



## **Capitulo 2 -Pilas de Combustible de Alta Temperatura**

---



## Nuevas perovskitas de $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$ ( $x = 0.05$ y $0.1$ ) que funcionan como cátodos en pilas de combustible de óxido sólido

V. Cascos<sup>1</sup>, M.T. Fernández-Díaz<sup>2</sup>, J.A. Alonso<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco 28049 Madrid, Spain

<sup>2</sup>Institut Laue Langevin, BP 156X, Grenoble, F-38042, France

**RESUMEN:** Las fases de  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.05$  y  $0.10$ ) se han preparado por técnicas de química suave. Se investigó su funcionamiento como material de cátodo en una pila de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC) generando una potencia máxima de  $1.1\text{W}/\text{cm}^2$  a  $850^\circ\text{C}$  utilizando  $\text{H}_2$  como combustible. La caracterización de las muestras se realizó mediante difracción de rayos x (DRX) a temperatura ambiente y de neutrones en polvo (DNP) "in situ" hasta la temperatura de trabajo de una SOFC para la muestra de  $x = 0.1$ . A temperatura ambiente, las perovskitas se definieron en el grupo espacial  $P4/mmm$ . La estructura cristalina evolucionó sobre los  $450^\circ\text{C}$  hacia una perovskita cúbica simple, como se observó mediante los datos "in situ" por DNP. Las conductividades eléctricas dieron valores máximos de  $130\text{Scm}^{-1}$  y  $70\text{Scm}^{-1}$  para  $x = 0.05$  y  $x = 0.1$ , respectivamente, a  $850^\circ\text{C}$ . Las resistencias de polarización de área específica (ASR) determinada en celdas simétricas fueron de  $0.017\ \Omega\text{cm}^2$  y  $0.029\ \Omega\text{cm}^2$  para  $x = 0.05$  y  $x = 0.1$ , respectivamente, a  $850^\circ\text{C}$ . Por lo tanto, proponemos a los óxidos  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.05$  y  $0.1$ ) como excelentes candidatos para cátodos en IT-SOFC.

**ABSTRACT:** We have designed and prepared  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$  phases ( $x = 0.05$  and  $0.10$ ). Its performance as cathode materials in intermediate-temperature solid-oxide fuel cells (IT-SOFC) has been investigated generating a maximum power density of  $1.1\text{W}/\text{cm}^2$  at  $850^\circ\text{C}$  with pure  $\text{H}_2$  as a fuel. The characterization of these oxides included X-ray (XRD) at room temperature and "in situ" temperature-dependent neutron powder diffraction (NPD) experiments for  $x = 0.1$ . At room temperature,  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$  perovskites are defined in the  $P4/mmm$  space group. The crystal structure evolves above  $450^\circ\text{C}$  to a simple-cubic perovskite unit cell, as observed from "in situ" NPD data. The electrical conductivity gave maximum values of  $130\text{Scm}^{-1}$  and  $70\text{Scm}^{-1}$  for  $x = 0.05$  and  $x = 0.1$ , respectively, at  $850^\circ\text{C}$ . The ASR polarization resistance determined in symmetrical cells is as low as  $0.017\ \Omega\text{cm}^2$  and  $0.029\ \Omega\text{cm}^2$  for  $x = 0.05$  and  $x = 0.1$ , respectively, at  $850^\circ\text{C}$ . Therefore, we propose the  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.05$  and  $0.01$ ) perovskite oxides as promising candidates for cathodes in IT-SOFC.

**Palabras clave:** IT-SOFC, hidrógeno, cátodo, difracción de neutrones,  $\text{SrCoO}_3$

**Keywords:** IT-SOFC, Hydrogen, Cathode, Neutron diffraction,  $\text{SrCoO}_3$

### 1. INTRODUCCIÓN

Una pila de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia es un dispositivo electroquímico que convierte la energía química directamente en energía eléctrica a temperaturas entre  $550$  y  $850^\circ\text{C}$  [1,2]. Se están realizando muchos esfuerzos para diseñar y preparar nuevos materiales de cátodo para que este tipo de pilas sean capaces de funcionar a estas temperaturas. Una estrategia muy utilizada es mejorar el comportamiento de los electrodos, desarrollando "conductores mixtos iónicos y electrónicos". Un material de cátodo prometedor es la fase 3C-cúbica de alta temperatura de la perovskita  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  debido a su alta conductividad eléctrica y el número considerable de vacantes de oxígeno que es capaz de alojar, permitiendo que permeal gran flujo de oxígeno. Por desgracia, esto no sucede en la fase competitiva del tipo 2H-hexagonal, que se estabiliza fácilmente por

debajo de  $900^\circ\text{C}$  al enfriar en aire la perovskita 3C-cúbica.

Una forma de estabilizar este compuesto en una fase tipo perovskita tetragonal a temperatura ambiente se ha conseguido en trabajos anteriores siguiendo la estrategia de introducir un bajo porcentaje de un catión altamente cargado como Sb o Nb [3,4] en la posición del Co para evitar así la formación de la estructura hexagonal 2H. En ella los octaedros comparten caras, de manera que la introducción de un catión altamente cargado rompe las cadenas por repulsión entre octaedros adyacentes. En este caso, siguiendo esta misma estrategia, hemos introducido concentraciones bajas de  $\text{Ru}^{4+}$  consiguiendo sintetizar una perovskita tetragonal a temperatura ambiente. Hemos investigado el efecto del dopaje en la estructura cristalina y en las propiedades térmicas, eléctricas y electroquímicas y hemos demostrado que estos óxidos se pueden utilizar con éxito como cátodos en SOFC.

## 2. EXPERIMENTAL

Las perovskitas  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0.05$  y  $0.1$ ) se prepararon por procedimientos de química suave. Los compuestos de  $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  se disolvieron en ácido cítrico con unas gotas de  $\text{HNO}_3$ , mientras que el  $\text{RuO}_2$  se mantuvo en suspensión con agitación magnética. La resina que se formó se calcinó a  $600^\circ\text{C}$ . Tras esto, un tratamiento posterior en aire a  $900^\circ\text{C}$  durante 12 horas seguido de otro en aire a  $1000^\circ\text{C}$  durante 24 horas, dio lugar a las fases deseadas.

La caracterización de los productos se llevó a cabo mediante difracción de neutrones en polvo (DNP). Estas medidas se realizaron en el difractómetro de alta resolución D2B del Instituto Laue-Langevin de Grenoble (Francia). Los datos fueron obtenidos para valores de  $2\theta$  comprendidos entre  $0^\circ$  y  $160^\circ$  en pasos de  $0.02^\circ$ . El refinamiento de la estructura cristalina se realizó mediante el método de Rietveld, utilizando el programa FULLPROF para los refinamientos. Las medidas dilatométricas se realizaron en un dilatómetro LINSEIS L75/H en aire entre  $100$  y  $900^\circ\text{C}$ .

La conductividad eléctrica se midió entre  $25$  y  $850^\circ\text{C}$  en aire mediante el método de las cuatro puntas aplicando una corriente continua de  $100$  mA mediante un equipo Autolab PGSTAT 302, ECO CHEMIE.

Las resistencias de polarización se midieron mediante impedancia compleja. Se usó una pastilla de electrolito  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{3-\delta}$  (LSGM) con una configuración simétrica  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$  /LSGM/  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.05$  and  $0.10$ ), usando Pt como electrodo. Se utilizó un Potenciostato-Galvanostato AUTOLAB (PGSTAT 302 y FRA2), ECO CHEMIE.

Para el montaje de la monocelda se utilizó una configuración soportada sobre el electrolito LSGM,  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$  (SCRO) como cátodo, y  $\text{SrMo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (SMFO) como ánodo. Sobre una de las caras del electrolito se depositó una tinta de buffer-layer  $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{2-\delta}$ . Encima de la "buffer-layer" se añadió una capa de tinta del ánodo y se introdujo en un horno a  $1100^\circ\text{C}$  durante una hora. El cátodo se depositó por la otra cara de la pastilla. La adhesión entre el cátodo y el electrolito se logró mediante un calcinado en aire a  $1000^\circ\text{C}$  durante 1 hora. Una rejilla de Pt se utilizó como colector de corriente a ambos lados de la pastilla para asegurar el contacto eléctrico. Una vez preparada la pastilla se montó en un tubo de alúmina para poder realizar las medidas como celda de combustible a  $800$  y  $850^\circ\text{C}$  con  $\text{H}_2$  como combustible. Las curvas corriente-voltaje se registraron con un Potenciostato-Galvanostato AUTOLAB 302N con un voltaje desde

OCV hasta  $0.1$  V con pasos de  $0.010$  V, esperando 10 segundos en cada paso. Para la evaluación del rendimiento de la monocelda se obtuvo la curva de densidad de potencia como producto de la tensión por la densidad de corriente obtenidos.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Caracterización cristalográfica.

Un estudio a temperatura ambiente y a alta temperatura de  $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  mediante DNP fue muy útil para investigar detalles estructurales.

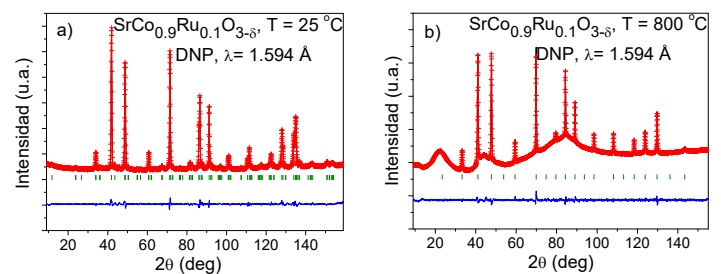


Fig. 1. Refinamiento Rietveld de  $\text{SrCo}_{0.9}\text{Ru}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  a partir de los datos de DNP a a)  $25^\circ\text{C}$  y b) a  $800^\circ\text{C}$ . El fondo irregular se debe al portamuestras de cuarzo que permite medir el cátodo al aire.

Los diagramas de DNP a RT (Fig.1.a) muestran una superestructura con dos veces el tamaño de  $a_0$  a lo largo de la dirección  $c$  de tal manera que  $a=b \approx a_0$ ,  $c \approx 2a_0$  y se refinaron en el grupo espacial  $P4/mmm$ . La estructura cristalina se refinó en el modelo derivado de  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$  [4].

Los factores de ocupación de los átomos de oxígeno a RT también se refinaron obteniéndose la fórmula cristalográfica  $\text{Sr}(\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1})\text{O}_{2.85}$ .

La evolución térmica de las muestras indica una transición de fase entre  $300$  y  $600^\circ\text{C}$  desde el grupo espacial tetragonal  $P4/mmm$  al grupo espacial cúbico  $Pm-3m$ , desapareciendo las reflexiones de la superestructura que surgen al duplicarse la celda unidad a lo largo de la dirección  $c$  y que se mantiene a  $800^\circ\text{C}$ , como se puede ver en la Fig.1.b.

El refinamiento de los factores de ocupación de las posiciones de los oxígenos revelan una seria deficiencia de oxígeno que aumenta progresivamente con la temperatura, dando una composición  $\text{Sr}(\text{Co}_{0.9}\text{Ru}_{0.1})\text{O}_{2.54}$  a  $800^\circ\text{C}$  como se puede ver en la Fig.2.

Las Fig. 3.a y 3.b muestran las estructuras cristalinas de las fases tetragonal y cúbica. Las vibraciones térmicas anisotrópicas de los O en la estructura cúbica se introdujeron para describir los desplazamientos térmicos de los átomos de oxígeno.

En este caso los elipsoides aplanados son perpendiculares a los enlaces Co-O. Las estequiometría de oxígeno va desde 2.85 a 2.54 a 800 °C, hasta 2.54 a 800 °C. Esta cantidad de vacantes de oxígeno tan elevada a la temperatura de trabajo es imprescindible para la difusión de los iones O<sup>2-</sup> en un óxido MIEC. Estas vacantes junto con los altos factores térmicos a esta temperatura indican una alta movilidad o labilidad de los átomos de oxígeno sugiriendo una alta conductividad iónica a la temperatura de trabajo de una SOFC.

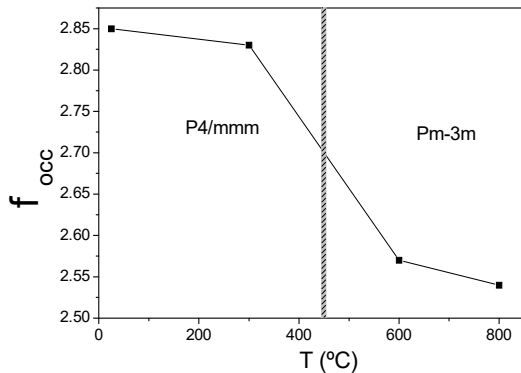


Fig. 2. Estequiometría de oxígeno de SrCo<sub>0.9</sub>Ru<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> a partir de los datos de DNP “in situ”. La transición de fase de tetragonal a cúbica sucede sobre 450 °C.

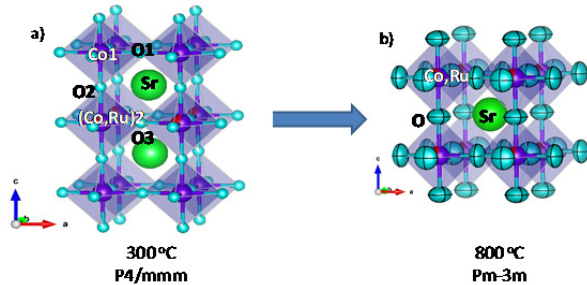


Fig. 3. a) Estructura Tetragonal observada para SrCo<sub>0.9</sub>Ru<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>. b) Estructura a alta temperatura correspondiente al aristotipo cúbico.

### 3.2. Medidas de expansión térmica y compatibilidad química.

La Fig.4 muestra la expansión térmica de SrCo<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0.05 y 0.10). El análisis dilatométrico muestra un cambio en la pendiente para ambos compuestos alrededor de 450 °C, que se podría relacionar con la transición de fase observada mediante DNP para la perovskita x = 0.1.

Los valores del CET son 24.3 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> and 25.5 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> para x = 0.05 y x = 0.10 respectivamente. En ambos casos, estos valores son sustancialmente mayores a los correspondientes de electrolitos SOFC (LSGM, CET= 12.5 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>) y son típicos de perovskitas de Co dopadas.

La compatibilidad química de la serie SrCo<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> con el electrolito (LSGM) se ha estudiado mezclando ambos materiales en polvo al 50% y calentando la mezcla a una temperatura de 1000 °C en una atmósfera de aire durante 24 horas. El recuadro de la Fig.4 muestra un análisis de Rietveld del producto para SrCo<sub>0.95</sub>Ru<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub>, que consiste en una mezcla de ambas fases inalteradas. El mismo resultado se obtuvo para el compuesto con x = 0.1.

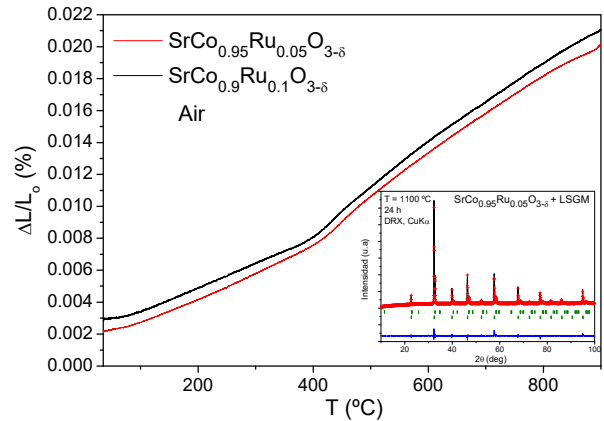


Fig. 4. Expansión térmica determinada por dilatometría para SrCo<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0.05 y 0.1). El recuadro muestra el refinamiento Rietveld del patrón de DRX de SrCo<sub>0.95</sub>Ru<sub>0.05</sub>O<sub>3-δ</sub> con LSGM después de un tratamiento térmico a 1000 °C durante 24 h. La inflexión hacia 450°C se debe a la transición de fase tetragonal a cúbica.

