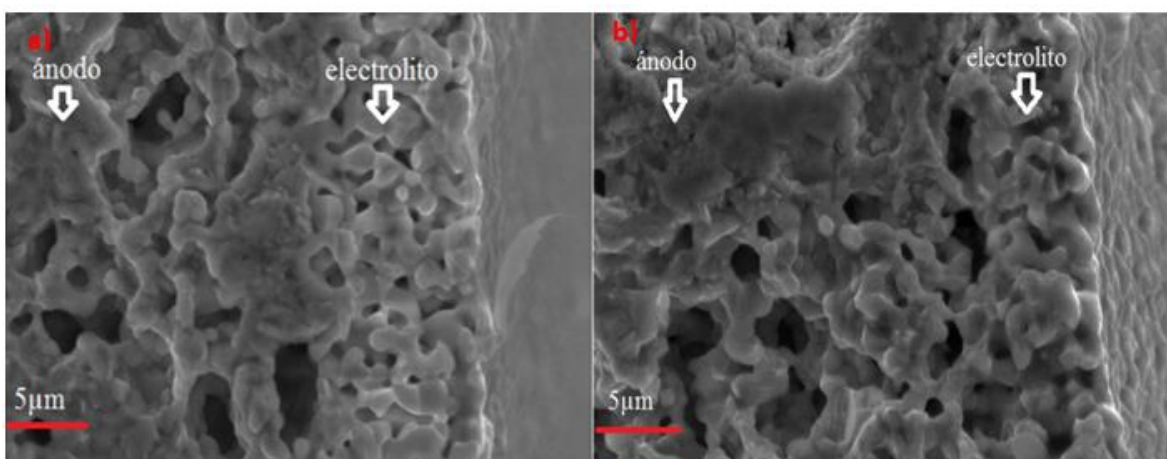


Figura 16. Imágenes microscopía electrónica de barrido de superficies de las fases ánodo-electrolito de semiceldas basadas en la suspensión A, a) Muestra sinterizada a 1380 °C, 4 h con núcleo de PMMA, b) Muestra sinterizada a 1380 °C, 6 h con núcleo de PMMA.

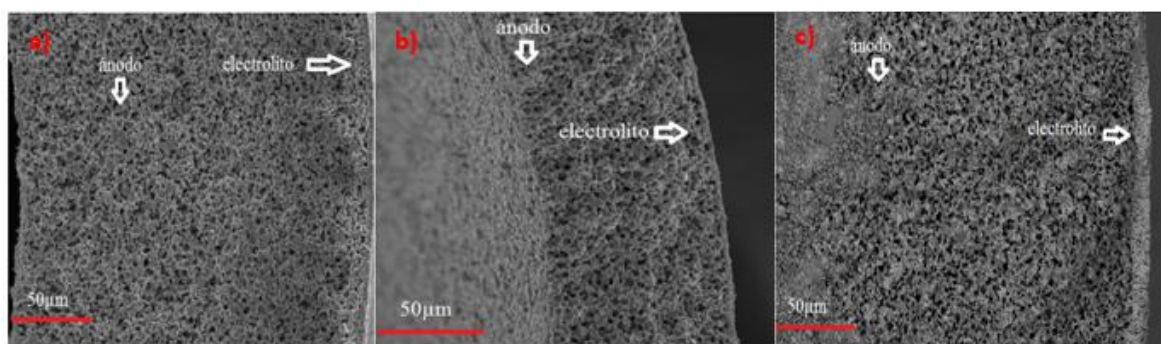


Figura 17. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de un corte transversal de las semiceldas (ánodo-electrolito) basadas en la suspensión B, a) Muestra sinterizada a 1380 °C, 2 h con núcleo de PMMA, b) Muestra sinterizada a 1380 °C, 4 h con núcleo de PMMA, c) Muestra sinterizada a 1380 °C, 6 h con núcleo de PMMA.

En la Figura 17 se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido de la superficie de un corte transversal de tres semiceldas, basadas en la suspensión anódica B. Se observan las capas del soporte (ánodo) y del electrolito después del cosinterizado. El espesor estimado del ánodo es de  $\sim 90\text{-}220\ \mu\text{m}$ , mientras que el del electrolito es de  $\sim 5\text{-}12\ \mu\text{m}$ . Por otra parte, la porosidad del ánodo para estas muestras es mayor que la de las muestras basadas en la suspensión A, como era de esperarse, dado que el contenido de formador de poros es mayor en la suspensión B (el doble). En la Figura 18 se muestra un corte transversal de parte del ánodo y el electrolito de tres semiceldas a mayor aumento, basadas en la suspensión anódica B. No se observa un cambio significativo en las porosidades de estos elementos al aumentar el tiempo de sinterizado de 2 a 6 h.

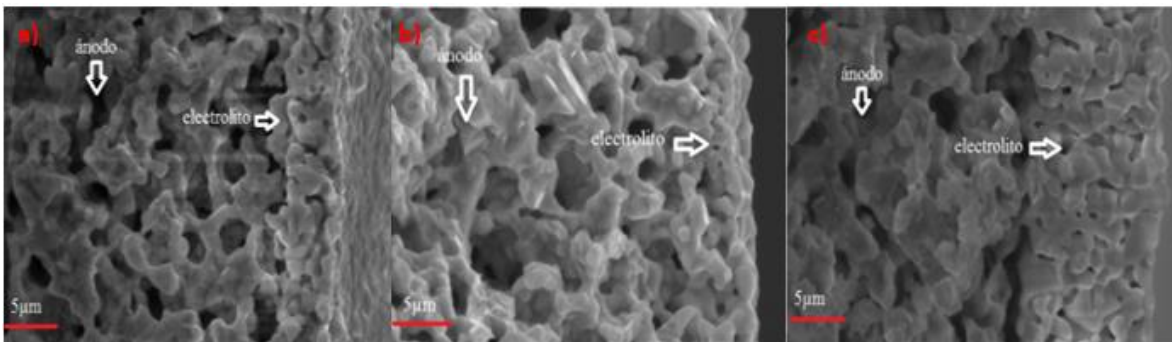


Figura 18. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de superficies de las fases ánodo-electrolito de semiceldas basadas en la suspensión B, a) Muestra sinterizada a  $1380\ \text{°C}$ , 2 h con núcleo de PMMA, b) Muestra sinterizada a  $1380\ \text{°C}$ , 4 h con núcleo de PMMA, c) Muestra sinterizada a  $1380\ \text{°C}$ , 6 h con núcleo de PMMA.