### 3.3. Medidas de conductividad eléctrica

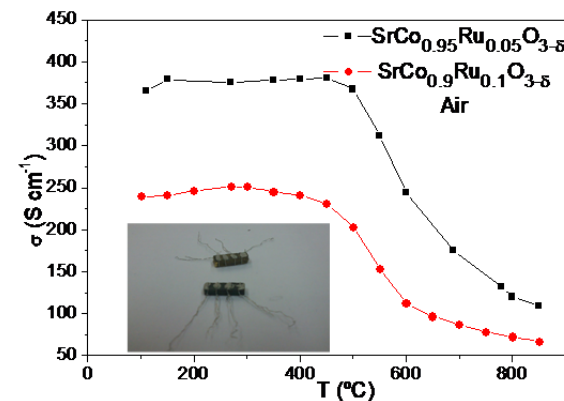


Fig. 5. Conductividad eléctrica en función de la temperatura para SrCo<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0.05 y 0.10).

La Fig. 5 muestra la variación térmica de la conductividad eléctrica de SrCo<sub>1-x</sub>Ru<sub>x</sub>O<sub>3-δ</sub> (x = 0.05 y 0.10). La serie muestra un comportamiento metálico que se acentúa a partir de 450 °C cuando la estructura sufre la transición a una fase cúbica dando unos valores de conductividad de 70 y 130 Scm<sup>-1</sup> a 850 °C para x = 0.1 y 0.05, respectivamente. En ambos casos, la conductividad a la temperatura de trabajo de una SOFC es similar a la de la mayoría de las cobaltitas dopadas derivadas de SrCoO<sub>3-δ</sub>.

### 3.4. Análisis mediante impedancia compleja

La Fig. 6 muestra la variación térmica de la resistencia de polarización interfacial ( $R_p$ ) de los electrodos  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.05$  and  $0.1$ ) medidos en una celda simétrica con LSGM. La resistencia disminuye considerablemente al aumentar la temperatura, obteniendo unas resistencias de polarización tan bajas como  $0.029$  y  $0.017 \Omega\text{cm}^2$  a  $850^\circ\text{C}$  para  $x = 0.1$  y  $0.05$ , respectivamente. Estos valores son similares a aquellos descritos en anteriores trabajos para buenos materiales de cátodo con composiciones similares.

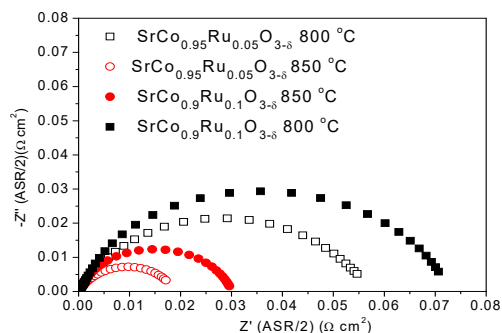


Fig. 6. Espectro de impedancia compleja obtenido a  $800$  y  $850^\circ\text{C}$  en celdas simétricas de  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.05$  y  $0.10$ ) sobre el electrolito LSGM.

### 3.5. Medidas de monocelda

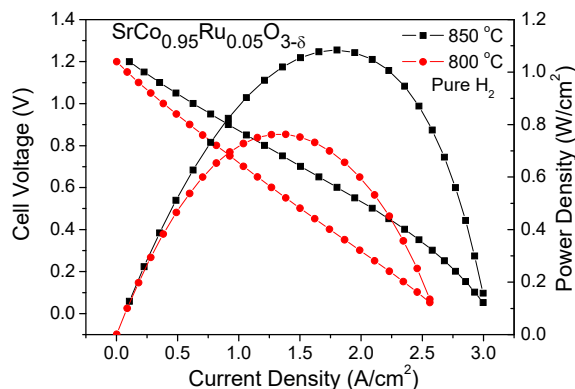


Fig. 7. Voltaje de la celda (eje izquierdo) y densidad de potencia (eje derecho) en función de la densidad de corriente para el test de la monocelda, con  $\text{H}_2$  puro como combustible.

La Fig. 7 ilustra el voltaje de la pila y la densidad de potencia en función de la densidad de corriente a  $850$  y  $800^\circ\text{C}$ , para la monocelda alimentada con  $\text{H}_2$  puro correspondiente al cátodo con  $x=0.05$ . Las densidades de potencia máximas generadas por la celda son de  $1100$  y  $770 \text{ mW/cm}^2$ , respectivamente. Estos test confirman el excelente funcionamiento de estos materiales como cátodos, siendo casi el doble de aquellos obtenidos en sistemas similares como  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$ .

## 4. CONCLUSIONES

En el presente trabajo hemos demostrado que los óxidos  $\text{SrCo}_{1-x}\text{Ru}_x\text{O}_{3-\delta}$  ( $x=0.05$  and  $0.10$ ) pueden ser empleados con éxito como materiales de cátodo en una celda de combustible de óxido sólido con LSGM como electrolito. El mayor valor de potencia,  $1.1 \text{ Wcm}^{-2}$ , se obtuvo a  $850^\circ\text{C}$  con  $\text{H}_2$  puro como combustible para las muestras de  $x = 0.05$ . Podemos relacionar este excelente rendimiento con las características estructurales obtenidas a partir de los datos de difracción de neutrones en polvo que medimos en las condiciones de trabajo de una SOFC. También se debe a un buen compromiso entre la actividad catalítica y las conductividades electrónicas e iónicas derivadas de la presencia de vacantes de oxígeno correspondientes a un electrodo MIEC. La introducción de 5 y 10 % de Ru en la estructura cristalina hexagonal de la fase sin dopar  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  estabiliza una superestructura de perovskita tetragonal a temperatura ambiente que se refinó en el grupo espacial  $P4/mmm$  y se observó una transición alrededor de  $450^\circ\text{C}$  a una fase cúbica cuyo grupo espacial fue  $Pm-3m$ . La conductividad eléctrica parece ser suficiente en todas las muestras para que éstas den un buen rendimiento como cátodos. Las resistencias de polarización en la intercara electrodo-electrolito son extremadamente bajas en el compuesto con  $x = 0.05$ , dando valores de ASR de  $0.017 \Omega \text{ cm}^2$  a  $850^\circ\text{C}$ . Todas estas propiedades convierten a estos compuestos en muy buenos candidatos como cátodos para pilas de combustible de óxido sólido.

### Agradecimientos

Agradecemos la financiación económica del Ministerio Español de Economía y Competitividad por el proyecto MAT2013-41099-R, y al ILL por el tiempo de haz de neutrones.

### Bibliografía

- [1] Z.Q. Deng, W.S. Yang, W. Liu, C.S. Chen, J. Solid State Chem. 179 (2006) 362–369.
- [2] C. De la Calle, A. Aguadero, J. A. Alonso, M. T. Fernández-Díaz, Solid State Sciences. 10 (2008) 1924–1935.
- [3] A. Aguadero, C. De la Calle, J.A. Alonso, M.J. Escudero, M.T. Fernández-Díaz, L. Daza, Chem. Mater., 19 (2007) 6437–6444.
- [4] V. Cascos, J.A. Alonso, M.T. Fernández, Materials, 9 (2016) 579.



## Compatibilidad química y caracterización electroquímica de la interfase de los cátodos $\text{La}_2\text{NiO}_{4-\delta}$ , $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4-\delta}$ y $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ con el electrolito de $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ sintetizados vía sol-gel para IT-SOFC

Rene F. Cienfuegos<sup>1,2</sup>, Sinuhe U. Costilla<sup>1,2</sup>, María J. Escudero<sup>4</sup>, Josué A. Aguilar<sup>2,3</sup>

1 Universidad Autónoma de Nuevo León, Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica (FIME); Av. Universidad s/n, Ciudad Universitaria, San Nicolás de los Garza, Nuevo León, 66451, México.

2 Universidad Autónoma de Nuevo León, FIME-CHIDIT, Km 10 de la nueva carretera al Aeropuerto Internacional de Monterrey, PIIT Monterrey, CP 66600 Apodaca, Nuevo León, México.

3 Universidad Autónoma de Nuevo León, FIME-CHIA, Aeropuerto Internacional del Norte - Carretera a Nuevo Laredo km 1006, Apodaca, Nuevo León, México.

4 CIEMAT, Av. Complutense 22, 28040 Madrid, España.

**RESUMEN:** En este trabajo, se ha examinado los materiales  $\text{La}_2\text{NiO}_{4-\delta}$  (La2),  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4-\delta}$  (Nd2) y  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  (La4) con estructura de Ruddlesden-Popper como posibles cátodos para Pilas de Combustibles de Óxidos Sólidos de Temperatura Intermedia (IT-SOFCs) con  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$  como electrolito. Se sintetizaron todos los compuestos, cátodos y electrolito, por el método sol-gel vía la ruta polimérica. La compatibilidad química entre cada material catódico y el electrolito de GDC se analizó por difracción de rayos X a 800 y 1000 °C. Se utilizó la técnica de dip-coating para depositar películas delgadas policristalinas de las tintas catódicas sobre el sustrato de GDC. Posteriormente, se investigó las propiedades electroquímicas de las interfases cátodo/electrolito preparadas a partir de técnica de espectroscopía de impedancias en atmósfera de aire en función de la temperatura (550-800 °C). Los resultados revelaron la existencia de reacción química entre Nd2 y GDC a 800 °C, así como que el menor valor de resistencia de área específica (ASR) corresponde a la interfase La4/GDC. Por tanto, estos resultados muestran que el compuesto de  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  podría ser un prometedor cátodo alternativo para IT-SOFC con electrolitos de ceria.

**ABSTRACT:** In this work,  $\text{La}_2\text{NiO}_{4-\delta}$  (La2),  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4-\delta}$  (Nd2) and  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  (La4) materials with the Ruddlesden-Popper structure were tested as possible cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs) with  $\text{Gd}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC) as electrolyte. All compounds, cathodes and electrolyte, were synthesized via the sol-gel polymeric route. Chemical compatibility between each cathode material and GDC electrolyte were investigated by X-ray diffraction (XRD) at 800 and 1000 °C. Polycrystalline thin films of cathode inks were deposited on GDC substrate by dip-coating technique. Then, the electrochemical properties of these interfaces cathode/electrolyte were investigated by impedance spectroscopy in air as temperature function (550-800 °C). The results revealed the existence of chemical reactivity between Nd2 and GDC at 800°C, as well as the lower specific area resistance (ASR) value corresponds to the La4/GDC interface. Therefore, these results showed  $\text{La}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$  could be a promising alternative cathode by IT-SOFC with ceria electrolytes.

**Palabras clave:** Cátodo, sol-gel, conductividad mixta, dip-coating, resistencia de área específica, IT-SOFC.

**Keywords:** Cathode, sol-gel, mixed conductivity, dip-coating, specific area resistance, IT-SOFC.

### 1. INTRODUCCIÓN

Una alternativa de energía limpia pueden ser las pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFCs), debido a la conversión directa de energía química a energía eléctrica. La SOFC, se conforma por dos electrodos (ánodo y cátodo) y un electrolito cerámico denso, ubicado entre los electrodos [1]. En el ánodo ocurre la reacción de oxidación del combustible, el electrolito funciona como conductor iónico de iones oxígeno y en el cátodo ocurre la reacción de reducción del oxígeno. Materiales laminares basados en fases de Ruddlesden-Popper

(R-P) han sido de gran interés científico para ser utilizados como cátodos para SOFC. Estos compuestos presentan, una buena conductividad mixta, iónica y electrónica, ampliando considerablemente la zona de reacción entre el conductor mixto y el oxígeno siendo excelente en las SOFCs. Estos compuestos tienen la fórmula genérica  $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{O}_{3n+1}$ , ( $n= 1, 2, 3, \dots$ ), donde A es un elemento de tierras raras (La, Nd, Pr, etc) y B un elemento de transición (Ni, Sr, Ti, etc). La estructura cristalina consiste en láminas alternativas de estructura perovskita tipo  $\text{ABO}_3$  y estructura tipo NaCl [2]. En las fases R-P, los oxígenos

intersticiales se pueden acomodar en su estructura promoviendo tanto la conductividad iónica como la electrónica, lo cual favorece la reacción de reducción de oxígeno [3,4]. Otra importante ventaja es que presentan coeficientes de expansión térmica ( $TEC \sim 13.0 \times 10^{-6} K^{-1}$ ) próximos a los electrolitos de SOFC,  $Zr_{0.92}Y_{0.08}\delta$ (YSZ) y  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$  (GDC) garantizando la compatibilidad térmica entre componentes y por tanto, evitando fisuras entre los materiales [5].

Por otra parte, disminuir la temperatura de operación de las SOFC a 500-700 °C es uno de los principales retos de esta tecnología para hacerla económicamente viable, ya que permitiría utilizar materiales más económicos, tales como aceros en los sistemas auxiliares. Los electrolitos basados en ceria son unos buenos candidatos para las Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos de Temperatura Intermedia (IT-SOFC).

En este trabajo, se presenta la compatibilidad química de los materiales catódicos  $La_2NiO_{4-\delta}$  (La4),  $Nd_2NiO_{4-\delta}$  (Nd2) y  $La_4Ni_3O_{10}$  (La4) basados en fases de Ruddlesden-Popper con el material electrolito  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$  (GDC). Además se ha investigado las interfaces cátodo/electrolito preparadas por dip-coating a partir de la técnica de espectroscopia de impedancias.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Los materiales catódicos  $La_2NiO_{4-\delta}$ ,  $Nd_2NiO_{4-\delta}$  y  $La_4Ni_3O_{10}$ , fueron sinterizados por el método sol-gel mediante la ruta polimérica. Las sales metálicas empleadas fueron nitratos hexahidratados de lantano, neodimio y níquel. Los metales de transición fueron disueltos en agua desionizada (Sol). Los agentes complejantes y quelantes tales como, hexametilentetramina, ácido acético y acetilacetona (Gel), fueron agregados a los metales de transición (Sol). La solución fue mantenida en rotación magnética a 80 °C. Posteriormente, las muestras fueron calcinadas a 1000 °C durante 2 h. El mismo procedimiento fue seguido para la preparación electrolito que fue calcinado a 800 °C. Los polvos fueron caracterizados por medio de TGA/TDA, XRD y SEM-EDAX.

Para estudiar la compatibilidad química, se mezclaron los polvos del electrolito y del material catódico correspondiente (relación molar 1:1) en etanol y se calcinaron a 800 y 1000 °C durante 50 h. Después de los ensayos de reactividad, los productos fueron examinados por XRD.

Para el estudio de la interfase cátodo/electrolito se prepararon celdas simétricas. Los polvos de electrolito calcinados fueron prensados uniaxialmente para obtener las pastillas en verde, que fueron sinterizadas a 1400 °C durante 2 h con

una rampa de 2 °C/min. Se preparó la tinta catódica a partir de los polvos de cada material adicionando el plastificante, aglutinante, dispersante y solvente. A continuación, se depositaron las tintas catódicas sobre el electrolito por la técnica dip-coating utilizándose una velocidad de retiro de 40 mm/min. Las diferentes celdas preparadas fueron tratadas térmicamente a 1000 °C durante 2h para eliminar los compuestos orgánicos y conseguir una buena adhesión de los cátodos sobre el electrolito. Posteriormente, se recubrió con dos electrodos de Pt las superficies de los cátodos, y se calcino a 900 °C durante 1 h, para asegurarse a las condiciones de equipo de potencialidad.

La caracterización electroquímica de la interfase cátodo/electrolito se realizó mediante medidas de espectroscopia de impedancia en celdas simétricas utilizando un equipo AUTOLAB (PGSTAT30 con módulo FRA2, Eco Chemie) en atmósfera de aire, y se aplicó una señal de 5 mV en un rango de frecuencias de 1 MHz a 10 m Hz, en función de la temperatura (550°C-800 °C). Los datos de impedancia fueron normalizados por el área superficial, de modo que son dados en unidades de  $\Omega \cdot cm^2$  y se dividieron por dos al ser una celda simétrica. Los diagramas de impedancia fueron analizados mediante el software Zview usando circuitos equivalentes.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se determinó a partir de análisis térmico TGA/TDA que la temperatura de eliminación de los compuestos orgánicos y nitratos de las sales metálicas en atmósfera de aire es alrededor de 700 °C en todos los materiales estudiados (cátodos y electrolito). Los patrones de difracción del electrolito calcinado a 800 °C, exhibieron la fase de estructura cubica tipo fluorita. Así mismo, los tres materiales catódicos calcinados a 1000 °C presentaron la fase tipo perovskita con sistema ortorrómbico.

La compatibilidad química del material catódico con el electrolito es una propiedad muy importante, ya que puede afectar a la resistencia de la interfase y así al rendimiento de la celda. En este sentido, se han estudiado por XRD la compatibilidad química de los tres materiales catódicos,  $La_2NiO_{4-\delta}$  (La2),  $Nd_2NiO_{4-\delta}$  (Nd2) y  $La_4Ni_3O_{10}$  (La4), con el electrolito  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$  (GDC) a 1000 °C durante 50 h en atmósfera de aire. Los difractogramas de la mezcla La2+GDC revelaron que el compuesto La2 se descompone en la fase  $n=3$  de la familia de Ruddlesden-Popper (R-P),  $La_4Ni_3O_{10}$ , y en  $LaNiO_3$ . Esta misma reactividad fue observada por Benoît Philippeau [6], en 1150 °C durante 5 días. Por tanto, no es apta la utilización de la interfase La2/GDC a 1000 °C. En el caso de La4+GDC, aparecen picos secundarios relacionados a NiO y  $La_3Ni_2O_{6,92}$ . Para



el último estudio de compatibilidad Nd2+GDC, se identificaron picos de  $\text{Nd}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{1,75}$ , y NiO, esta misma reactividad fue reportada por Ting Chen a 1200 °C durante 5 h [7]. Al realizarse los ensayos de compatibilidad a 800 °C durante 50 h, las mezclas de La4+GDC y La2+GDC no mostraron cambios y los compuestos de ambas mezclas mantienen sus estructuras. Sin embargo, en la mezcla Nd2+GDC, se identifican la misma fase secundaria de  $\text{Nd}_{0,5}\text{Ce}_{0,5}\text{O}_{1,75}$  que en 1000 °C.

La caracterización electroquímica se llevó a cabo en celdas simétricas cátodo/electrolito/cátodo. En la Fig. 1 se muestra como ejemplo la celda simétrica preparada por dip-coating de La2/GDC/La2, con un espesor de cátodo de 9.75  $\mu\text{m}$ , y en la vista superior (a) muestra granos en forma de placa y formas cilíndricas.

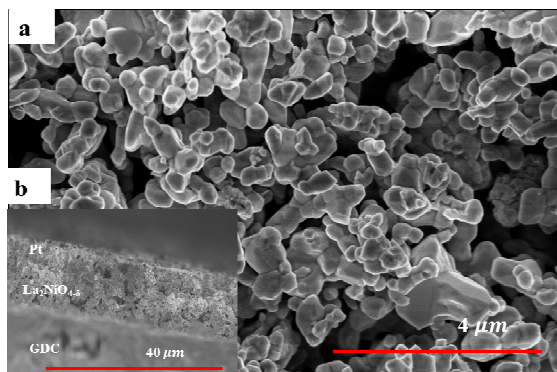


Fig. 1. Micrografía SEM de la superficie (a) y sección transversal (b) de La2/GDC/La2.

Las micrografías de SEM de las otras dos celdas simétricas La4/GDC/La4 y Nd2/GDC/Nd2, también mostraron una buena adhesión de los materiales. Las propiedades electroquímicas de la interface cátodo/electrolito se estudiaron en celdas simétricas de La2/GDC/La2 y La4/GDC/La4 a partir de la técnica de corriente alterna de espectroscopía de impedancia en atmósfera de aire en función de la temperatura 550-800 °C. Como ejemplo, se muestra el diagrama de Nyquist de la celda La2/GDC/La2 obtenido a 600 °C en la Fig. 2.

En este espectro, el valor de la intersección sobre el eje real a bajas frecuencias representa la resistencia total ( $R_t$ ), mientras que el valor de la intersección sobre el eje real a alta frecuencias es la resistencia óhmica ( $R_c$ ), debida principalmente a la resistencia del electrolito. La anchura del arco de impedancia sobre el eje real es la resistencia de área específica (ASR) asociada con la interfase cátodo/electrolito. Los valores de ASR a 600 y 700 °C de las celdas estudiadas se recogen en la Tabla 1.

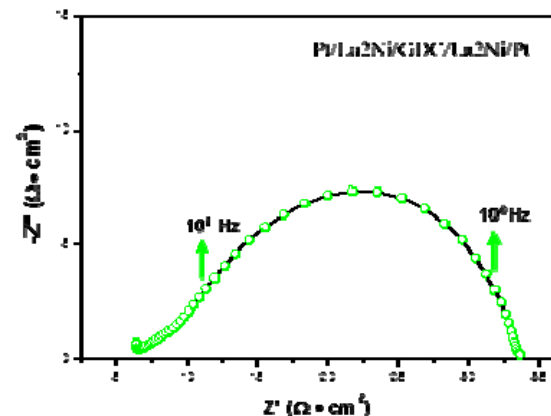


Fig. 2. Diagrama Nyquist de la celda simétrica La2/GDC/La2 a 600 °C.

Tabla 1. Resultados de ASR de las interfaces cátodo/electrolito estudiadas a 600 y 700 °C

Celda simétrica	ASR ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ )	
La2/GDC/La2	27,14	3,74
La4/GDC/La4	6,99	1,18

Los diagramas de Nyquist de las dos celdas simétricas se ajustaron a dos circuitos equivalentes (RQ) acoplados en serie. Los componentes (RQ), R es una resistencia y Q es un elemento de fase constante. A partir de los valores obtenidos del ajuste se pueden obtener, además de los valores de resistencia, los valores de capacitancia y frecuencia de relajación utilizando las ecuaciones recogidas en un trabajo previo [8].

Merece la pena indicar que los procesos electroquímicos en la interfase cátodo/electrolito generalmente poseen tres contribuciones diferentes. El arco de alta frecuencia es generalmente atribuido a la transferencia de iones oxígeno de la interfase electrodo/electrolito al electrolito. El arco de frecuencia intermedia está generalmente asociado a la reacción de transferencia de carga, mientras que el arco de baja frecuencia está atribuido generalmente al proceso de difusión del oxígeno [9].

En las celdas estudiadas, sólo se han identificado los procesos de frecuencia intermedia y baja, lo cual indica que la transferencia de iones oxígeno entre la interfase y electrolito no es el paso limitante.

Los valores de ASR de las dos celdas simétricas disminuyen conforme aumenta la temperatura, la interfase La2/GDC presenta los valores de ASR de 27,14  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  a 600 °C reduciéndose el valor en ~ 86% a 700 °C (3,74  $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ). Así mismo, la interfase La4/GDC presenta menores valores de ASR en el rango de temperaturas estudiadas en comparación con la interfase de La2/CGD. El valor de ASR

disminuyo ~ 83% 6,99 a 1,18  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  de 600 a 700 (Tabla 1). El menor valor de ASR de la interfase La4/GDC puede ser debido a que el cátodo La<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10</sub>, presenta un mayor número de oxígenos intersticiales en su estructura, lo cual contribuye en mejorar la conductividad eléctrica y iónica.

De acuerdo a los valores obtenidos de ASR, la interfase catódica La4/GDC es la más idónea para ser utilizada en SOFC a temperatura intermedia.

#### 4. CONCLUSIONES

Se han sintetizado los materiales catódicos La<sub>2</sub>NiO<sub>4- $\delta$</sub>  (La4), Nd<sub>2</sub>NiO<sub>4- $\delta$</sub>  (Nd2) y La<sub>4</sub>Ni<sub>3</sub>O<sub>10</sub> (La4) de la fase Ruddlesden-Popper y el electrolito de Ce<sub>0,9</sub>Gd<sub>0,1</sub>O<sub>2- $\delta$</sub>  (GDC) vía sol-gel mediante la ruta polimérica. Los estudios de compatibilidad cátodo-electrolito revelaron que los compuestos La4 y La2 no reaccionan con el electrolito a 800 °C; sin embargo, a 1000 °C aparecen nuevas fases secundarias. Con respecto, al compuesto Nd2 reacciona con el electrolito GDC tanto a 800°C como a 1000 °C, observándose una nueva fase secundaria correspondiente al compuesto de Nd<sub>0,5</sub>Ce<sub>0,5</sub>O<sub>1,75</sub>.

Las interfases cátodo/electrolito se prepararon por la técnica de dip-coating, observándose una buena adhesión de la tinta catalítica sobre el electrodo.

La caracterización electroquímica de las interfases La2/GDC y La4/GDC reveló valores de resistencia de área específica (ASR) de 6,99 y 1,10  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  a 700 °C, respectivamente. Por tanto, la interfase La4/GDC parece ser la más prometedora para SOFC de temperatura intermedia.

#### Agradecimientos

Agradecer a CONACyT (375348), Ministro de Economía y Competividad de España (MAT2013-45043-P) y PAICYT (IT505-15) por el soporte de este proyecto.

#### Bibliografía

- [1] U. Lucia, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 30 (2014) 164-169.
- [2] A.M. Hernández, L. Mogni, A. Caneiro, International Journal of Hydrogen Energy, 35 (2010) 6031-6036.
- [3] M.-L. Fontaine, C. Laberty-Robert, F. Ansart, P. Tailhades, Journal of Solid State Chemistry, 177 (2004) 1471-1479.
- [4] M.J. Escudero, A. Fuerte, L. Daza, Journal of Power Sources, 196 (2011) 7245-7250.
- [5] A. Montenegro-Hernández, J. Vega-Castillo, L. Mogni, A. Caneiro, International Journal of Hydrogen Energy, 36 (2011) 15704-15714.
- [6] B. Philippeau, F. Mauvy, C. Mazataud, S. Fourcade, J.-C. Grenier, Solid State Ionics, 249-250 (2013) 17-25.
- [7] T. Chen, Y. Zhou, C. Yuan, M. Liu, X. Meng, Z. Zhan, C. Xia, S. Wang, Journal of Power Sources, 269 (2014) 812-817.
- [8] M.J. Escudero, A. Aguadero, J.A. Alonso, L. Daza, J. Electroanal. Chem. 611 (2017) 107-116.
- [9] A. Aguadero, D. Pérez-Coll, C. De la Calle, J. A. Alonso, M.J. Escudero, L. Daza, J. Power Sources 192 (2009) 132-137.

## Efecto de los siloxanos sobre el ánodo WNi-CeO<sub>2</sub> en una celda SOFC operada en hidrógeno y con mezcla simulada de biogás

M.J. Escudero<sup>1</sup>, J.L. Serrano<sup>1</sup>, I. Gómez de Parada<sup>1,2</sup>, A. Fuerte<sup>1</sup>

<sup>1</sup>CIEMAT, Av. Complutense 40, 28040 Madrid, España

<sup>2</sup>UAM, Ciudad Universitaria de Cantoblanco, 28049 Madrid, España

**RESUMEN:** En este trabajo, se ha estudiado el efecto del envenenamiento de compuestos orgánicos de sílice (siloxanos) en la operación de una celda de combustible óxidos sólidos de WNi-Ce/SDC/LSCF, cuando fue operada en H<sub>2</sub> y en biogás como combustible. Se ha elegido como compuesto representativo de las especies orgánicas de sílice al siloxano D4 (octahexametilciclotetrasiloxano, C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>). La operación de la celda fue evaluada a partir de curvas IV, espectroscopía de impedancia y demanda de carga a 750 °C en H<sub>2</sub> conteniendo de 0 a 12 ppm de D4 y en una mezcla simulada de biogás (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 70/25/5) sin y con 1 ppm de D4. Los resultados revelaron una degradación irreversible a concentraciones mayores de 6 ppm en H<sub>2</sub> y en biogás con 1 ppm de D4. Esto es probablemente debido a la formación y deposición de SiO<sub>2</sub> sobre el ánodo.

**ABSTRACT:** In this work, poisoning effect of organic silicon compounds (siloxanes) on the performance of WNi-Ce/SDC/LSCF solid oxide fuel cell was studied, when the cell was operated under both H<sub>2</sub> and biogas as fuel. D4 siloxane (octahexametilciclotetrasiloxano, C<sub>8</sub>H<sub>24</sub>O<sub>4</sub>Si<sub>4</sub>) was chosen as representative compound for the organic silicon species. The cell performance was evaluated by IV curves, impedance spectroscopy and load demands at 750 °C under H<sub>2</sub> containing 0-12 ppm D4 and under simulated biogas mixture (CH<sub>4</sub>/CO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub> 70/25/5) with and without 1 ppm D4. The results revealed an irreversible degradation at higher concentration of 6 ppm D4 in H<sub>2</sub> and in biogas with 1 ppm D4. This is probably due to the formation and deposition of SiO<sub>2</sub> on anode.

**Palabras clave:** SOFC, ánodo, WNi-CeO<sub>2</sub>, biogás, siloxanos, caracterización electroquímica.

**Keywords:** SOFC, anode, WNi-CeO<sub>2</sub>, biogas, siloxanes, electrochemical performance.

### 1. INTRODUCCIÓN

Entre todos los tipos de pilas de combustible, las Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos (SOFC) son las más flexibles con respecto a la selección del combustible; ya que pueden operar con diferentes tipos de combustible tales como gas natural, biogás, biomasa gasificada, alcohol, gasolina, etc. La utilización del biogás para la producción de energía es actualmente una oportunidad en explotación para diversificar fuentes de energía con menor dependencia de los combustibles fósiles y reducir el efecto invernadero [1]. La composición y las características del biogás dependen de la naturaleza de la materia prima digerida, así como de la tecnología utilizada para su obtención. Aunque, la principal limitación del biogás para su aplicación radica en la variabilidad de su composición, no sólo surgida por las diferentes localizaciones sino también con el tiempo. El biogás consiste principalmente en CH<sub>4</sub> y CO<sub>2</sub>. Además, pueden estar presentes trazas de impurezas, tales como H<sub>2</sub>S, HCl o siloxanos, las cuales pueden limitar seriamente la durabilidad de un sistema SOFC [2].

Los siloxanos, son compuestos orgánicos que se encuentran frecuentemente en las plantas de

tratamientos de aguas residuales y en el biogás de vertedero. Están formados por cadenas lineales o cíclicas de silicio, oxígeno y grupos metilos. Generalmente, se representan con fórmulas [SiO(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub> o [SiO(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]<sub>n</sub>, típicamente se utilizan en productos de consumo (productos de higiene personal, cosméticos, detergentes, fármacos, lubricantes)[2]. Los siloxanos en el combustible pueden conducir a la formación y deposición de SiO<sub>2</sub> afectando a muchos componentes del sistema de pila de combustible (intercambiadores de calor, catalizadores y sensores). Además, la contaminación de sílice en la SOFC no sólo se origina por la presencia del contaminante en el flujo de entrada de combustible. También, se pueden encontrar compuestos de sílice en el agua destilada utilizada en el reformado de vapor previo a la entrada de la SOFC o puede derivar del sellante del stack [3]. No se tiene mucha información acerca de la influencia de los siloxanos en la operación de las SOFCs, y además los pocos estudios que existen están llevados a cabo en celdas o stacks con cermet de níquel y zirconia dopada como material anódico. Según la bibliografía los siloxanos D4 (octahexametilciclotetrasiloxano) y D5 (decametilciclopentasiloxano) son los más abundantes entre los diferentes siloxanos detectados en el biogás [3].