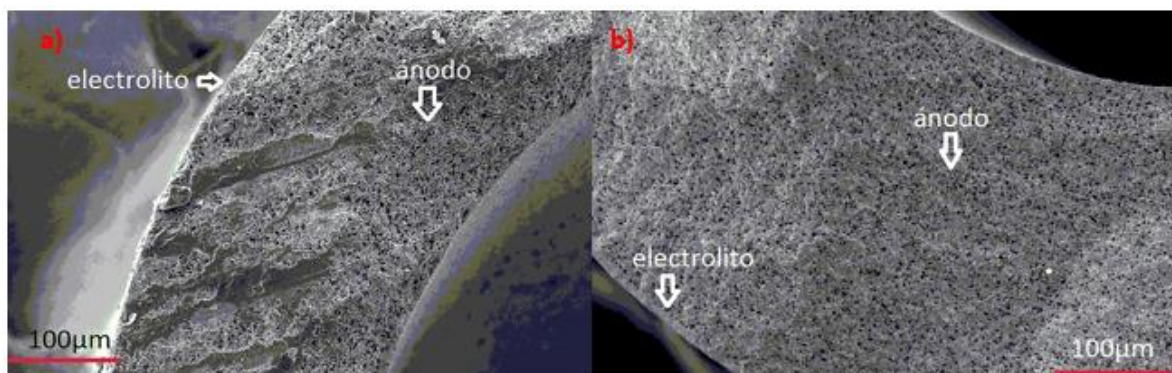


Figura 19. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de superficies de las fases ánodo-electrolito de semiceldas basadas en la suspensión A, a) Muestra sinterizada a  $1420\ \text{°C}$ , 2 h con núcleo de PMMA, b) Muestra sinterizada a  $1420\ \text{°C}$ , 4 h con núcleo de PMMA.

Debido a la necesidad de optimizar las condiciones de sinterizado, de manera que la capa de electrolito sea totalmente densa, con el fin de que no permita el paso directo del oxidante ni del combustible, se propuso aumentar la temperatura de sinterizado de 1380 °C a 1420 °C, esto debido a que el cambio en el tiempo de sinterizado no modificó de manera significativa la porosidad del electrolito, como se observa en las imágenes de microscopía electrónica de barrido anteriores. En la Figura 19 se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido de la superficie de un corte transversal de dos semiceldas, basadas en la suspensión anódica A. En las imágenes se observan las capas del soporte (ánodo) y del electrolito después del cosinterizado a 1420 °C a 2 y 4 h. El espesor estimado del ánodo se encuentra en el intervalo de  $\sim 200\text{-}300\ \mu\text{m}$ , mientras que el del electrolito es de  $\sim 7\ \mu\text{m}$ .

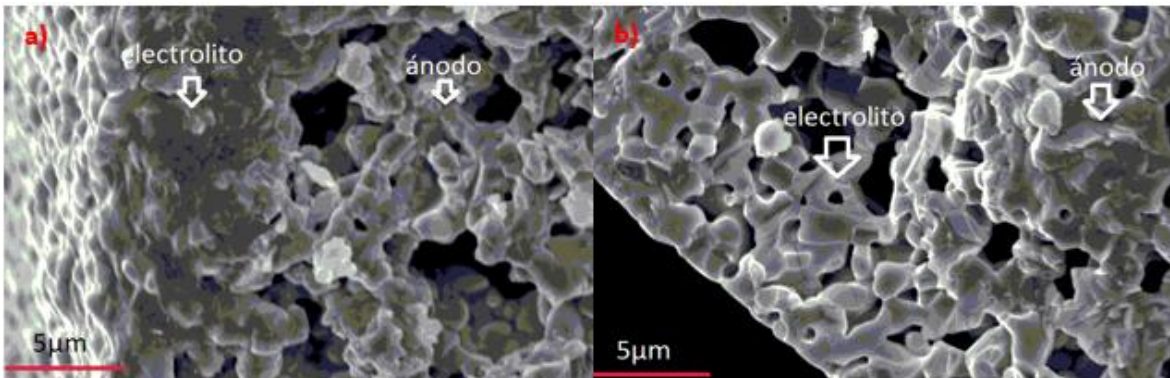


Figura 20. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de superficies de las fases ánodo-electrolito de semiceldas basadas en la suspensión A, a) Muestra sinterizada a 1420 °C, 2 h con núcleo de PMMA, b) Muestra sinterizada a 1420 °C, 4 h con núcleo de PMMA.

La porosidad exhibida por el electrolito, aunque todavía es evidente en las muestras, disminuyó considerablemente con respecto a las sinterizadas a 1380 °C, los poros han disminuido en tamaño y se presentan en menor proporción respecto a la porosidad del ánodo. No se observa una disminución de la porosidad significativa al aumentar el tiempo de 2 a 4 h.

En la Figura 20 se muestran imágenes a mayor aumento, en donde se observa que la porosidad del electrolito se ve reducida de manera significativa. En la Figura 21 se muestran imágenes de microscopía electrónica de barrido de la superficie de un corte transversal de dos semiceldas, basadas en la suspensión anódica B.

Se observan las capas del soporte (ánodo) y del electrolito después del cosinterizado. El espesor estimado del ánodo es de  $\sim 80\text{-}120\ \mu\text{m}$ , mientras que el del electrolito es de  $\sim 4\text{-}7\ \mu\text{m}$ . Por otra parte, la porosidad del ánodo para estas muestras es mayor que la de las muestras basadas en la suspensión A, como era de esperarse, dado que el contenido de formador de poros es mayor en la suspensión B. En la Figura 22 se muestra un corte transversal de parte del ánodo y el electrolito de dos semiceldas basadas en la suspensión anódica B, a mayor aumento. Se observa un cambio significativo en las porosidades de estos elementos al aumentar el tiempo de sinterizado de 2 a 4 h. Un aspecto importante es que el electrolito ya no presenta porosidad abierta.

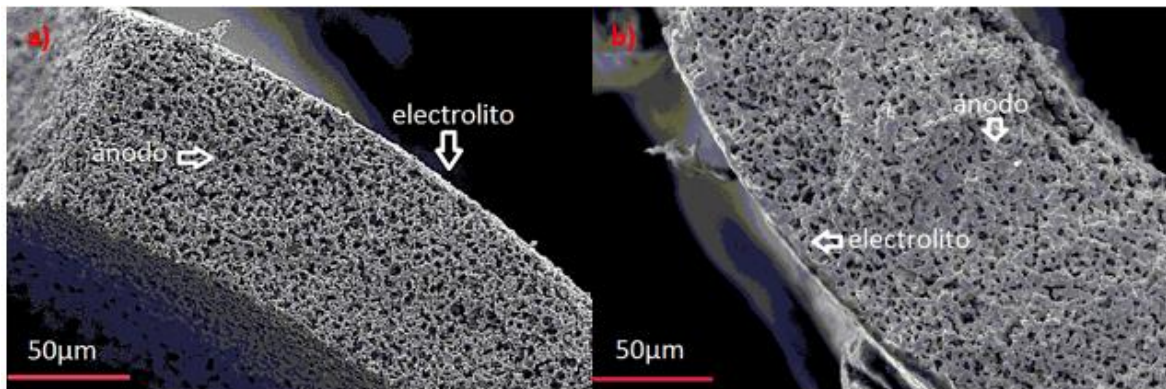


Figura 21. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de superficies de las fases ánodo-electrolito de semiceldas basadas en la suspensión B, a) Muestra sinterizada a  $1420\ \text{°C}$ , 2 h con núcleo de PMMA, b) Muestra sinterizada a  $1420\ \text{°C}$ , 4 h con núcleo de PMMA.