Haga et al. [4] investigaron el efecto de 10 ppm de D5 en  $H_2$  en la operación de una SOFC con ánodo de Ni-ScSZ a 800, 900 y 1000 °C; y observaron una importante degradación. Recientemente, Madi et al. [3] examinaron el efecto de la concentración de D4 en la operación de una celda (0,1-2 ppm) y en pequeños stack (6 ppb -10ppm) con ánodos de Ni-YSZ utilizando gas de síntesis como combustible a 750 °C. Encontraron depósitos de  $SiO_2$  en todas partes interconectores, ánodo y hasta en la interfase del electrolito. Concluyeron que la degradación está relacionada con los procesos tipo condensación.

En trabajos previos realizados por el grupo, la formulación de W and Ni combinada con  $CeO_2$  (W-Ni-Ce) ha mostrado unos prometedores resultados como material anódico adecuado para SOFC alimentadas directamente con biogás [5]. Por tanto, en este trabajo se evalúa el efecto de la presencia del siloxano D4 en la operación de una SOFC con W-Ni-Ce como ánodo cuando es alimentada con  $H_2$  y biogás a 750 °C.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

W-Ni-Ce con una carga metálica total del 30 % at. (W/Ni 1:2) ha sido preparado mediante el método de coprecipitación de iones en microemulsión inversa utilizando  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$ ,  $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y  $(NH_4)_6H_2W_{12}O_{40} \cdot xH_2O$ . Detalles de la preparación se pueden encontrar en un trabajo previo [5].

A continuación, se fabricó una celda con  $La_{0,58}Sr_{0,4}Fe_{0,8}Co_{0,2}O_{3-\delta}$  (LSCF) como cátodo, W-Ni-Ce como ánodo y  $Ce_{0,8}Sm_{0,2}O_{2-\delta}$  (SDC) como electrolito. Para mejorar la adhesión de la tinta anódica sobre el electrolito, se depositó una lámina porosa de SDC. El método de preparación de la celda se recoge en informe previo [5].

Entre los dos siloxanos más abundantes en el biogás, se ha elegido D4 por razones experimentales ya que este compuesto tiene menor punto de ebullición en comparación con D5 (175 °C frente a 211 °C para D5), reduciendo el riesgo de contaminación a lo largo de la línea de alimentación. En términos de validez de los resultados obtenidos utilizando D4 en lugar de D5, se espera que ambos compuestos se comporten similarmente en la atmósfera anódica con una descomposición rápida a  $SiO_2$ .

La celda con un área activa de  $0,28 \text{ cm}^2$  y un espesor de  $\sim 0,40 \text{ mm}$  fue alimentada en el ánodo con un caudal de 50 ml/min en  $H_2$  y en una mezcla simulada de biogás ( $CH_4/CO_2/H_2$ : 70/25/55) tras pasar por un humidificador a 750 °C. Se suministró el siloxano de D4 de una botella de gas mezcla con  $H_2$  (20 ppm D4 en  $H_2$ ) y se inyectó a través de controladores de flujo másico a la línea de combustible tras pasar por el humidificador. El cátodo fue expuesto al aire.

Las medidas de caracterización electroquímica se realizaron en un equipo Autolab (PGSTAT 30 con módulo FRA2). Las curvas IV de la celda se midieron mediante una voltametría de barrido lineal ( $v = 10 \text{ mV/s}$ ) y las medidas de espectroscopia impedancia de la celda se realizaron a circuito abierto aplicando una señal de 5 mA en un rango de frecuencias de 1 MHz a 10 m Hz.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Operación en siloxano D4/ $H_2$

Se ha estudiado el efecto de la concentración del siloxano D4 (0-12 ppm) en  $H_2$  en las prestaciones de la celda a 750 °C a partir de técnicas electroquímicas.

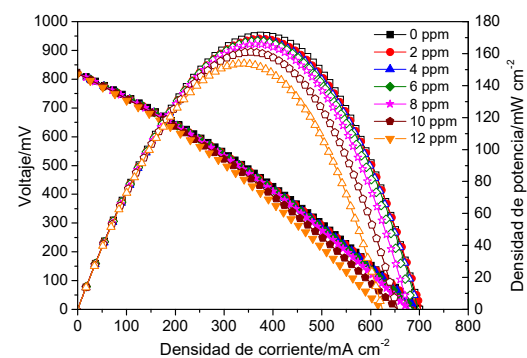


Fig. 1. Curvas IV de la celda en diferentes concentraciones de D4 (0-12 ppm) en  $H_2$  a 750 °C.

En la Fig.1 se presenta las curvas IV de la celda medidas a diferentes concentraciones de siloxanos (0-12 ppm). Así como, los valores obtenidos de potencial a circuito abierto (OCV), densidad de potencia máxima ( $P_{max}$ ), resistencia óhmica ( $R_\Omega$ ) y resistencia de polarización ( $R_p$ ) de la celda en  $H_2$  y en las diferentes concentraciones de D4/ $H_2$  estudiadas se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1. Principales resultados de la caracterización electroquímica de la celda en diferentes concentraciones de siloxano D4 en  $H_2$  a 750 °C.

Combustible D4/ $H_2$ (ppm)	OC V (V)	$P_{max}$ ( $mW \cdot cm^{-2}$ )	$R_\Omega$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )	$R_p$ ( $\Omega \cdot cm^2$ )
0	0,82	170	0,61	0,19
2	0,82	169	0,62	0,19
4	0,82	168	0,62	0,19
6	0,82	168	0,63	0,18
8	0,82	166	0,63	0,19
10	0,82	161	0,64	0,21
12	0,82	154	0,67	0,20

Los datos electroquímicos revelaron que el valor de OCV de 0,82 V se mantuvo estable en todas las concentraciones de D4 estudiadas. El valor bajo de



voltaje se debe a la conductividad mixta iónica-electrónica del electrolito de SDC a baja presión parcial de oxígeno. También, se puede observar una disminución en el valor de densidad de potencia máxima ( $P_{max}$ ), que es más importante al aumentar la concentración de D4 en el combustible. Así en 2 ppm de D4, el valor de  $P_{max}$  es similar al obtenido en  $H_2$  puro, mientras que en 12 ppm de D4 el valor de  $P_{max}$  decreció un 9,4%. Los espectros de impedancia mostraron que la resistencia total de la celda ( $R_t$ ) aumenta al incrementarse el contenido de D4 en  $H_2$ , principalmente debido al aumento de valor de resistencia óhmica ( $R_\Omega$ ) ya que el valor de resistencia de polarización ( $R_p$ ) permanece prácticamente constante. El valor de  $R_\Omega$  aumento un 9,8% después de incorporar 12 ppm de D4 en el combustible. El incremento del valor de  $R_\Omega$  podría indicar la precipitación de sílice sobre el electrodo.

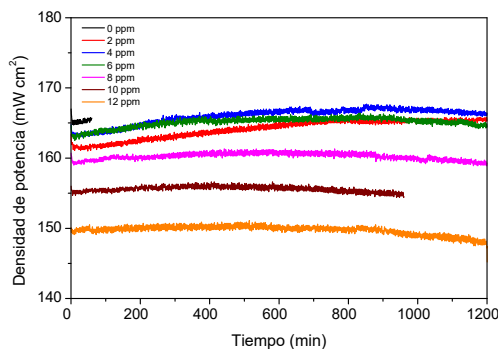
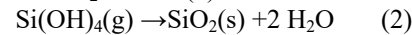
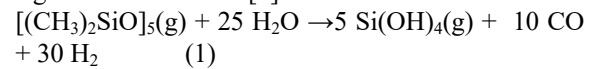


Fig. 2. Densidad de potencia de la celda en función del tiempo en diferentes concentraciones de D4 (0-12 ppm) en  $H_2$  a 750 °C

Para evaluar la estabilidad de la celda, se realizaron ensayos en demanda de carga en cada una de las concentraciones de siloxano D4 estudiadas a 750 °C (Fig. 2). La densidad de corriente demanda ( $I_{dem}$ ) fue de  $339 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  para las concentraciones de D4 de 0, 2, 4 y 6 ppm y  $321 \text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  para las resto (8, 10 y 12 ppm). Estos valores corresponden a la intensidad requerida para alcanzar el 90% de la potencia máxima.

En comparación con los resultados obtenidos en  $H_2$  puro, la densidad de potencia mostró un decrecimiento ligero en concentración de D4  $\leq 6$  ppm, mientras que éste fue más significativo a concentraciones mayores. La celda alcanzó valores de densidad de potencia de 165 a  $138 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  para 0 y 12 ppm de D4, respectivamente. También, se observa que la operación de la celda fue estable en composiciones menores de 8 ppm D4, mientras que la velocidad de degradación aumenta al incrementar la concentración de D4 de 8 a 12 ppm. La velocidad de degradación para 20 h fue de  $\sim 1$  y 7% en 8 y 12 ppm D4/ $H_2$ , respectivamente. Esta degradación se asocia con la formación de  $SiO_2$  (s) sobre el ánodo. La formación de  $SiO_2$  (s) en condiciones de

operación de una SOFC se puede describir según las siguientes reacciones [6]:



La precipitación de sílice podría causar un decrecimiento de los centros activos, que llevaría simultáneamente a un aumento en las pérdidas de polarización anódica y en pérdidas óhmicas en el lado anódico. Esto está de acuerdo, con los resultados obtenidos de los espectros de impedancia medidos después de los ensayos de demanda de carga que revelaron un aumento de los valores de  $R_p$  y  $R_\Omega$  en a concentraciones  $\geq 8$  ppm. Después de eliminar la concentración de D4 en el combustible, la celda no recuperó sus prestaciones iniciales, siendo irreversible el daño ocasionado por los siloxanos sobre el ánodo WNi-Ce.

### 3.2. Operación en siloxano D4 /biogás

Para evaluar el efecto de la presencia de D4 en el biogás en las prestaciones de la celda, se incorporó 1 ppm de siloxano de D4 en una mezcla simulada de biogás de composición  $CH_4/CO_2/H_2$ : 70/25/55 (B70). En la Fig. 3 se presentan las curvas IV de la celda registradas en B70 y en B70 con 1 ppm de D4 a 750 °C, y en la Tabla 2 se recopilan los valores de OCV,  $P_{max}$ ,  $R_\Omega$  y  $R_p$ .

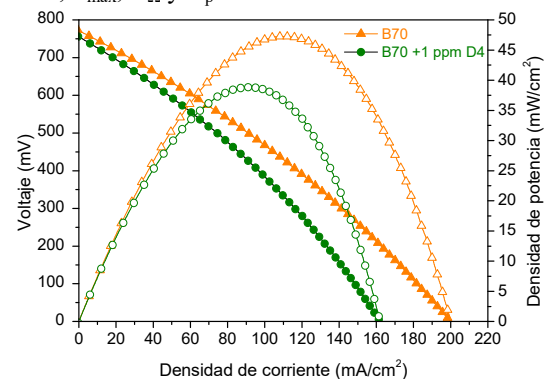


Fig. 3. Curvas IV de la celda en B70 y en B70 con 1 ppm de siloxano D4 a 750 °C.

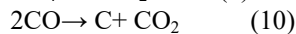
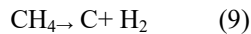
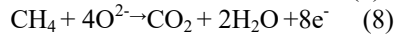
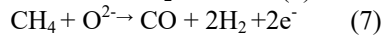
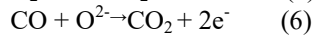
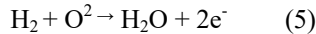
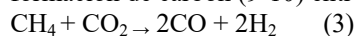
Tabla 2. Principales resultados de la caracterización electroquímica de la celda en B70 y en B70 con 1 ppm de siloxano D4 a 750 °C.

Combustible	OCV (V)	$P_{max}$ ( $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ )	$R_\Omega$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )	$R_p$ ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ )
B70	0,77	47	1,34	1,21
B70+1ppm D4	0,76	39	1,48	1,46

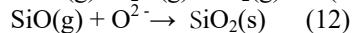
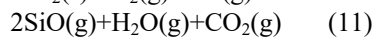
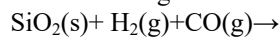
Como era de esperar, la celda al ser operada en biogás alcanzó densidades de potencia inferiores que en  $H_2$ . Se obtuvo un valor de MPD de  $47 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$

en biogás puro que decreció un 17% al incorporarse un 1 ppm de D4 en el biogás. Esta disminución se debe a un aumento tanto de  $R_{\Omega}$  como de  $R_p$ . Esto podría deberse a la formación de sílice y su precipitación sobre el material anódico

Además, se observa una disminución en el valor de OCV en biogás. Esto puede ser debido a las múltiples reacciones que tienen lugar cuando se utiliza biogás como combustible tales como reformado seco de metano (3), reformado con vapor de agua (4), reacciones de oxidación electroquímica como la del  $H_2$  (5), del CO (6), oxidación parcial de metano (7) o su oxidación total (8) y reacciones de formación de carbón (9-10) entre otras [5].



Al incorporarse el siloxano D4 en el combustible, además de las reacciones (1) y (2), se pueden dar también las siguientes reacciones [3]:



La disminución del valor de OCV al incorporarse D4 en la corriente de combustible, se podría deber a las reacciones (11) y (12).

La estabilidad de la celda tanto en biogás puro y con 1 ppm de siloxano de D4 fue evaluada en demanda de carga ( $I_{dem}$ ) durante 24 y 20 h, respectivamente a 750 °C (Fig. 4).

Los resultados electroquímicos mostraron que la celda es estable durante 24 h que se operó en biogás alcanzando densidades de potencia  $\sim 42 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ .

Al incorporarse 1 ppm de D4 en el biogás, inicialmente la celda llegó a valores de densidad de potencia de  $\sim 42 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , que disminuyendo con el tiempo de operación hasta  $\sim 35 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , siendo la velocidad de degradación  $-0,35 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  durante 20h.

Las curvas IV y espectros de impedancia registrados después de los ensayos de demanda de carga confirmaron una disminución de las prestaciones de la celda cuando fue operada en biogás con 1 ppm D4 debido a un aumento de tanto de  $R_{\Omega}$  como de  $R_p$ , debido a una continua precipitación del sílice sobre el ánodo. No se observó recuperación de las prestaciones al eliminar el contaminante D4 del combustible.

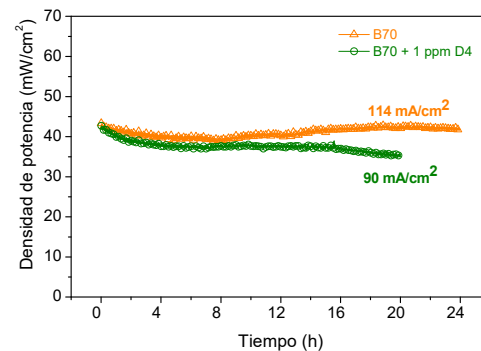


Fig. 4. Densidad de potencia en función del tiempo de la celda en B70 y en B70 con 1 ppm de siloxano D4 a 750 °C.

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha estudiado el efecto de la incorporación del siloxano D4 en la operación electroquímica de una celda de WNi-Ce/SDC/LSCF alimentada con  $H_2$  o biogás a 750 °C. En hidrogeno, la degradación de la celda fue más acusada a concentraciones  $\geq 8$  ppm de D4, y se mantienen las prestaciones prácticamente estables a concentraciones inferiores durante 20 h. No obstante, cuando la celda fue expuesta a 1 ppm de D4 en biogás, se observó una importante pérdida en la operación de la celda ( $-0,35 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{h}^{-1}$  durante 20h.), que fue irreversible tras eliminar el contaminante del combustible. Los espectros de impedancia revelaron un importante aumento de las resistencias óhmica y de polarización causado por la deposición de Si sobre el ánodo. Por tanto, según los resultados obtenidos en este estudio, el límite de tolerancia a los siloxanos de la celda SOFC con ánodo de WNi-Ce de SOFC es hasta 6 ppm en  $H_2$  y no tolera la presencia de 1 ppm en biogás.