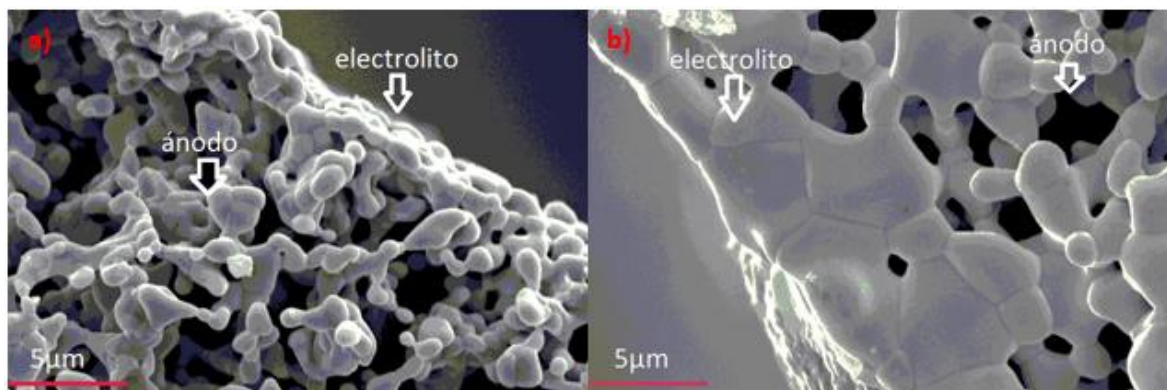


Figura 22. Imágenes de microscopía electrónica de barrido de superficies de las fases ánodo-electrolito de semiceldas basadas en la suspensión B, a) Muestra sinterizada a  $1420\ \text{°C}$ , 2 h con núcleo de PMMA, b) Muestra sinterizada a  $1420\ \text{°C}$ , 4 h con núcleo de PMMA.



Con la finalidad de mejorar el proceso de densificación de la capa electrolítica se evaluó un sinterizado más a 1420 °C por 8 h. La muestra sinterizada a esas condiciones exhibió una mejor densificación estructural en la capa electrolítica (ver figura 23). Con ello se decidió emplear estos últimos parámetros de cosinterizado en la semiceldas.

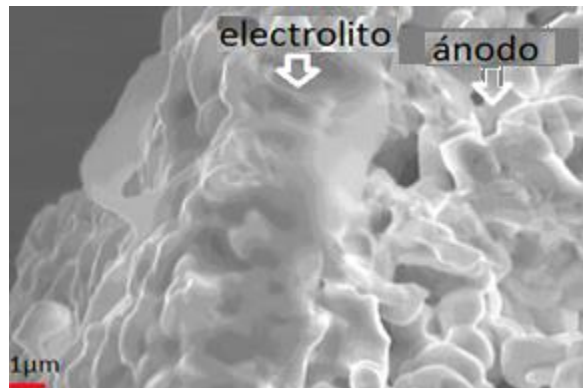


Figura 23. Imagen de microscopía electrónica de barrido de superficies de las fases ánodo-electrolito de una semicelda basada en la suspensión A, Muestra sinterizada a 1420 °C, 8 h con núcleo de PMMA.

### 3.2.2. Determinación de tamaño promedio de poro de ánodo de semiceldas a partir de imágenes de microscopía electrónica de barrido

Con base en las imágenes de microscopía electrónica de barrido obtenidas de las distintas semiceldas se determinaron promedios de los tamaños de los poros presentes en la capa anódica de las semiceldas. El cálculo se hizo para las muestras a cada temperatura y tiempo de cosinterizado empleados, se consideraron mínimo 100 mediciones. Los resultados indican que el tamaño de poro cambia conforme el tiempo de sinterizado aumenta (ver Figuras 24 y 25), corroborando lo observado anteriormente en las imágenes de MEB. En la Figura 24 se observa el efecto del tiempo de cosinterizado a 1380°C y 1420 °C en las semiceldas en que la composición del ánodo está dada por la suspensión A. Sin embargo el cambio más significativo en el tamaño promedio de poro se presenta cuando la temperatura de co-sinterizado se aumenta de 1380 °C a 1420 °C. El menor tamaño promedio de poro que se obtuvo a 6 h de cosinterizado fue de  $0.94 \mu\text{m} \pm 0.95$  y de  $0.84 \mu\text{m} \pm 0.83$  a 1380°C y 1420 °C, respectivamente. Sin embargo, para el cosinterizado a 1420 °C el menor tamaño es de  $0.74 \mu\text{m} \pm 0.60$  a un tiempo de 8 h.

En la Figura 25, se presenta de manera similar a la figura anterior la variación del tamaño promedio de poro presente en el ánodo en función del tiempo de cosinterizado, para las dos temperaturas empleadas, pero para la suspensión anódica B. Los valores mínimos del tamaño promedio de poro en el ánodo fueron  $1.32 \mu\text{m} \pm 0.60$  a 6 h y de  $0.52 \mu\text{m} \pm 0.65$  a 4 h, para  $1380 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $1420 \text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente. La diferencia en tamaño de poro más significativa se presenta a las 2 h de cosinterizado para ambas suspensiones, disminuye de  $2.81 \mu\text{m}$  (a  $1380 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a  $1.92 \mu\text{m}$  (a  $1420 \text{ }^\circ\text{C}$ ) para la suspensión anódica A, mientras que para la suspensión anódica B fue disminuye de  $1.74 \mu\text{m}$  (a  $1380 \text{ }^\circ\text{C}$ ) a  $0.72 \mu\text{m}$  (a  $1420 \text{ }^\circ\text{C}$ ).

Por otra parte, no se cosinterizaron semiceldas a  $1380 \text{ }^\circ\text{C}$  al tiempo de 8 h, debido a que la porosidad en la capa electrolítica no se modificaba significativamente a dicha temperatura de cosinterizado.

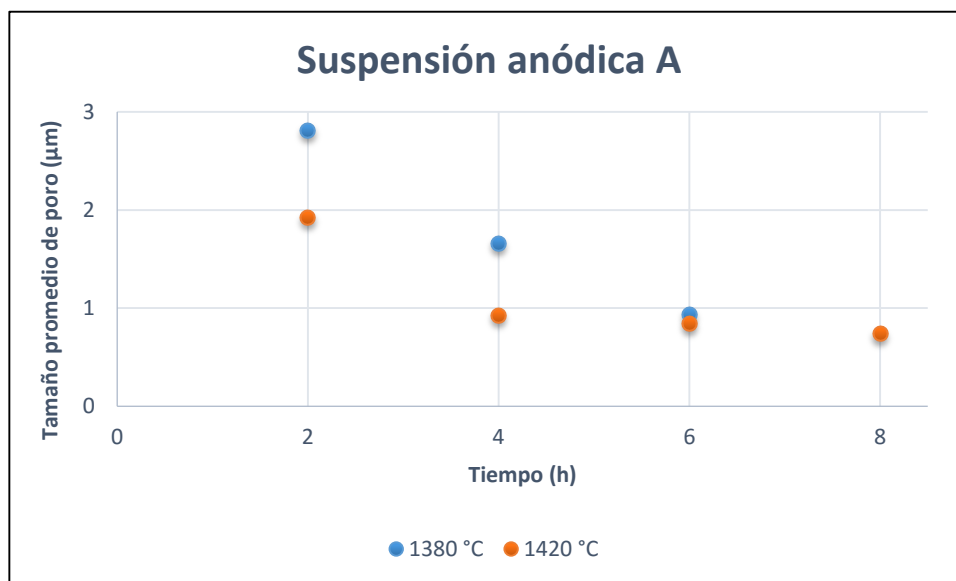


Figura 24. Tamaño promedio de poro en la capa anódica (suspensión A) en función del tiempo de cosinterizado a  $1380 \text{ }^\circ\text{C}$  y  $1420 \text{ }^\circ\text{C}$ .

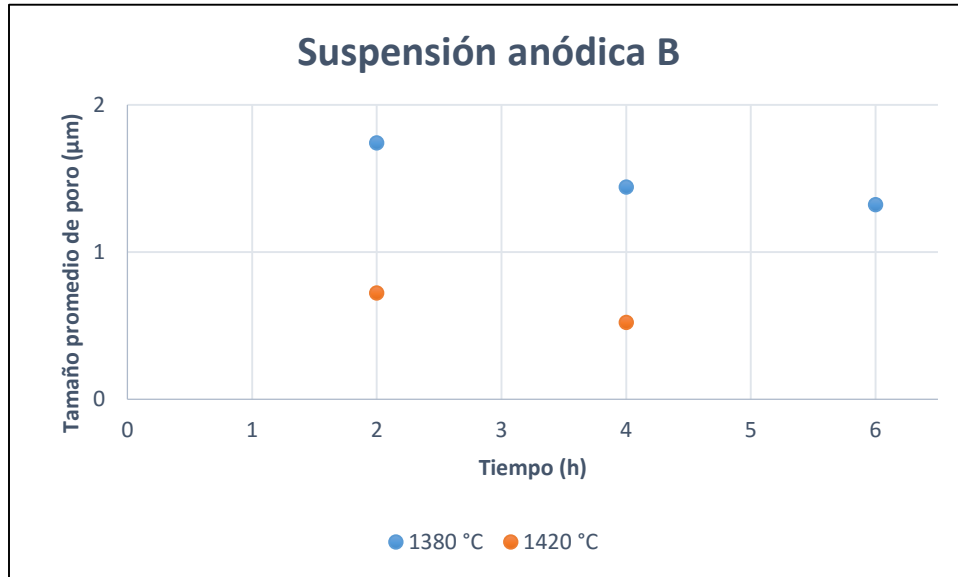


Figura 25. Tamaño promedio de poro en la capa anódica (suspensión B) en función del tiempo de co-sinterizado a 1380 °C y 1420 °C.

### 3.3. Resultados de la determinación de porosidad del ánodo mediante el método de Arquímedes

En la tabla 9 se muestran los pesos determinados de cada suspensión anódica sinterizada. En la tabla 10 se muestran los valores de las porosidades y otros parámetros calculados a partir de los datos de la tabla 9.

Tabla 9. Pesos determinados mediante el método de Arquímedes de las suspensiones anódicas.

Nombre de la muestra	Peso seco (g)	Peso saturado (g)	Peso inmerso (g)
Suspensión anódica A	3.74210± 0.0001	3.96692 ±0.014	3.18774 ± 0.005
Suspensión anódica B	1.753510± 0.0001	1.891395± 0.009	1.497005 ± 0.004

Como se observa en la tabla 10, la muestra sinterizada de la suspensión anódica A presenta una porosidad de  $28.85 \pm 8.5 \%$ , mientras que la porosidad estimada de la suspensión anódica B es de  $34.96 \pm 6.1 \%$ . La mayor porosidad coincide con que la suspensión anódica B posee una concentración mayor de material formador de poros, 20 % peso de PMMA en comparación con el 10 % en peso de PMMA en la suspensión anódica A.

Tabla 10. Parámetros calculados a partir de los datos de la tabla 9.

Parámetros	Suspensión anódica A	Suspensión anódica B
Densidad aparente (g/ml).	$6.75 \pm 0.009$	$6.836 \pm 0.035$
Volumen de la fase sólida (ml).	$0.77918 \pm 0.019$	$0.39439 \pm 0.013$
Volumen de poros abiertos (ml).	$0.22482 \pm 0.014$	$0.13788 \pm 0.004$
Volumen de porción impermeable (ml).	$0.55436 \pm 0.005$	$0.25650 \pm 0.009$
Porcentaje de porosidad (%).	$28.85 \pm 8.5$	$34.96\% \pm 6.1$

Las densidades de la muestras se estimaron en 6.73 g/ml y en 6.81 g/ml, para la suspensiones anódicas A y B respectivamente. Estos valores se encuentran en por debajo de la densidad teórica estimada del compuesto, la cual es de 6.95 g/ml.

### 3.4. Fabricación de los prototipos de $\mu$ SOFC

Se obtuvieron prototipos de celdas sin grietas, grumos y con ligeras o nulas deformaciones sobre núcleos de sacrificio de PMMA y de minas de grafito con la suspensión A, secados a temperatura ambiente. Las celdas exitosas elaboradas con la suspensión B fueron sobre núcleos de sacrificio de PMMA y secadas en mufla a 70 °C por 1 h, con rampa de calentamiento de 2 °C/min luego se elevó la temperatura a la misma velocidad de calentamiento hasta 100 °C, temperatura a la cual se mantuvo por 1 h para concluir el secado.

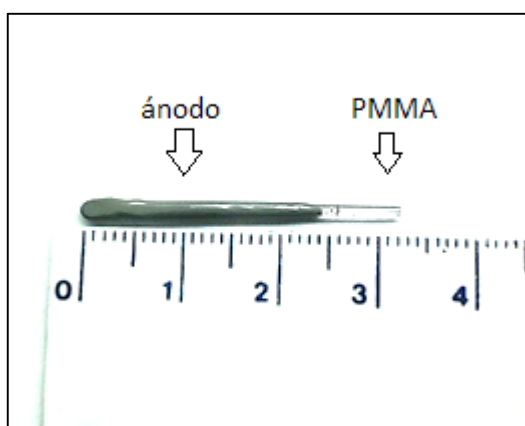


Figura 26. Muestra de capa anódica depositada sobre el núcleo de sacrificio (PMMA) después del secado a temperatura ambiente.

En la Figura 26 se observa la capa anódica depositada en el núcleo de sacrificio (PMMA) después del secado. La coloración de la capa es verde con una longitud aproximada de 2.4 mm. Sobre esta capa se depositó la capa electrolítica, la cual tiene una coloración blanca cuando se realiza la inmersión al igual que después del secado. Sin embargo, después del cosinterizado de la semiceldas (ánodo-electrolito) la capa electrolítica se opaca y el contraste de colores blanco-verde ya no es tan pronunciado (ver Figura 27). Este fenómeno se presenta en todas las muestras. Las semiceldas basadas en la suspensión A, se tornan curvas después del cosinterizado, lo cual no ocurre con las semiceldas basadas en la suspensión B, lo que puede deberse a las diferencias en el secado y coeficiente de expansión térmico.



Figura 27. Fotografía de semiceldas (ánodo-electrolito) basadas en la suspensión A.

La longitud de la capa electrolítica de las semiceldas es de  $\sim 0.9$  cm, mientras que la del cátodo es de  $\sim 0.5$  cm. El cátodo presenta una coloración negra, la cual no se modifica ni antes ni después del sinterizado (ver Figura 28). En la celda mostrada en la Figura 26 se utilizó la suspensión catódica A. Las dimensiones de los prototipos de  $\mu$ SOFC's obtenidos son:  $\sim 1.6$  cm de longitud y 1.5 mm de diámetro externo para las celdas basadas en la suspensión anódica A, mientras que para las celdas basadas en la suspensión anódica B, se obtuvo una longitud de  $\sim 1.4$  cm y un diámetro de 1.40 mm.