#### Agradecimientos

Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2013-45043)

#### Bibliografía

- [1] C.J. Laycock, J. Z. Staniforth, R. M. Ormerod, Dalton Trans.40 (2011) 5495-5504.
- [2] D.D. Papadias, S. Ahmed, R.Kumar, Energy 44 (2012) 257-277.
- [3] H. Madi, A. Lanzini, S. Diethelm, D. Papurello, J. Van herle, M. Lualdi, J. G. Larsen, M. Santarelli, J. Power Sources 279 (2015) 460-471.
- [4] K. Haga, S. Adachi, Y. Shiratori, K. Itoh, K. Sasaki, Solid State Ionics 179 (2008) 1427-1431.
- [5] M.J.Escudero, I. Gómez de Parada, A. Fuerte, Int. J. Hydrogen Energy 40 (2015) 11303-11314.



## Mecanizado láser de electrolitos para la mejora del rendimiento electroquímico de pilas de combustible de óxido sólido

J. A. Cebollero, R. Lahoz, M. A. Laguna-Bercero, A. Larrea

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón, Universidad de Zaragoza - CSIC, C/ María de Luna 3, 50018 Zaragoza, España

**RESUMEN:** El rendimiento de las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) está limitado por dos principales factores. Uno de ellos es la resistencia óhmica, debida a la conductividad iónica del electrolito y por tanto directamente proporcional a su espesor. También aparece la denominada resistencia de polarización, debido a las reacciones electroquímicas que tienen lugar en los electrodos. Está directamente relacionada con la densidad de puntos triples (TPB), por lo que depende de la microestructura y del área de contacto entre electrolito y electrodo. En este trabajo, se ha utilizado la técnica de mecanizado láser para modificar electrolitos SOFC de circonita estabilizada con itria (YSZ) y de este modo fabricar pilas con un mayor rendimiento. Por una parte se han preparado electrolitos finos autosoportados con menor resistencia óhmica, adelgazando la cerámica mediante mecanizado láser para crear zonas de  $\sim 20 \mu\text{m}$  de espesor. El resto del electrolito se mantiene con el espesor original de  $150 \mu\text{m}$  y actúa como soporte mecánico de la celda. Por otra parte, para reducir la resistencia de polarización, se ha mecanizado la superficie originalmente lisa de los electrolitos, generando un perfil corrugado que incrementa el área de contacto con el electrodo. Se han fabricado celdas simétricas de LSM (manganita de lantano y estroncio) -YSZ / YSZ / LSM-YSZ, depositando los electrodos mediante inmersión (dip coating). Para conseguir una buena unión de los electrodos con los electrolitos mecanizados, ha sido necesario recurrir a técnicas de sinterización asistida por presión. Se ha evaluado el rendimiento de las celdas mediante espectroscopia de impedancias electroquímica (EIS), obteniendo una reducción de la resistencia de polarización de hasta el 30% en el rango de temperaturas comprendido entre  $700^\circ\text{C}$  y  $900^\circ\text{C}$ .

**ABSTRACT:** Performance of Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) is limited by two main factors. One of them is the ohmic resistance, caused by ionic conductivity of the electrolyte, and consequently directly proportional to its thickness. In addition, activation polarisation resistance appears due to electrochemical reactions happening in the electrodes. This resistance is directly related with the Triple Phase Boundary (TPB) density; therefore it depends on the microstructure and on the electrode-electrolyte contact area. In this work, laser machining has been used to modify SOFC yttria stabilised zirconia (YSZ) electrolytes, and in this way to fabricate cells with higher performance. On the one hand thin self-supported electrolytes with less ohmic resistance have been prepared, thinning the ceramic by laser machining to create zones with  $\sim 20 \mu\text{m}$  in thickness. The rest of the electrolyte remains with the original thickness of  $150 \mu\text{m}$  and acts as mechanical support of the cell. On the other hand, in order to reduce the polarisation resistance, the initially smooth surface of the electrolyte has been machined, generating a corrugate profile that increments the contact area with the electrode. Symmetrical LSM (lanthanum strontium manganite)-YSZ / YSZ / LSM-YSZ cells have been fabricated; the electrodes were deposited by dip coating. In order to obtain a good contact between the electrodes and the modified electrolytes, pressure-assisted sintering was needed. The performance of the cells has been measured by electrochemical impedance spectroscopy (EIS), obtaining a decrease in the polarisation resistance up to 30% in a temperature range between  $700^\circ\text{C}$  -  $900^\circ\text{C}$ .

**Palabras clave:** SOFC, Mecanizado láser, Interfase electrolito-electrodo, Resistencia de polarización

**Keywords:** SOFC, Laser machining, Electrolyte-electrode interface, Polarisation resistance

### 1. INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) son dispositivos electroquímicos capaces de transformar directamente la energía química del hidrógeno y de algunos hidrocarburos en energía eléctrica y calor. Las celdas están formadas por el cátodo, donde se produce la disociación y la reducción del oxígeno; el electrolito que conduce los iones  $\text{O}^{2-}$  generados en el cátodo; y el ánodo donde

se oxida el combustible con los iones  $\text{O}^{2-}$  provenientes del electrolito, liberándose electrones y generándose una diferencia de potencial que puede ser utilizada para realizar trabajo eléctrico.

Existen varios tipos de pérdidas en una celda de combustible. Entre ellas en esta contribución vamos a centrarnos en las de tipo óhmico y en las causadas por la polarización electroquímica de los electrodos. Las pérdidas óhmicas se deben fundamentalmente a la conducción de los iones  $\text{O}^{2-}$  a través del

electrolito, siendo directamente proporcionales al espesor del mismo y dependientes de la temperatura (la conductividad iónica aumenta con la temperatura en una relación de tipo Arrhenius). Las pérdidas de polarización están asociadas a la capacidad de la celda para que se produzcan las reacciones electroquímicas en los electrodos, que ocurren en los puntos donde coexisten los tres elementos: el conductor eléctrico (electrodo), el conductor iónico (electrolito) y el oxígeno (poro), denominados puntos triples (TPB: Triple Phase Boundaries). Las pérdidas de polarización más significativas son aquellas que se originan en el cátodo, debido a que la cinética de las reacciones de reducción del  $O_2$  que tienen lugar en este elemento son más lentas que las de oxidación del  $H_2$  en el ánodo [1].

En los últimos años se ha impuesto el mecanizado láser como una de las técnicas más adecuadas para el tratamiento de materiales cerámicos, debido a sus amplias posibilidades de aplicación, a su extraordinaria precisión y a la progresiva disminución de los costes de los equipos [2]. En este trabajo se ha aplicado esta técnica para modificar electrolitos SOFC consistentes en placas cerámicas de circonita estabilizada con itria al 8% (8YSZ) de un modo rápido, eficaz y muy reproducible; permitiendo producir pilas SOFC con un mayor rendimiento.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

Se parte de sustratos cerámicos de 8YSZ comerciales, de 50 x 50 mm y 150  $\mu\text{m}$  de espesor (Kerafol GmbH, Alemania), densos y sinterizados. De estas placas se recortan electrolitos circulares de menor tamaño.

Se ha utilizado un láser pulsado PowerLine S3 SHG (Rofin Alemania) con emisión en longitud de onda verde  $\lambda=532$  nm, potencia nominal  $P=2\text{W}$ , frecuencia comprendida entre 15-400 kHz y ancho de pulso mínimo de 5 ns. Está equipado con una lente de distancia focal  $f=100$  mm, que proporciona un tamaño de spot mínimo de 3.4  $\mu\text{m}$  en la posición de foco. Dispone de dos espejos galvanométricos, que proporcionan un área mecanizable de 60 x 60  $\text{mm}^2$ . El equipo está controlado a través de un PC con un software CAD donde se programa el mecanizado a realizar. El láser se utilizó siempre en las condiciones más ablativas y menos térmicas posibles, es decir, con 5 ns de anchura de pulso.

La resistencia mecánica de los sustratos de 8YSZ se ha determinado mediante ensayos de flexión a 3 puntos con una máquina de ensayos Instron 5565 y una célula de carga de 100 N.

Se ha utilizado el perfilómetro confocal Plu 2300 (Nikon, Japón) para determinar el espesor de las muestras adelgazadas, así como para caracterizar las superficies corrugadas. Un algoritmo programado en

MATLAB es capaz de estimar el aumento de superficie a partir de los mapas 3D obtenidos mediante este instrumento.

Los residuos procedentes de la ablación láser se han caracterizado mediante espectroscopia de rayos X característicos (EDS) implementada en un microscopio electrónico de transmisión (TEM). También se ha utilizado microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM) para observar la microestructura de los electrodos, los espesores de las diferentes capas así como su unión.

Para la caracterización electroquímica se fabricaron celdas simétricas depositando electrodo de oxígeno (LSM-YSZ 50-50 vol.% y 80-20 vol.%) mediante inmersión (dip coating). El ciclo de sinterización fue de 2 horas a 1150°C, a 2°C/min.

Para realizar las medidas de espectroscopia de impedancias electroquímica se utiliza el equipo Zanner Zennium, con una señal de 20 mV a frecuencias entre 0.1 Hz y 100 kHz. Las celdas se colocan en el banco de pruebas Probostat (NorECs, Noruega) que se introduce verticalmente en una mufla tubular. Las celdas se recubren con pintura de oro para mejorar la colección de corriente. Se han realizado medidas entre 700°C y 900°C.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 3.1. Reducción de resistencia óhmica

El adelgazamiento de los electrolitos se realiza por ablación láser, retirando material de la membrana cerámica de 8YSZ para crear zonas con un espesor de  $\sim 20$   $\mu\text{m}$  que serán las electroquímicamente activas de la celda [3,4]. El resto del electrolito se mantiene con su espesor original, y actúa como soporte mecánico. De este modo se garantiza una total compatibilidad térmica y mecánica entre las zonas adelgazadas y las zonas con el espesor original, dado que ambas provienen del mismo sustrato. La caracterización de la ablación mediante EDS en TEM ha puesto de manifiesto que el material no sufre cambios de fase ni de composición. Los ensayos de flexión a 3 puntos de 70 láminas comerciales de 8YSZ de 1 x 0.4 mm de tamaño han puesto de manifiesto que sus propiedades mecánicas decrecen un 26% debido al mecanizado láser, desde  $224 \pm 14$  MPa (módulo de Weibull  $5.6 \pm 1.4$ ) hasta  $165 \pm 6$  MPa (módulo de Weibull  $9.3 \pm 2.5$ ).

El adelgazamiento de los electrolitos de 8YSZ está limitado por la resistencia mecánica del material, teniendo en cuenta que deben soportar las tensiones producidas durante la sinterización de los electrodos. Durante este proceso se producen unas fuerzas de compresión debidas principalmente a la diferencia del coeficiente de expansión térmica entre ambas capas y en menor medida a la contracción propia de la sinterización. Al tratarse de fuerzas compresivas

sobre una sección esbelta, el factor limitante es el pandeo. La resistencia a pandeo de una sección circular de radio  $r$  y espesor  $h$  es proporcional a  $(h/r)^2$ , por esto debe alcanzarse un compromiso entre ambas magnitudes [5]. Si establecemos una carga crítica de pandeo de 500 MPa (superior a las cargas habituales por sinterización de electrodos SOFC de ~300 MPa), las zonas adelgazadas a  $20\ \mu\text{m}$  de espesor están limitadas a radios por debajo de 0.5 mm de diámetro, tal y como se muestra en la Fig. 1 y la Fig. 2. Los círculos están distribuidos en red hexagonal y separados  $100\ \mu\text{m}$ , lo que supone un espesor promedio de  $68\ \mu\text{m}$ . La resistencia óhmica es directamente proporcional al espesor del electrolito [3]. No obstante, esta geometría es susceptible de ser optimizada, obteniendo una reducción mayor de esta resistencia. Las celdas tienen un diámetro externo de 21 mm, para poder sellarlas al equipo de medida.

### 3.2. Reducción de resistencia de polarización

Con el objetivo de reducir la resistencia de polarización, se mecaniza mediante láser la superficie de los electrolitos, generando un perfil de rugosidad en la escala mesoscópica [6]. La distribución espacial de los pozos y la profundidad pico-valle del perfil, que depende del número de repeticiones, pueden controlarse mediante el software CAD del equipo. La geometría utilizada, mostrada en la Fig. 3, consiste en una matriz de pozos distribuidos en red cuadrada con una separación de  $28\ \mu\text{m}$ . Se realizan 3 repeticiones láser, obteniendo un valor de profundidad pico-valle de  $7\ \mu\text{m}$ , tal como se aprecia en la Fig. 4. Mediante perfilometría confocal se ha determinado que se obtiene un aumento de superficie efectiva de aproximadamente el 20%.

Perfiles de corrugación acentuados, con poca distancia entre pozos y especialmente con mucha profundidad pico-valle, provocan que tras la sinterización el contacto entre electrodo y electrolito, sobre todo en las zonas más profundas, sea deficiente debido a la contracción del electrodo tras la sinterización. Para evitar este problema fue necesario aplicar técnicas de sinterización asistida por presión.

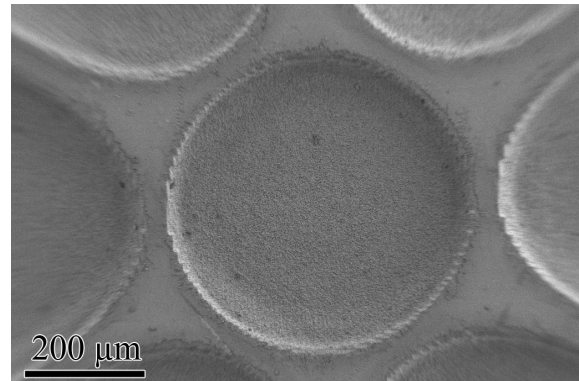


Fig. 1. Superficie de electrolito adelgazado.

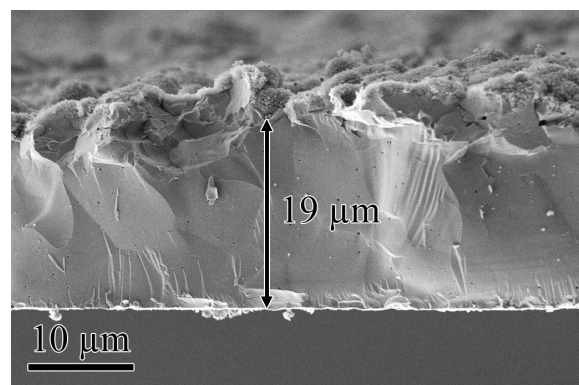


Fig. 2. Espesor de electrolito de 8YSZ adelgazado.

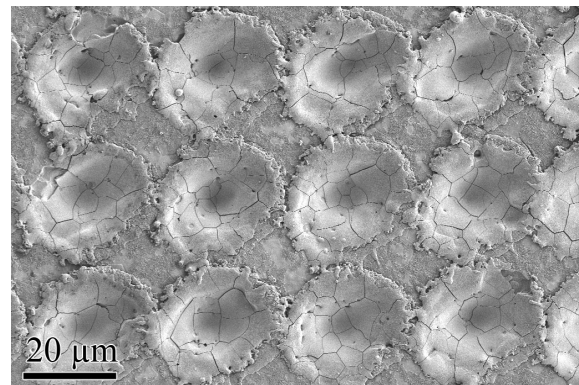


Fig. 3. Superficie de electrolito de 8YSZ mecanizado.

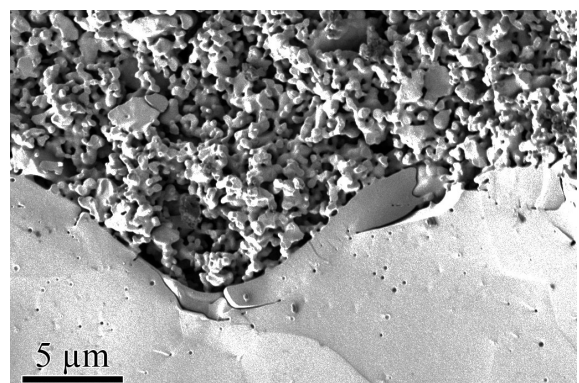


Fig. 4. Interfase entre electrolito de 8YSZ mecanizado y electrodo de LSM-YSZ sinterizado con una presión de  $50\ \text{g/cm}^2$ .



Se aplicaron presiones de sinterización de 25 y 50 g/cm<sup>2</sup>, ejercidas mediante la colocación de una barquilla de alúmina sobre la celda. Se ha comprobado que la porosidad de los electrodos no se vio afectada, manteniéndose en el 41±1 %.

En la Tabla 1 pueden observarse las medidas de resistencia de polarización, obtenidas mediante espectroscopia de impedancias electroquímica (EIS), de una celda lisa y de celdas simétricas con electrolito corrugado, en función de la presión de sinterización.

**Tabla 1.** Resistencia de polarización ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) de celdas simétricas a diferentes temperaturas, en función de la superficie y la presión de sinterizado.

Temperatura (°C)	Superficie lisa P=0 g/cm <sup>2</sup>	Superficie corrugada P=25 g/cm <sup>2</sup>	Superficie corrugada P=50 g/cm <sup>2</sup>
700	2.47	2.09	1.70
750	1.17	1.00	0.91
800	0.54	0.43	0.41
850	0.28	0.19	0.18
900	0.14	0.10	0.10
Reducción		-22%	-28%

En la celda sinterizada con 50 g/cm<sup>2</sup> se puede observar una reducción de hasta el 28% respecto de la celda lisa. Para entender el mecanismo que produce la disminución, los espectros de impedancia obtenidos se han ajustado al circuito equivalente  $L_0-R_0-(RQ)_1-(RQ)_2-(RQ)_3-W_4$  en el que cada uno de ellos representa una contribución a la resistencia total de la celda [7].  $R_0$  representa la resistencia óhmica y  $L_0$  la inductancia debida al sistema de medida. Cada uno de los elementos RQ consiste en una resistencia en paralelo con un elemento de fase constante (CPE):  $(RQ)_1$  se asocia a la presencia de fases secundarias en la frontera entre electrolito y electrodo,  $(RQ)_2$  al transporte iónico desde los TPB hasta la interfase electrodo/electrolito, y  $(RQ)_3$  a la adsorción disociativa y difusión superficial de las especies de oxígeno.  $W_4$  es un elemento Warburg que representa procesos de difusión en fase gas, observable en este caso sólo a las temperaturas de 850°C y a 900°C.

$R_1$  presenta muy poca variación entre las tres celdas. Por el contrario,  $R_2$  y  $R_3$  decrecen en las celdas mecanizadas. Estas dos componentes, ambas relacionadas con los procesos de activación electroquímica, mejoran debido al aumento de área efectiva que provoca un incremento del número de TPBs.

#### 4. CONCLUSIONES

En este trabajo se ha modificado el espesor y la superficie de electrolitos SOFC mediante láser, y de este modo mejorado el rendimiento de las celdas.

Por un lado, es posible reducir las pérdidas óhmicas adelgazando zonas de los electrolitos. Se ha alcanzado un espesor de 20  $\mu\text{m}$ , limitado por las propiedades mecánicas del material y las tensiones que soporta tras la sinterización de los electrodos. Combinando zonas finas y gruesas se pueden fabricar electrolitos finos con suficiente resistencia mecánica para ser utilizados en celdas soportadas por el electrolito. En una estimación conservadora se pueden fabricar electrolitos con un espesor equivalente de aproximadamente 70  $\mu\text{m}$ .

Por otro lado, mediante el corrugado de la superficie de los electrolitos, que aumenta el área de contacto efectiva con los electrodos, se ha logrado disminuir la resistencia de polarización un 28%. Una mejora en las técnicas de sinterización asistida por presión permitiría optimizar el empaquetamiento de los pozos (pasar de red cuadrada a red hexagonal y reducir su separación al límite de solapamiento) y aumentar su profundidad pico-valle, manteniendo una buena unión entre electrolito y electrodo.

#### Agradecimientos

Este trabajo ha sido financiado por el proyecto MAT2015-68078-R, financiado por el gobierno de España (Ministerio de Economía y Competitividad) y el Programa Feder de la Unión Europea. Los autores desean agradecer la colaboración del Servicio General de Apoyo a la Investigación-SAI, Universidad de Zaragoza, por el uso del servicio de microscopía electrónica.

#### Bibliografía

- [1] S.C. Singhal and K. Kendall, High Temperature SOFCs: Fundamentals, Design and Applications, first ed., Elsevier, Oxford, 2003.
- [2] R. Lahoz, G.F. de la Fuente, J.M. Pedra, J.B. Carda, Int. J. App. Ceram. Tech. 8 (2011) 1208-1217.
- [3] A. Larrea et al., J. Electrochemical Society, 158 (2011) B1193-B1197.
- [4] J.A. Cebollero et al. Int. J. Hydrogen Energy 42 (2017) 13939 - 13948.
- [5] S.P. Timoshenko, J.M. Green. Theory of elastic stability, McGraw-Hill, 1985.
- [6] J.A. Cebollero et al., J. Power Sources (2017) in press.
- [7] M.J. Jorgensen, M. Mogensen, J. Electrochem. Soc., 148 (2001) A433-A442.

## Modelización y gestión térmica de una pila de combustible SOFC

Eloi Delgado Ferrer, Maria Serra, Attila Husar

Institut de Robòtica i Informàtica Industrial (CSIC-UPC). C/Llorens i Artigas 4-6. 08028 Barcelona, Spain

**RESUMEN:** *En el presente trabajo se elabora un modelo dinámico con parámetros concentrados capaz de reproducir el comportamiento electroquímico y térmico de una pila de combustible de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cell, SOFC). El modelo se implementa en el software de programación visual MATLAB-Simulink. Gracias a datos experimentales disponibles, se ajustan algunos de sus parámetros. Posteriormente a la elaboración del modelo, se propone una estrategia para la gestión térmica de la pila y se acaba diseñando un controlador que permite mantener constante la temperatura de operación del sistema. Esta estrategia y control implementados son evaluados mediante simulación.*

**ABSTRACT:** *In the present work, a dynamic lumped parameter model of the electrochemical and thermal behavior of a Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) has been developed. The model is implemented in the MATLAB-Simulink visual programming software. The model was calibrated using experimental data. A strategy is proposed for the thermal management of the stack and a controller is designed to keep the operating temperature of the system constant. This implemented strategy and controller is evaluated through simulation.*

**Palabras clave:** SOFC, Modelo, Simulink, Control.

**Keywords:** SOFC, Model, Simulink, Control.

### 1. INTRODUCCIÓN

Los recursos energéticos fósiles del mundo en el que vivimos se están agotando, hipotecando, debido a su uso, el futuro climático de las generaciones presentes y futuras. La búsqueda y desarrollo de fuentes de aprovechamiento de energía respetuosas con el medio ambiente resulta clave para paliar los efectos de este consumismo fósil. La tecnología de las pilas de combustible se presenta como un método eficiente y potencialmente respetuoso de obtención de energía eléctrica y calorífica. La elaboración de modelos dinámicos mediante software, capaces de reproducir su comportamiento, resulta vital para el diseño y dimensionado de los sistemas que empleen esta tecnología y el de sus controladores.

El  $V_{Nernst}$  de una pila SOFC puede definirse, mediante la Ecuación (2), como el voltaje reversible que una celda es capaz de proporcionar a unas condiciones de presiones parciales (P) y temperatura (T) determinadas [1], siendo R la constante de los gases ideales y F la constante de Faraday.

$$V_{Nernst} = E^0 + \frac{R \cdot T}{2F} \cdot \ln \left( \frac{P_{H_2} \cdot \sqrt{P_{O_2}}}{P_{H_2O}} \right) \quad (2)$$

El término  $E^0$  de la Ecuación (2) puede definirse, mediante la Ecuación (3), como el voltaje reversible capaz de ofrecer por la pila a presión estándar [1], y es directamente proporcional al cambio en la energía libre de Gibbs de formación ( $\Delta g^0_f$ ) experimentado en la reacción de formación del agua.

$$E^0 = -\frac{\Delta g^0_f}{2F} \quad (3)$$

Las pérdidas por activación ( $\eta_{act}$ ) son debidas a la lentitud con la que tienen lugar las reacciones químicas en el interior de la pila, por lo que una pequeña cantidad de la energía proporcionada por la pila debe emplearse para vencer esta resistencia [2]. Esta irreversibilidad se ha definido en el modelo mediante la Ecuación (4), obtenida de [3].

$$\eta_{act} = \frac{R \cdot T}{\alpha \cdot n \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{i}{2 \cdot i_o} + \sqrt{1 + \left( \frac{i}{2 \cdot i_o} \right)^2} \right) \quad (4)$$

### 2. DESCRIPCIÓN DEL MODELO

#### 2.1. Modelo electroquímico y fluidodinámico

El voltaje útil que la pila SOFC es capaz de proporcionar ( $V_{pc}$ ), puede definirse mediante la Ecuación (1), donde  $V_{Nernst}$  es el voltaje reversible de Nernst,  $\eta_{act}$  las pérdidas por activación y  $\eta_{ohm}$  las pérdidas óhmicas.

Se han despreciado las pérdidas por concentración, pues no se desea trabajar a densidades de corriente elevadas, en las cuales pueda llegar a notarse el efecto de esta irreversibilidad.

$$V_{pc} = V_{Nernst} - \eta_{act} - \eta_{ohm} \quad (1)$$

Siendo  $\alpha$  el coeficiente de transferencia de electrones de los electrodos,  $n$  el número de electrones intercambiados durante la reacción,  $i$  la densidad de corriente y  $i_o$  la densidad de corriente de intercambio de electrones. Esta densidad de corriente  $i_o$  puede definirse para el cátodo ( $i_{o,c}$ ) y para el ánodo ( $i_{o,a}$ ) de la pila, mediante la Ecuación (5) y la Ecuación (6) [4], y depende de las presiones parciales de los reactivos presentes en cada uno de los electrodos, su energía de activación asociada ( $E_{act}$ ) y un coeficiente fenomenológico ( $\gamma$ ), que puede ser hallado experimentalmente.

$$i_{o,c} = \gamma_c \cdot \left(\frac{P_{O_2}}{P_{ref}}\right)^{0,25} \cdot e^{-\left(\frac{E_{act,c}}{RT}\right)} \quad (5)$$

$$i_{o,a} = \gamma_a \cdot \left(\frac{P_{H_2}}{P_{ref}}\right) \cdot \left(\frac{P_{H_2O}}{P_{ref}}\right) \cdot e^{-\left(\frac{E_{act,a}}{RT}\right)} \quad (6)$$

Con el fin de simplificar el modelo, se decide despreciar las pérdidas por activación en el ánodo de la pila, ya que éstas normalmente presentan un valor muy inferior a las obtenidas en el cátodo [1].

Las pérdidas óhmicas son debidas a la resistencia al flujo de iones y electrones a través de las celdas de la pila de combustible. Esta irreversibilidad depende de las resistividades de los elementos que componen la pila (electrodos, electrolito, placas bipolares...). Conociendo el valor de la resistencia específica de la pila, (*Area Specific Resistance, ASR*), es posible obtener las pérdidas óhmicas mediante la Ecuación (7), a partir de la Ley de Ohm.

$$\eta_{ohm} = ASR \cdot i \quad (7)$$

## 2.2. Modelo térmico

Se han considerado cuatro agentes participantes en el comportamiento térmico de la pila SOFC.

En primer lugar, es necesaria una fuente de calor inicial ( $\dot{Q}_i$ ) que permita a la pila alcanzar su temperatura de operación (1023K). Esta aportación de calor puede realizarse mediante la quema de algún combustible o el uso de resistencias eléctricas. Con tal de reproducir la aportación de calor inicial hacia la pila SOFC, se implementa en *Simulink* un controlador proporcional con saturación, que imita el comportamiento de un horno.

El recipiente que contiene la pila (en este caso un horno) no es adiabático, por lo que debe considerarse una transmisión de calor desde su interior hacia el ambiente ( $\dot{Q}_h$ ). Esta transmisión puede definirse con la Ecuación (8), mediante el uso de un coeficiente de transferencia de calor ( $k_h$ ), la superficie de contacto de las paredes de horno con el exterior ( $S_h$ ) y la diferencia de temperatura entre el interior del horno y el exterior ( $\Delta T$ ).

$$\dot{Q}_h = k_h \cdot S_h \cdot \Delta T \quad (8)$$

La propia pila de combustible, al entrar en funcionamiento, genera por si misma calor (además de electricidad), debido a las irreversibilidades. Tomando la cantidad máxima de energía que la pila SOFC sería capaz de producir como el cambio en la entalpía de formación del agua ( $\Delta h_{f, H_2O}$ ), el calor generado será la parte de la energía total que no es convertida en electricidad, es decir, esta energía total multiplicada por uno menos su rendimiento eléctrico ( $\eta_{pc}$ ).

$$\dot{Q}_{pc} = \Delta h_{f, H_2O} \cdot (1 - \eta_{pc}) \quad (9)$$

El rendimiento eléctrico de una pila de combustible puede definirse mediante la Ecuación (10), que se obtiene como el resultado de evaluar la relación entre la energía útil obtenible de la pila y la energía máxima disponible [5].

$$\eta_{pc} = 0,675 \cdot V_{pc} \quad (10)$$

Directamente relacionado con la puesta en marcha de la pila, existe la circulación de los gases reactantes y productos por su interior (oxígeno, nitrógeno, hidrógeno y agua), que entran al sistema a una temperatura inferior a la de operación. Esta diferencia de temperaturas provoca una transmisión de calor por convección ( $\dot{Q}_c$ ) por parte del cuerpo de la pila hacia estos gases ( $x$ ). Esta transferencia por convección puede definirse, mediante la Ecuación (11), como la diferencia entre la energía que llevan los fluidos entre la entrada (*in*) y la salida (*out*) del sistema. Esta energía dependerá de su caudal másico ( $\dot{m}$ ), su calor específico ( $c_p$ ) y su temperatura ( $T$ ).

$$\dot{Q}_{c,x} = \dot{Q}_{c,x,out} - \dot{Q}_{c,x,in} \quad (11)$$

$$\dot{Q}_{c,x} = \dot{m}_x^{out} \cdot C_{p,x}^{out} \cdot T_x^{out} - \dot{m}_x^{in} \cdot C_{p,x}^{in} \cdot T_x^{in} \quad (12)$$

Los valores de caudal másico de los reactivos considerados podrán obtenerse mediante balance másico. La temperatura de entrada de los gases será siempre la misma (623K) y se considerará que, durante el recorrido por el interior de la pila, estos son capaces de igualar su temperatura a la de la pila. Los calores específicos de cada uno de los reactivos considerados son directamente proporcionales a la temperatura, y se han obtenido mediante las ecuaciones propuestas en [1].

Los cuatro calores descritos no actúan siempre al mismo tiempo. En el comportamiento térmico de la pila SOFC se ha distinguido entre un modo de calentamiento y un modo de operación. Durante su calentamiento, la pila permanece apagada (sin corriente ni circulación de fluidos por su interior), por lo que solamente actúan el calor aportado por la



fuente externa y las pérdidas térmicas por comportamiento no adiabático del horno. En el momento en el que se enciende la pila (modo de operación), empiezan a circular fluidos a través suyo, por lo que a la vez que la reacción exotérmica genera calor, existe también el componente de pérdidas térmicas asociado a la convección de dichos fluidos. El balance térmico ( $\Delta\dot{Q}$ ) de la pila SOFC puede definirse mediante la Ecuación (13).

$$\Delta\dot{Q} = \dot{Q}_i + \dot{Q}_{pc} - \dot{Q}_h - \dot{Q}_c \quad (13)$$

### 2.3. Ajuste de parámetros

Por gentileza del IREC (*Institut de Recerca en Energia de Catalunya*), se dispone de datos experimentales de una monocelda con características físicas y de operación determinadas en la Tabla 1.