Figura 28. Prototipo de  $\mu$ SOFC basado en la suspensión A después del sinterizado final.

### 3.4.1. Análisis estructural de una $\mu$ SOFC mediante microscopía electrónica de barrido

En la Figura 29 se muestra una imagen de microscopía electrónica de barrido, a 55 aumentos, de la superficie de un corte transversal de una celda, basada en la suspensión anódica A y cuyo núcleo de sacrificio fue PMMA. En la imagen de la Figura 30 se observan las capas del soporte (ánodo), electrolito (marcado entre líneas punteadas de color blanco) y cátodo de la misma muestra después del sinterizado, a 1000 aumentos.

El espesor estimado del ánodo es aproximadamente de  $\sim 235 \mu\text{m}$ , mientras que los del electrolito y cátodo son  $6 \mu\text{m}$  y  $20 \mu\text{m}$ , respectivamente. Por otra parte, la porosidad exhibida por el electrolito prácticamente es nula, lo cual es conveniente para evitar el contacto directo de los gases de las cámaras anódica y catódica. También se observa claramente la porosidad abierta en las capas anódica y catódica. Es importante mencionar que el espesor del cátodo es relativamente pequeño, lo que ayudará a que la resistencia de polarización correspondiente sea también pequeña, considerando que la reacción catódica es generalmente la etapa controlante en las SOFC.

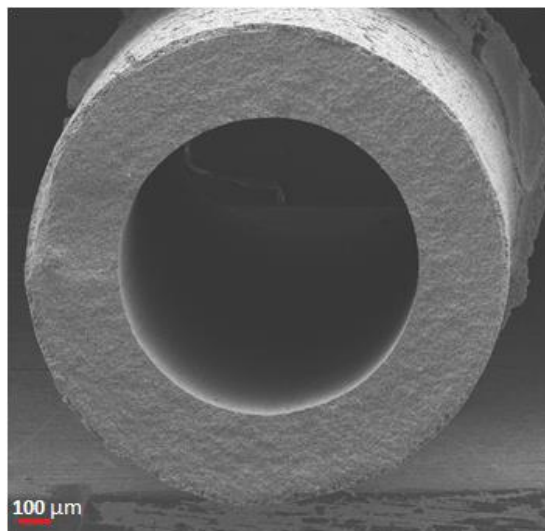


Figura 29. Imagen de microscopía electrónica de barrido de un prototipo de celda de combustible microtubular tipo óxido sólido.

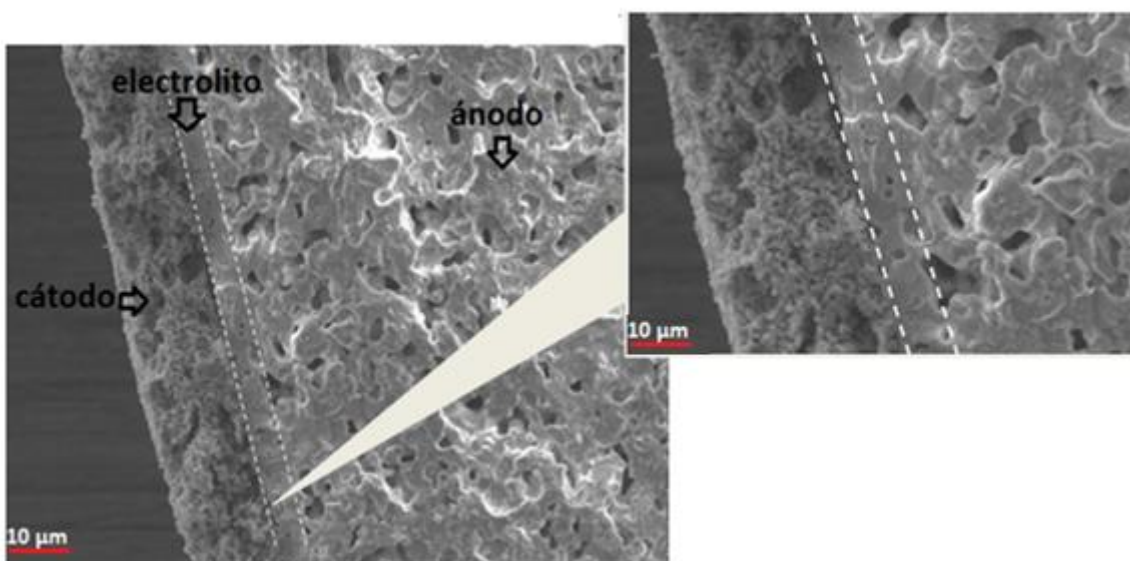


Figura 30. Imagen de microscopía electrónica de barrido de superficie de las fases ánodo-electrolito-cátodo de una celda basada en la suspensión anódica A.

### 3.5. Caracterización electroquímica de prototipos de $\mu$ SOFC obtenidos.

#### 3.5.1. Prototipos de $\mu$ SOFC que no lograron ser caracterizados por voltamperometría.

Se ensamblaron diez prototipos de celdas de combustible tipo óxido sólido microtubulares ( $\mu$ SOFC), 6 se basaron en la suspensión anódica A y 4 en la suspensión anódica B. De los cuales 3 se fracturaron durante el proceso de ensamble de los colectores de corriente o el secado del sellador; esto pudo deberse a la fragilidad de las muestras.

Además en algunos casos las celdas no se fijaron correctamente a los tubos de alúmina. Las celdas que presentaron este tipo de problemas fueron aquellas basadas en la suspensión anódica A. Debido a los problemas con el sellado se propuso modificar el tiempo de secado del sellador a 24 horas, en lugar de las 2 horas recomendadas por el proveedor. Esto ayudó a la adhesión del sellador con la celda y los tubos de alúmina.

Para la manipulación y mejor ensamble optimizó la relación másica de thinner a cemento (sellador), de manera que los mejores resultados se obtuvieron con no más del 10 % en peso del thinner en el sellador, con la finalidad de que el cemento tenga una consistencia pastosa que permita la adhesión fácil a la superficie de la celda.

Si el sellador contiene mayor cantidad relativa de thinner, presenta una viscosidad menor, de manera que fluye encima de la superficie del prototipo, lo que puede tapar la celda o bien cubrir la sección catódica. En otros dos prototipos no pudieron realizarse mediciones eléctricas debido a que cuando se inició el proceso de reducción, se presentaron fugas del hidrógeno alimentado, por fracturas en el sellador o en la celda. Para ello se propuso que después de ensamblar el prototipo dejar secar por 2 horas y posteriormente revisar la celda y rellenar cuidadosamente los espacios vacíos con sellador. Posteriormente se continúa con el tiempo de secado del sellador de 24 horas. Una observación importante es el hecho de que los prototipos basados en la suspensión anódica B son más resistentes mecánicamente que las basadas en la suspensión anódica A, esto permite mejor manipulación de la celda.



### 3.5.2 Prototipos de $\mu$ SOFC caracterizadas mediante voltamperometría.

Los prototipos que se ensamblaron sin problemas de fractura o fallas en la fijación con los tubos (4 prototipos de  $\mu$ SOFC) se caracterizaron por voltamperometría lineal. Los resultados obtenidos (figura 31) muestran un comportamiento similar al metálico, respecto a que el voltaje aumenta conforme la intensidad de corriente aumenta, lo que indica corto circuito por contacto directo de los colectores de corriente (alambres de plata) de los electrodos. Esta tendencia se observó en prototipos basados en ambas suspensiones anódicas empleadas.

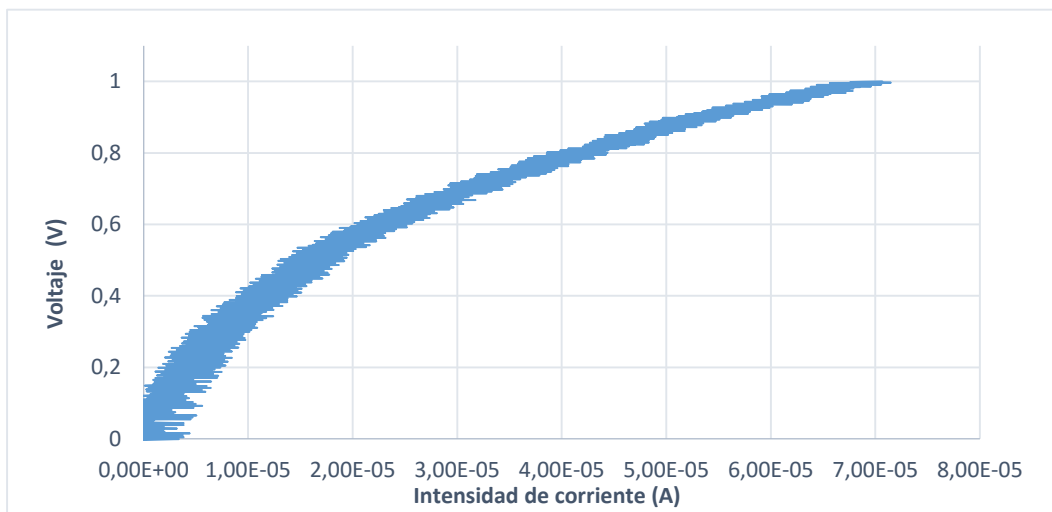


Figura 31. Voltamperograma de un prototipo de  $\mu$ SOFC basado en la suspensión anódica A a 600 °C.

De manera general, el potencial o voltaje de la celda en operación está definido por la siguiente ecuación, en la cual se incluyen las pérdidas por polarización (óhmica, activación y concentración):

$$E = E^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln \frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2O}} - \eta_{ohm} - \eta_{act} - \eta_{conc} \quad (1)$$

donde E representa el potencial de circuito abierto a las condiciones de operación; los primeros dos sumandos del lado derecho de la ecuación se conocen como el potencial de Nernst;  $E^{\circ}$ , el potencial de Nernst a condiciones estándar; R, la constante universal de los gases; F, la constante de Faraday; T, la temperatura;  $P_i$ , la presión parcial de la especie química "i";

$\eta_{ohm}$ , representa las pérdidas por polarización óhmica. Este término depende de las resistencias óhmicas del electrolito, ánodo y cátodo; se describe a partir de la ley de Ohm [43-44]:

$$\eta_{ohm} = i \sum R \quad (2)$$

donde  $i$  representa la densidad de corriente eléctrica;  $R$ , la resistencia del ánodo, electrolito y cátodo.

$\eta_{act}$  representa las pérdidas por polarización por activación, las cuales resultan por la energía requerida para que se puedan llevar a cabo las reacciones electroquímicas que tienen lugar en la superficie de los electrodos [44] y se pueden también describir en términos de una expresión tipo ley de Ohm, aunque están relacionadas con las velocidades de las reacciones electroquímicas:

$$\eta_{act} = iR_{a+b} \quad (3)$$

donde  $i$  representa la intensidad de corriente eléctrica;  $R_{a+b}$ , la resistencia de los electrodos (a+b).

$\eta_{conc}$  representa las pérdidas por polarización por concentración, debido al control del proceso por transporte de masa en las fases gaseosas (combustible u oxidante).

La tasa de agotamiento depende de la densidad media de corriente extraída de la celda. A medida que aumenta la densidad de corriente, las presiones parciales de hidrógeno y oxígeno disminuyen en las zonas cercanas a las superficies de los electrodos y, finalmente, una cantidad insuficiente de reactivos se transportan a los electrodos (el proceso queda controlado o limitado por el transporte de masa en las fases gaseosas) [45]. Las pérdidas por polarización por concentración se pueden describir a partir de la siguiente expresión:

$$\eta_{conc} = \frac{RT}{ZF} \ln\left(1 - \frac{i}{i_L}\right) \quad (4)$$

donde  $Z$  es el número de electrones que participan en la reacción electroquímica;  $R$ , la constante universal de los gases;  $F$ , la constante de Faraday;  $T$ , la temperatura de operación;

$i$ , la densidad de corriente eléctrica de la celda e  $i_L$ , la densidad de corriente límite de la celda.

Así, el voltaje de la celda disminuye en función de la intensidad de corriente, a partir del potencial a circuito abierto (Open Circuit Voltage, OCV), que de manera ideal corresponde con el potencial de Nernst. Las distintas pérdidas por polarización provocan la disminución del voltaje de la celda.

En la Figura 32 se muestra la curva corriente-voltaje de un prototipo de  $\mu$ SOFC basado en la suspensión anódica B a 600 °C. La medición se realizó a una velocidad de barrido de 10 mV/s, con un flujo de 25 ml/min de H<sub>2</sub> humidificado al 3 % v. Aunque se observa gran dispersión de puntos, se puede distinguir una tendencia de la curva: la intensidad de corriente aumenta conforme el voltaje disminuye, como es de esperarse en una celda de combustible. Dado que el voltaje de la celda se mide con base en el OCV, si éste varía durante las mediciones de voltamperometría lineal, entonces también variaría el voltaje de la celda determinado, dando como resultado la dispersión del voltaje. La variación del OCV podría deberse a fugas a través del electrolito o bien a un mal sellado entre el electrolito y los otros materiales que separan las cámaras anódica y catódica, lo cual generaría que el combustible y el oxígeno se mezclen y reaccionen de manera directa, dando como resultado un valor de OCV significativamente más bajo respecto al valor teórico y si las fugas causan que los flujos de gases no sean homogéneos, habría fluctuaciones en el OCV. [46].