Estos datos permiten determinar la resistencia específica de la pila (*ASR*) y ajustar el coeficiente fenomenológico de las pérdidas por activación del cátodo,  $\gamma_c$ . La *ASR* puede obtenerse a partir de una espectroscopia de la impedancia, considerando que se corresponde con la impedancia de alta frecuencia.

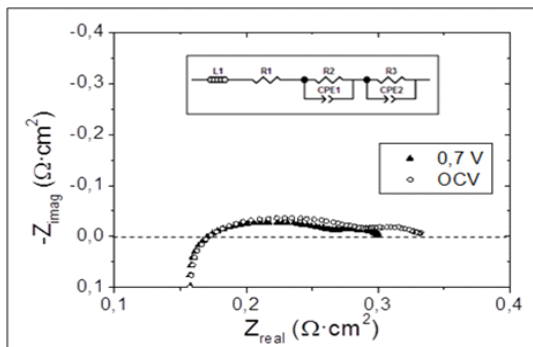


Fig. 1. Espectroscopia de la impedancia de la pila monocelda del IREC, que permite obtener su resistencia. Fuente: IREC.

El valor de  $\gamma_c$  se ha fijado minimizando el error entre la curva de polarización experimental, mostrada en la Figura 2, y la curva que da el modelo. El resto de parámetros empleados para la simulación del modelo se han obtenido de [4].

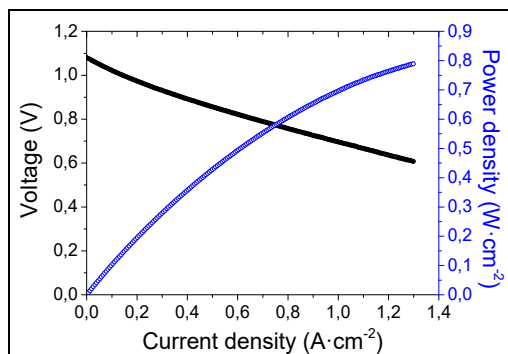


Fig. 2. Curva de polarización de la pila monocelda del IREC, que permite aislar las pérdidas por activación. Fuente: IREC.

Tabla 1. Parámetros en simulación del modelo de la pila SOFC.

nº	Parámetro	Valor	Unidades
1	Area Celda	50	cm <sup>2</sup>
2	Nº Celdas	30	celdas
3	T. Operación	1023	K
4	T <sub>in</sub> fluidos	623	K
5	O <sub>2</sub> en aire	21	%
6	N <sub>2</sub> en aire	79	%
7	H <sub>2</sub> en fuel	97	%
8	H <sub>2</sub> O en fuel	3	%
9	E <sub>act,c</sub>	120	kJ/mol
10	$\gamma_c$	415,5	kA/cm <sup>2</sup>
11	$\alpha_c$	0,3	-
12	ASR	0,165	Ω·cm <sup>2</sup>
13	S <sub>h</sub>	0,296	m <sup>2</sup>
14	K <sub>h</sub>	0,5	W/(m <sup>2</sup> ·K)
15	Potencia horno	2,75	kW

### 3. GESTIÓN TÉRMICA DE LA PILA SOFC

El principal objetivo de la gestión térmica de la pila SOFC es el de poder apagar el horno una vez se ha alcanzado la temperatura de operación, y que ésta se mantenga estable gracias a la aportación de calor de la propia pila. Asimismo, también deberá mantenerse estable ante repentinos cambios en la intensidad demandada. Se decide ajustar el caudal de aire que entra en el cátodo, con el fin de que el resultado del balance térmico sea cero, y así mantener la temperatura constante al valor deseado. Para ello, se diseña en *Simulink* un controlador PI, donde la variable manipulada es el caudal de aire y la variable controlada la temperatura de la pila (ver Figura 3).

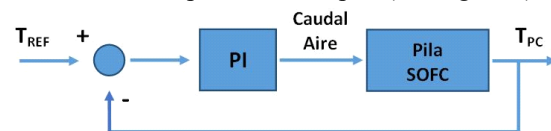


Fig. 3. Esquema del controlador de aire implementado.

### 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con el fin de comprobar el funcionamiento del controlador, se proporciona al modelo un seguido de escalones de corriente, que van desde los 20A hasta los 60A, de diez en diez, con un cambio cada 1500 segundos. Al pedir a la pila de combustible que trabaje a intensidades cada vez más altas, sus pérdidas de eficiencia eléctrica incrementan, reduciendo el voltaje útil que esta es capaz de ofrecer y por lo tanto disminuyendo su rendimiento (ver Figura 4).

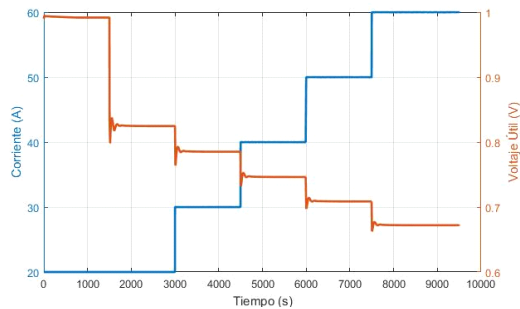


Fig. 4. Corriente demandada a la pila y voltaje útil ofrecido por la misma en función del tiempo.

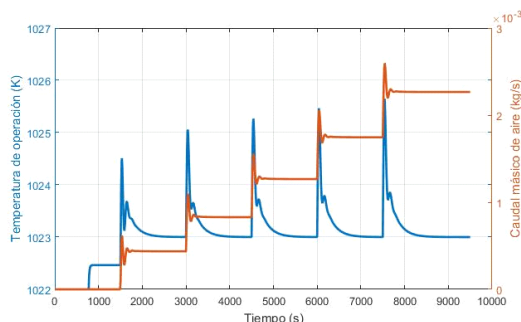


Fig. 5. Temperatura de operación pila y caudal másico necesario para compensar el balance térmico en función del tiempo.

Al empeorar el rendimiento de la pila, esta emite más calor, aumentando la temperatura del sistema, por lo que es necesario ajustar el caudal de aire entrante en el cátodo para que las pérdidas por convección generadas por este fluido sean mayores, aspecto que compensará el balance térmico del sistema, permitiendo mantener constante la temperatura de operación a 1023K. En la Figura 5 puede verse como el control de temperatura se consigue en unos 500 segundos, y los picos no sobrepasan los 3°C.

Es interesante estudiar el rango de operación en que el caudal de aire puede conseguir balance térmico. En este sentido, el límite inferior de intensidad, fijado en 20 A, garantiza que en ningún momento la relación entre el oxígeno suministrado al sistema y el que reacciona sea inferior a 2. Por su parte, la estequiometría del hidrógeno se fija en 2 para cualquier valor de intensidad demandada.

## 5. CONCLUSIONES

Se ha obtenido un modelo de parámetros concentrados, basado en leyes físicas y con parámetros ajustados experimentalmente, lo cual lo convierten en un modelo flexible, adaptable a distintas condiciones y diseños.

Además, se ha propuesto una estrategia de balance térmico de la pila, basada en la modificación del caudal de aire entrante en el cátodo, que ha permitido determinar el rango de operación al que puede operar la pila sin necesidad de aporte de energía exterior.

Finalmente, se ha diseñado un controlador proporcional-integral de la temperatura de la pila mediante la regulación del aire que entra al cátodo.

## Agradecimientos

Este trabajo ha estado parcialmente financiado por el proyecto de la Generalitat de Catalunya REFER (COMRDI15-1-0036-11). Los autores agradecen al Instituto de Recerca en Energia de Catalunya (IREC) y Francisco Alberto S.A.U. (FAE) por los datos experimentales de este trabajo.

## Bibliografía

- [1] J. Larminie, A. Dicks, en *Fuel Cell Systems Explained*, segunda edición, John Wiley and sons (Editor), West Sussex (Inglaterra), 2003, 36-34-72-392.
- [2] S. Singhal, K. Kendall, en *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*, Elsevier (Editor), Oxford (Inglaterra), 2003, 319.
- [3] A. Gebregergis, P. Pillay, D. Bhattacharyya, R. Rengasweny, en *Solid Oxide Fuel Cell Modeling*, IEEE Transactions on industrial electronics, vol. 56, nº 1, Enero de 2009.
- [4] S. Grosso, L. Repetto, P. Costamagna, en *Modelling Solid Oxide Fuel Cells: Methods, Procedures and Techniques*, Capítulo 6: IP SOFC model, R. Bove, S. Ubertini (Editores), Universidad de Génova (Italia), 2008, 190.
- [5] EG&G Technical Services, Inc. en *Fuel Cell Handbook*, séptima edición, Departamento de Energía de los EEUU, Oficina de Energía Fósil, Laboratorio Nacional de Tecnología Energética, Morgantown, West Virginia, EEUU, 2004, 62.

## Synthesis and characterization of infiltrated mesoporous oxygen electrodes for SOEC under co-electrolysis atmosphere

E. Hernández, M. Torrell, F. Baiutti, A. Morata, A. Tarancón

Catalonia Institute for Energy Research (IREC), Department of Advanced Materials for Energy  
Jardins de les Dones de Negre, 1, 08930 Sant Adrià de Besòs, Barcelona, Spain

**RESUMEN:** Las celdas electrolizadoras de óxido sólido (SOEC) presentan alta eficiencia para la conversión de energía por lo que son utilizadas como dispositivos de almacenamiento de energía química, operando para ello a altas temperaturas (750°C-900°C) [1]. Para trabajar a estas temperaturas, es necesario que los materiales empleados sean muy estables, ya que deben permanecer activos durante tiempos de operación prolongados. En los últimos tiempos y con el objetivo de aumentar la eficiencia y durabilidad de estos dispositivos, las investigaciones han estado centradas en la mejora de la microestructura de los materiales empleados. Los materiales cerámicos mesoporosos que se presentan en este trabajo se caracterizan por tener alta área en la superficie, buena estabilidad térmica y una extensa red de poros interconectados. Esta arquitectura permite generar una alta densidad de puntos activos, los denominados puntos límite de tres fases (TPLs), que presentan una distribución homogénea en la interface entre el electrodo y el electrolito [2], mejorando el rendimiento y la durabilidad del electrodo [3]. Las celdas electrolizadoras, cuyo soporte es el electrodo de combustible Ni-YSZ y con el electrodo de oxígeno compuesto por CGO mesoporoso infiltrado con LSCF como material catalíticamente activo, han sido caracterizadas de forma estructural y electroquímica, lo cual es discutido en este trabajo. Las celdas fueron medidas bajo una composición de gases de co-electrólisis 45% H<sub>2</sub>O, 45% CO<sub>2</sub> and 10% H<sub>2</sub> en el electrodo de combustible, y aire sintético en el electrodo de aire. Durante la medida se inyectaron densidades de corriente superiores a 1.2 A/cm<sup>2</sup> a 1.4 V a 750 °C, y se mantuvieron en operación durante 800 h bajo una densidad de corriente inyectada de 0.5 A/cm<sup>2</sup> registrándose una degradación de 2%/kh. Los análisis microestructurales demuestran la estabilidad del electrodo de oxígeno nanoestructurado, lo cual es confirmado por el análisis de medidas de EIS realizadas a lo largo del periodo de operación. La degradación del rendimiento de la celda es principalmente atribuida al aumento de la resistencia óhmica, la cual es causada por la delaminación observada en la interface entre el electrodo de combustible y el electrolito.

**ABSTRACT:** Solid Oxide electrolysis cells (SOEC) present high efficiencies for energy conversion to be used as a chemical energy storage devices which operates at high temperatures (750°C-900°C) [1]. These temperatures require high stable materials which have to be active for long operation times. Lately, research efforts have been focused in the improvement of the microstructure of the used materials in order to enhance their efficiency and durability. Presented ceramic mesoporous materials are characterized by their high specific surface area, good thermal stability and large interconnected pore network. This architecture allows to generate a high density of active points, so called triple phase boundary (TPBs), presenting a homogeneous distribution in the interface between the electrode and the electrolyte [2], enhancing the performance and durability of the electrode [3]. Ni-YSZ fuel electrode supported cells with oxygen electrode composed by catalytic active La<sub>0.6</sub> Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3</sub> (LSCF)-infiltrating CGO mesoporous scaffold have been structurally and electrochemically characterized and are discussed. The cells were evaluated under co-electrolysis gas composition 45% H<sub>2</sub>O, 45% CO<sub>2</sub> and 10% H<sub>2</sub> at the fuel electrode; and synthetic air at the air electrode achieving more than 1.2 A/cm<sup>2</sup> of injected current density at 1.4 V at 750 °C, and were operated for 800 h showing degradation rates of 2%/kh at 0.5A/cm<sup>2</sup>. The microstructural analysis reveals the stability of the oxygen nanostructured electrode confirmed by the EIS analysis during the long term operation. The degradation of the cell performance is mainly ascribed to the evolution of the ohmic resistance related with the observed fuel electrode/ electrolyte interface delamination.

**Palabras clave:** co-electrólisis, SOEC, materiales mesoporosos, infiltración.

**Keywords:** co-electrolysis, SOEC, mesoporous materials, infiltration.

### 1. INTRODUCTION

The use of efficient systems to store the excess of power generated by renewable energies arises as one of the potential routes for a clean energy scenario.

Among the energy storage routes, its transformation into chemical energy for the production of synthetic fuels has attracted attention. One of this Power-to-fuel technologies [4, 5], is the high temperature electrolysis (HTE) which is presented in this paper

as a promising alternative for the conversion of electricity and heat into chemical fuel by using Solid Oxide Electrolysis Cells (SOECs) as electrochemical conversion devices for electrolysis of  $H_2O$  or co-electrolysis of  $H_2O$  and  $CO_2$ . Electrolysers operating at high temperature results in enhancement of all the implied thermodynamic phenomena. Mechanisms like charge transfer, mass transport; and ohmic conductivity are improved leading to lower internal resistance, what results in lower electrical demand and higher efficiency [6]. As a result, SOEC devices efficiently produce syngas ( $H_2+CO$ ) which is considered the first step for chemicals or fuels generation through Fischer-Tropsch (F-T) reaction or other catalytic routes [7]. An improvement on the activity and stability of oxygen electrodes of SOECs can be reached ensuring a more homogenous distribution of both, the ionic conductor and catalytic phases. Nanostructured composite materials allows engineering the triple phase boundary (TPB) distribution. Increasing the points where reduction reaction takes place and the high current density paths are reduced. That results on an increase of the cell's performance and durability [8-9].

In this work, the application of nanocomposites based on infiltrated mesoporous materials are presented as oxygen electrode for solid oxide electrolysis cells (SOECs). Gadolinia doped ceria (CGO) mesoporous scaffold of the functional layer, used as ionic conductor which has been infiltrated with  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_3$  (LSCF) catalytic active phase for its application as electrode for co-electrolysis. The fabricated fuel supported SOEC has been characterized electrochemically by I-V polarization curves and impedance spectroscopy when operating under co-electrolysis atmosphere.

## 2. EXPERIMENTAL METHOD

### 2.1. Synthesis of mesoporous material

$Gd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  and  $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$  precursors were dissolved in ethanol and Kit-6 as template was added to be impregnated. After the powder was fired at  $600^\circ C$ , the remaining silica template was removed from the ceramic mesoporous structure using 2M NaOH solution and water, and the desired mesoporous  $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$  phase was obtained.