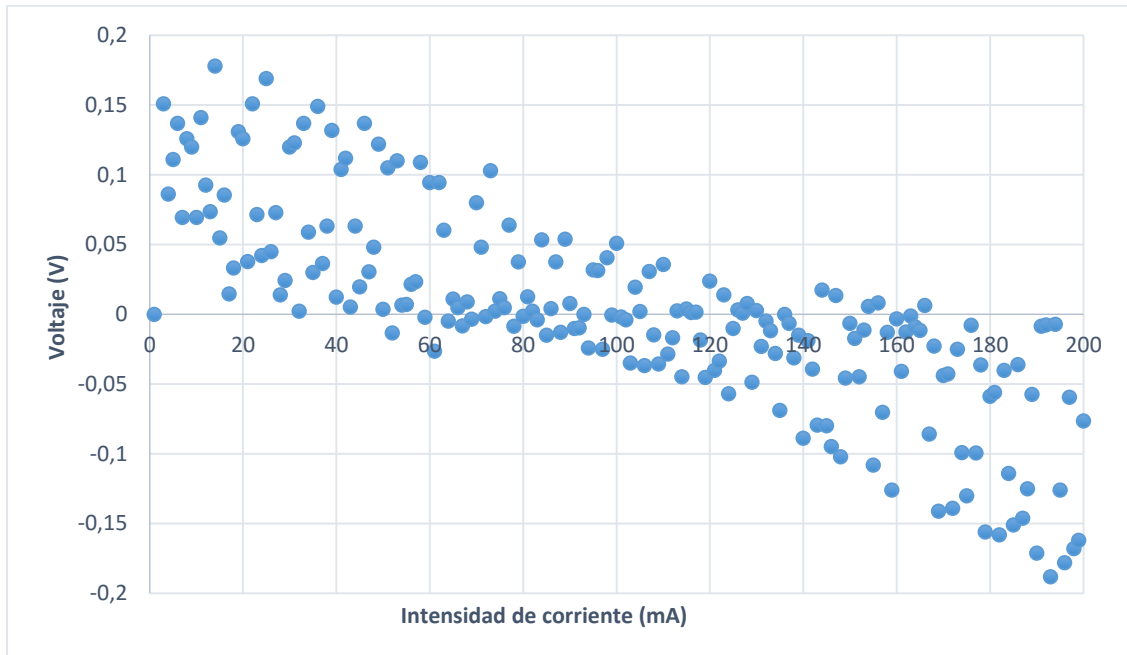


Figura 32. Voltamperograma de un prototipo de  $\mu$ SOFC basado en la suspensión anódica B a 600 °C.

Por la dispersión de puntos, el OCV que presenta el prototipo de  $\mu$ SOFC basado en la suspensión anódica B a 600 °C cuya curva de polarización se observa en la figura 30, se encuentra en el intervalo aproximado de 0.05 a 0.2 V, mientras que el OCV estimado a partir de la ecuación de Nernst es de 1.034 V a 600 °C; el OCV bajo puede deberse a un mal contacto eléctrico o a la incompleta reducción del NiO presente en el ánodo.

Un mal contacto eléctrico podría además incidir en las pérdidas por polarización óhmica, que se producen debido a las resistencias de los materiales al flujo de iones y al flujo de electrones, por lo que también podría sumarse la resistencia en la interfase entre los electrodos y los colectores de corriente al flujo de electrones.

## CONCLUSIONES

Se logró la construcción de prototipos de celdas de combustible tipo óxido sólido con configuración microtubular empleando la técnica de recubrimiento por inmersión (dip coating) con núcleos de sacrificio de PMMA y grafito. Para ello se realizó la optimización de las condiciones de preparación e integración de los componentes que conforman los prototipos: tales como composición de las suspensiones anódica, electrolítica y catódica, parámetros de inmersión, secado y condiciones de sinterizado. Los prototipos exitosos no presentaron grietas, grumos ni burbujas, tanto los basados en la suspensión anódica A (10 % p de PMMA) como en la suspensión anódica B (20 % p de PMMA). Las condiciones de cosinterizado que mejor resultado dieron respecto a la porosidad de la capa anódica y alta densidad en la capa electrolítica fueron 1420 ° C y 8 h.

Los prototipos obtenidos fueron caracterizados mediante microscopía electrónica de barrido. Se pudo observar la existencia de porosidad abierta en el ánodo y con base en las imágenes obtenidas se estimaron las dimensiones de las capas que componen los prototipos así como el tamaño promedio de poro. El espesor estimado del ánodo se encuentra entre ~ 200-300  $\mu\text{m}$  aproximadamente, mientras que los del electrolito y cátodo son 7  $\mu\text{m}$  y 20  $\mu\text{m}$ , respectivamente, para los prototipos basados en la suspensión anódica A. El menor tamaño promedio de poro en el ánodo fue de  $0.74 \mu\text{m} \pm 0.60$  para las muestras basadas en la suspensión anódica A sinterizadas a 1420 ° C por 8 h, y de  $0.52 \mu\text{m} \pm 0.65$  a 1420 ° C por 4 h en los prototipos basados en la suspensión anódica B. Las dimensiones de los prototipos son ~ 1.5 cm de longitud y ~ 1.45 mm de diámetro.

Con lo anterior se logró cumplir satisfactoriamente el primer objetivo del proyecto de investigación.

Se realizaron mediciones de voltamperometría lineal para obtener curvas de polarización con la finalidad de estimar el desempeño y la potencia de los prototipos. Sin embargo, durante las mediciones eléctricas surgieron problemas relacionados con el contacto eléctrico entre los colectores de corriente y los electrodos, una posible inadecuada

reducción de la capa anódica y un mal sellado de los prototipos. Estos problemas no permitieron operar las celdas fabricadas.

Se ha logrado sentar las bases que permitirán en un futuro cercano realizar la evaluación del desempeño de los prototipos. Para ello se trabaja en la optimización del ensamble y sellado de los prototipos.

## REFERENCIAS

- [1]- J. G. Velasco, Energías renovables, Barcelona, REVERTÉ, pp. 16-20, 2009.
- [2]- International Energy Agency (IEA), <http://www.iea.org>, revisado en noviembre 2014.
- [3]- Bove R. y Ubertini S, Modelling Solid Oxide. Methods, Procedures and Techniques. Springer, New York, pp. 3, 2008.
- [4]- James Larminie y Andrew Dicks, Fuel Cells Systems Explained, 2nd ed. Wyle, pp. 1-4, 2003.
- [5]- Fuel Cell Technology Handbook. CRC Press. ISBN 142004155X, 9781420041552, 2002.
- [6]- N.R. Morales, La Tecnología de Celdas de combustible y su interface electrónica de potencia para aplicaciones domesticas e industriales, Tesis de maestría, Centro de investigación y desarrollo tecnológico (CENIDET), Cuernavaca, Morelos, México, pp. 3-5, 2000.
- [7]-<http://monitorizandoelmundo.blogspot.mx/2014/08/estadistica-energia-mundial-2013>, consultado en enero 2015.
- [8]- EG&G Technical Services, Inc. Fuel Cell Hand Book. ISBN 0442319266 U.S. Department of Energy Office of Fossil Energy National Energy Technology Laboratory, Morgantown, West Virginia, pp. 1, 2004.
- [9]- María del Carmen Martín-Sedeño, Cristalografía y Conductividad de ion óxido de Oxocispidinas, Tesis Doctoral, Universidad de Málaga, Facultad de Ciencias, Departamento de Química Inorgánica, Cristalografía y Mineralogía, Málaga, España, 2006.
- [10]- O.H. Bin Hassan, Oxides with polyatomic anions considered as new electrolyte materials for solid oxide fuel cells (SOFCs), Julich Forschungszentrum, Vol. 68, pp. 23-29, 2010.
- [11]. N.Q. Minh, Ceramic Fuel Cells, J. Am. Ceram. Soc. 76 (3), pp. 563– 588, 1993.
- [12].- University of Cambridge [http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/high\\_temp\\_sofc.php](http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/fuel-cells/high_temp_sofc.php), revisado en mayo 2015.
- [13]. W. Grove, On a Gaseous Voltaic Battery, Philos. Mag. Ser. 3, 14, pp. 417-420, 1842.
- [14]. S.C. Singhal and K. Kendall, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Fundamental, Design and Applications, ELSEVIER, Oxford, England, pp. 15–55, 2003.
- [15]. M. Morales, Propiedades mecánicas a escala nanométrica de YSZ y GDC usados como electrolito en pilas de combustible de óxido sólido, Anales de la Mecánica de la Fractura, 26, vol. 2, 2009.
- [16]. J.P. Martínez. Pilas de combustible óxido sólido (SOFC), An. Quim. 102(4), pp. 5-14, 2006.
- [17]. J.A. Flores y L.A. Rodríguez, Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido, Rev. Mex. Fis. 59, pp. 66-87, 2013.
- [18]. V.B.V. Belenguer, Electrodo avanzados para pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs), tesis doctoral, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España. pp. 31-32, 2011.
- [19]. J.C. Vazquez, S.W. Tao and J.T.S. Irvine et al, Electrical properties in  $\text{La}_2\text{Sr}_4\text{TiO}_{19-x}$  a potential anode for high temperature fuel cell, Solid State Ionics, 159, pp. 159-165, 2003.
- [20]. P.R. Chandran and T.V. Arjunan, A Review of Materials used for Solid Oxide Fuel Cell, International Journal of ChemTech Research, Res. 07(01), pp. 488-497, 2014.
- [21]. E. B. Ramírez, A. Huanosta, J.P. Sebastian, L. Huerta, A. Ortiz and J.C. Alonso, Structure, composition and electrical properties of YSZ films deposited by ultrasonic spray pyrolysis, J. Mater. Sci., 42, pp. 901-907, 2007.
- [22]. K.C. Wincewicz and J. S. Cooper. Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives, Journal of Power Sources, 140, pp. 280-296, 2005.
- [23]. J.A. Flores, J.E. Valencia y L. A. Rodríguez. Análisis de materiales catódicos de estructura perovskitas para celdas de combustible de óxido sólido, SOFC's, Rev. Mex. Fis. 61, pp. 32-57, 2015.

- [24]. S.M. Jamil, M.H.D. Othman, M.A. Rahman. Jaafar, A.F. Ismail, K. Li, Recent fabrication techniques for micro-tubular solid oxide fuel cell support: A review, *Journal of the European ceramic society*. 35, pp. 1-22, 2015.
- [25]. K. Kikuta, C. Kubota, Y. Takeuchi Y. Ito and T. Usui, Fabrication and characterization of microtubular and flattened ribbed SOFCs prepared by the multi-dip coating and co-firing, *Journal of the European Ceramic Society*. 30, pp. 927–931, 2010.
- [26]. <http://www.azom.com/article.aspx?ArticleID=2892>, revisado en abril 2015.
- [27]. A. M. Lassman, Evaluation of Cathode Materials for Low Temperature (500-700 °C) Solid Oxide Fuel Cells, Tesis de maestría, Universidad de Connecticut-Storr, Connecticut, USA, pp.50, 2011.
- [28]. N.Q. Minh, Solid oxide fuel cell technology-features and applications, *Solid State Ionics*, 174, pp.1-4, 271, 2014.
- [29] R. de la Torre, Production of micro-tubular solid oxide fuel cells, tesis de doctorado, University of Trento, Italy, pp. 31, 2011.
- [30]. <https://pilascombustible.wordpress.com/conocimientos-basicos/tipos-de-pilas-de-combustible/pilas-de-combustible-sofc/>, revisado en mayo 2015.
- [31]. C. Yang, C. Jin and F. Chen, Micro-tubular solid oxide fuel cells fabricated by phase-inversion method, *Electrochem. Commun.* 12, 657–660, 2010.
- [32].- T. Yamaguchi, K.V. Galloway, J. Yoon and N.M. Sammes, Electrochemical characterizations of microtubular solid oxide fuel cells under a long-term testing at intermediate temperature operation, *Journal Power Sources* 196, 2627–2630, 2011.
- [33]. V. Lawlor, S. Griesser, G. Buchinger, A.G. Olabi, S. Cordiner and D. Meissner, Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell: Part I. Stack design issues and research activities, *J. Power Sources*, 193 [1-2], pp. 387-99, 2010.
- [34]. N. Yang, X. Tan. Z. Ma and A. Thursfield, Fabrication and characterization of  $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{1.9}$  microtubular dual-structured electrolyte membranes for application in solid oxide fuel cell technology, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 [11], pp. 2544-50, 2009.
- [35]. J.P. Martínez, Pilas de combustible óxido sólido (SOFC), *An. Quim.* 102(4), pp. 9-10, 2006.
- [36]. [http://es.wikipedia.org/wiki/Recubrimiento\\_por\\_inmersion](http://es.wikipedia.org/wiki/Recubrimiento_por_inmersion), revisado en mayo 2015.
- [37]. [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:SolGel\\_DipCoating1.jpg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:SolGel_DipCoating1.jpg), revisado en mayo 2015.
- [38]- T. Susuki, Y. Funahashi, T. Yamaguchi, Y. Fujishiro and M. Awano, Fabrication and characterization of micro tubular SOFCs for advanced ceramic reactors. *Journal of Alloys and Compounds*, 451, pp. 632-635, 2008.
- [39]- Y.W. Sin, Kevin Galloway, Brycen Roy, Nigel M. Sammes, Jung-Hoon Song, Toshio Suzuki, and Masanobu Awano, The properties and performance of micro-tubular (less than 2.0mm O.D.) anode supported solid oxide fuel cell (SOFC). *International Journal of Hydrogen*, 36, pp. 1882-1889, 2011.
- [40]- Y. Funahashi, T. Shimamori, T. Suzuki, Y. Fujishiro, and M. Awano, Fabrication and characterization of components for cube shaped micro tubular SOFC bundle, *Journal of Power Sources*, 163 [2], pp. 731-6, 2007.
- [41]- Y. Liu, S.I. Hashimoto, H. Nishino, K. Takei, M. Mori, T. Suzuki and Y. Funahashi, Fabrication and characterization of micro-tubular cathode-supported SOFC for intermediate temperature operation, *Journal of Power Sources*, 174 [1], pp. 95-102, 2007.
- [42]- Toshiaki Yamaguchi, Kevin V. Galloway, Jieon Yoon and Nigel M. Sammes, Electrochemical characterizations of microtubular solid oxide fuel cells under a long-term testing at intermediate temperature operation. *Journal of Power Sources* 196, pp. 2627–2630, 2011.
- [43]- S. Campanari and P. Iora, Definition and sensitivity analysis of a finite volume SOFC model for tubular cell geometry, *Journal of Power Sources*, 132 [1-2], pp. 113-26, 2004.



- [44]- J. Jia, R. Jiang, S. Shen and A. Abudula, Effect of operation parameters on performance of tubular solid oxide fuel cell, J. American Institute of Chemical Engineering, 54 [2], pp. 554-64, 2008
- [45] Virkar A. V., Chen J., Tanner C. W., Jai W. K. The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells. Solid State Ionics 131, pp. 189–198, 2000.
- [46]- [ww.researchgate.net/post/What\\_are\\_the\\_possible\\_reasons\\_for\\_large\\_fluctuation\\_of\\_OCV\\_in\\_SOFCs](http://ww.researchgate.net/post/What_are_the_possible_reasons_for_large_fluctuation_of_OCV_in_SOFCs), revisado noviembre 2015.