### 2.2. Cell fabrication

Fuel electrode (Ni-YSZ) ( $300\ \mu m$ ) supported cells with YSZ electrolyte ( $7\ \mu m$ ), CGO barrier layer ( $2\ \mu m$ ), and CGO-LSCF oxygen electrode ( $60\ \mu m$ ) has been fabricated. The ceramic functional layer has been deposited on the electrolyte and sintered at  $900^\circ C$ . A solution of LSCF has been infiltrated in the ceramic as the catalytic active phase after a thermal

treatment up to  $800^\circ C$ . Finally, LSCF was added as current collector.

### 2.3. Characterization and electrochemical measurements techniques

The structural characterization of synthesized CGO mesoporous powders was performed using small angle XRD and microscopy (SEM and TEM). In order to study the mesoporous periodic structure, a system Expert-Pro Diffractometer with the copper  $K\alpha_1$  and  $K\alpha_2$  radiation was used to record XRD diffractograms between  $0.2$  and  $5$  deg. at room temperature. Microstructural images of cells were obtained using a Carl ZEISS Auriga scanning electron microscope (SEM) and a Carl ZEISS Libra 120 as transmission electron microscopy (TEM). CGO infiltrated by LSCF phase was analysed by XRD. The measurement performed at room temperature in the  $2\theta$  range from  $20$  to  $90^\circ$  were carried out using Bruker-D8 Advance equipment using copper  $K\alpha$  radiation with a nickel filter and Lynx Eye detector.

The electrochemical tests of the fuel supported cells were carried out in oxidating (synthetic air) and reducing ( $H_2$  and  $CO_2$ ) atmospheres in a commercial ProboStar<sup>TM</sup> (NorEcs AS) measuring station placed inside a high temperature tubular furnace. The cells were electrochemically characterized using a Parstat 2273 from PAR. Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) measurements ( $2\ MHz$  to  $100\ MHz$ ) were carried out over OCV or  $1.3$  operation voltage.

## 3. RESULTS AND DISCUSSION

### 3.1. Characterization of CGO synthesized material

CGO synthesized by the hard-template nanocasting method was microstructurally characterized by scanning electron microscopy (SEM) and transmission electron microscopy (TEM) and its nanoporosity and periodicity is confirmed by both techniques (Fig. 1).

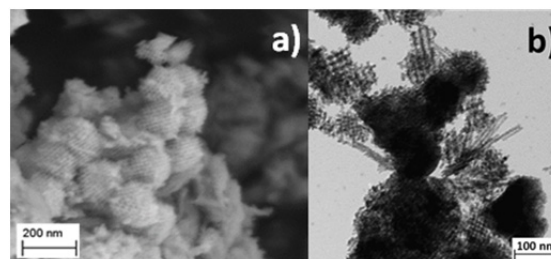


Fig. 1. SEM and TEM images of synthesized CGO mesoporous powder.

Low-angle XRD (Fig. 2), performed for studying the mesoporosity of the CGO synthesized powder, shows a main sharp peak at  $0.97^\circ$  indexed as (211)



and a weak one at  $1.1^\circ$  indexed as (220). The CGO replica presents the same main peak (211). The analysis reveals that the mesoporous structure is transferred from KIT-6 (Ia3d isometry) template to the CGO replica.

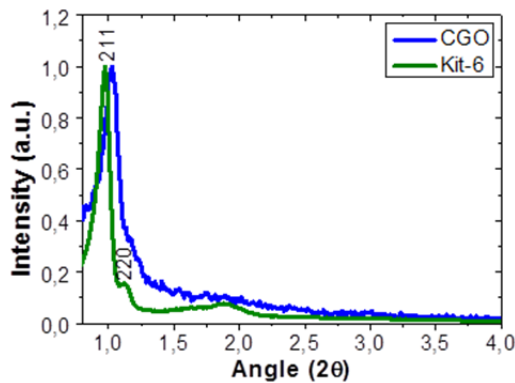


Fig. 2. Low-angle X-ray diffractograms of KIT-6 template and GDC obtained replica.

### 3.2. Characterization of the CGO LSCF infiltrated oxygen electrode

X-ray diffraction (XRD) pattern of synthesized CGO mesoporous powder sintered at  $900^\circ\text{C}$ , infiltrated and sintered up to  $800^\circ\text{C}$  in order to form LSCF phase is shown in Fig. 3. CGO cubic Fm-3m space group (01-075-0162) and LSCF cubic space group Pm-3m (01-089-5720) patterns are shown to compare the obtained phase. This confirms the successful synthesis and infiltration during the oxygen composite electrode fabrication.

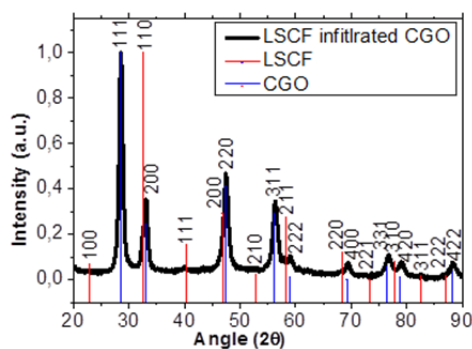


Fig. 3. XRD of CGO sintered at  $900^\circ\text{C}$ , infiltrated and thermally treated up to  $800^\circ\text{C}$  in order to get the LSCF phase.

### 3.3. Electrochemical characterization of SOEC

SOEC devices based on infiltrated mesoporous oxygen electrodes have been electrochemically characterized by I-V polarization curves and EIS measurements when operating under co-electrolysis atmosphere at  $750^\circ\text{C}$ . The fuel composition used was 45%  $\text{H}_2\text{O}$ , 45%  $\text{CO}_2$ , 10%  $\text{H}_2$  and synthetic air was employed on the oxygen electrode. A maximum value of  $1.2\text{ A/cm}^2$  of current has been injected at  $1.4\text{ V}$  (Fig. 4). These results are remarkable according to other recently published results which

show current densities of  $0.56\text{ A/cm}^2$  injected at a voltage of  $1.3\text{ V}$  for a SOEC device which oxygen electrode scaffold was YSZ infiltrated with LSF solution. In the same order,  $0.98\text{ A/cm}^2$  were achieved at the same voltage for a cell LCG infiltrating YSZ scaffold or  $0.8\text{ A/cm}^2$  injected at  $800^\circ\text{C}$  and  $1.22\text{ V}$  using an oxygen electrode based on LSCF-SDC composite.

The cells were also characterized by Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS) for showing two different contributions to the polarization resistance and a total ASR value of  $0.42\Omega/\text{cm}^2$

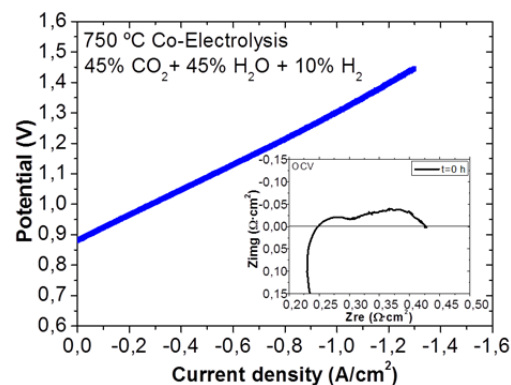


Fig. 4. I-V curve and EIS measurement (inset) of the SOEC mesoporous oxygen electrode tested under co-electrolysis and synthetic air atmospheres at  $750^\circ\text{C}$  measured at 0h.

### 3.4. Long-term test of SOEC

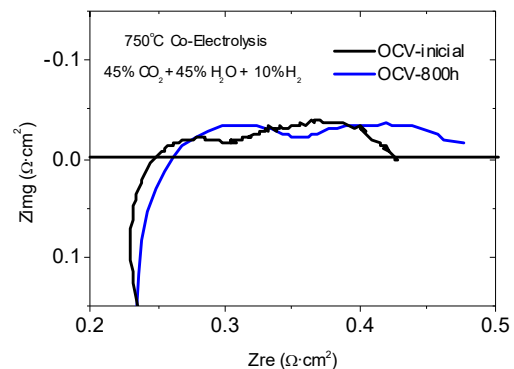
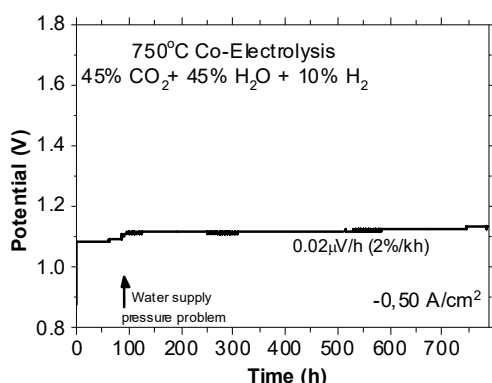


Fig. 5. Nyquist diagram of the EIS obtained at co-electrolysis and synthetic air gas composition atmospheres operating at  $750^\circ\text{C}$  at different times at OCV.

The SOEC cell was tested operating under co-electrolysis atmosphere in galvanostatic mode during 800 h at  $750^\circ\text{C}$  under injected current densities of  $0.5\text{ A/cm}^2$  (Fig. 6). Figure 5 presents the Nyquist plot of the EIS measurement at OCV recorded at the beginning and end of the experiment. The main evolution, confirmed in the Voltage vs time plot of Fig. 6, comes from the ohmic resistance (ASR) which is attributed to the delamination of the

electrolyte and fuel electrode interphase suffered during operation.



**Fig. 6.** Long term testing of mesoporous oxygen electrode when different current densities are injected operating under co-electrolysis and synthetic air gas atmospheres at fuel and oxygen electrodes respectively.

Water supply pressure has been the cause of the degeneration of the performance of the cell at 90h. Besides these problem, the degradation rate is shown as slow as  $0.02\mu\Omega/h$  which can be extrapolated to a degradation rate of 2%/kh for the first 800h at  $0.5 A/cm^2$  injected current density. The low degradation rate at the applied current densities confirms the feasibility of infiltrated mesoporous materials as functional layer for oxygen electrodes in Solid Oxide Electrolysis Cells (SOECs). The evolution of the ASR seems to be focused in the accidental abrupt increase of the voltage because of the testing problems, which seems to mainly affect the electrolyte/fuel electrode interphase, leading to an increase of the ohmic and polarization resistance of the cell.

#### 4. CONCLUSIONS

Infiltrated mesoporous materials are confirmed as alternative materials for enhancing oxygen electrode performance when operating under co-electrolysis and synthetic air atmospheres. The characterization by SEM, TEM and XRD has demonstrated the feasibility of the synthesis and infiltration fabrication procedure. According to the obtained I-V

polarization curve, more than  $1.2 A/cm^2$  was injected at 1.4 V. EIS measurements recorded at different times revealed the evolution of ohmic resistance due to the delamination of the fuel electrode/ electrolyte interface during operation as the main degradation cause to be confirmed by a further SEM analysis. Long-term operation with a degradation rate of 2%/kh at  $0.5 A/cm^2$  of injected current densities were recorded up to 800 h.

#### Acknowledgements

The research leading to these results has received funding from the European Union's Horizon 2020 framework program for the FCH-JTI under grant agreement no. 699892 (ECo project); and from 3DMADE project (ENE2016-74889-C4-1-R).

#### References

- [1] Y. Zheng, J. Wang, B. Yu, W. Zhang, J. Chen, J. Qiao, J. Zhang, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 1427-1463.
- [2] L. Almar, T. Andreu, A. Morata, M. Torrell, L. Yedra, S. Estradé, F. Peiró, A. Tarancón, *J. Mater. Chem. A* 2 (2014) 3134-3141.
- [3] P. Moçoteguy, A. Brisse, *Int. J. Hydrogen Energy* 38 (2013) 15887-15902.
- [4] M. Ni, M. K. H. Leung, D. Y. C. Leung, *J. Hydrogen Energy* 33 (2008) 2337-2354.
- [5] M. Torrell, S. García-Rodríguez, A. Morata, G. Penelas, A. Tarancón, *Faraday Discuss.* 182 (2015) 241-255.
- [6] M. Samavati, M. Santarelli, A. Martin, V. Nemanova, *Energy* 122 (2017) 37-49.
- [7] C. Graves, S. D. Ebbensen, M. Mogensen, K. S. Lackner, *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 15 (2011) 1-23.
- [8] M. Torrell, L. Almar, A. Morata, A. Tarancón, *Faraday Discuss.* 182 (2015) 423-435.
- [9] L. Almar, A. Morata, M. Torrell, M. Gong, M. Liu, T. Andreu, A. Tarancón, *J. Mater. Chem. A*, 4 (2016) 7650-7657.



## Ni-Ce-YSZ como material anódico de SOFC para la oxidación directa de metano

P. Yeste<sup>1</sup>, M.A. Cauqui<sup>1</sup>, M.A. Muñoz<sup>1</sup>, M.J. Escudero<sup>2</sup>

<sup>1</sup> Universidad de Cádiz, Dpto. Ciencia de los Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, 11510 Puerto Real, Cádiz, España.

<sup>2</sup> CIEMAT, Av. Complutense 40, 28040 Madrid, España

**RESUMEN:** Se ha desarrollado un sistema de Ni-CeO<sub>2</sub>-YSZ (Ni-CYSZ) con el propósito de ser utilizado como ánodo en una pila de combustible de óxidos sólidos (SOFC) que opere en condiciones de oxidación directa de metano. Se ha investigado la operación electroquímica en una monocelda con (La<sub>0,80</sub>Sr<sub>0,20</sub>)<sub>0,95</sub>MnO<sub>3-δ</sub> (LSM) como cátodo y ZrO<sub>2</sub> dopada con 8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YSZ) como electrolito y Ni-CYSZ como ánodo. La celda fue ensayada en H<sub>2</sub> humidificado, CH<sub>4</sub> humidificado y seco a 850 °C. El comportamiento electroquímico fue evaluado a partir de curvas de voltaje e intensidad, medidas de espectroscopia de impedancia y ensayos de durabilidad. Los resultados electroquímicos mostraron la capacidad de esta celda SOFC para operar en condiciones de oxidación directa de metano y una buena estabilidad en metano humidificado, pero también una baja prestación. Por tanto, los resultados sugieren que el compuesto de Ni-CYSZ podría ser un candidato prometedor como material anódico para una SOFC que opere directamente con metano. No obstante, es necesario seguir trabajando para mejorar la actividad catalítica del Ni-CYSZ.

**ABSTRACT:** A Ni-CeO<sub>2</sub>-YSZ (Ni-CYSZ) configuration has been developed with the purpose of its uses as SOFC anode for direct oxidation of methane. The electrochemical performance was investigated in a single cell with (La<sub>0,80</sub>Sr<sub>0,20</sub>)<sub>0,95</sub>MnO<sub>3-δ</sub> (LSM) as cathode and ZrO<sub>2</sub> doped with 8 mol% Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (YSZ) as electrolyte and Ni-CYSZ as anode. The cell was tested in humidified H<sub>2</sub>, humidified CH<sub>4</sub> and dry CH<sub>4</sub> at 850 °C. The electrochemical behavior was evaluated by current-voltage curves, impedance spectroscopy and durability tests. The electrochemical results showed the ability of this SOFC cell for direct oxidation of methane and a good stability in wet methane, but a low performance as well. Therefore, the results suggested that Ni-CYSZ could be a promising candidate as anode for methane direct oxidation SOFC. However, further works are required in order to improve catalytic activity of Ni-CYSZ.

**Palabras clave:** SOFC, ánodo, ceria-zirconia dopada con itria, oxidación directa de metano.

**Keywords:** SOFC, anode, ceria-yttria doped zirconia, direct methane oxidation.

### 1. INTRODUCCIÓN

Las pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFCs) son una atractiva tecnología de generación de energía que pueden convertir la energía química directamente en energía eléctrica con alta eficiencia, y baja polución [1]. Una de sus más prometedoras características, a diferencia de los otros tipos de pilas de combustible, es la posibilidad de realizar directamente la oxidación electroquímica de hidrocarburos. El ánodo más utilizado en SOFC es todavía el cermet de níquel y zirconia estabilizada con itria (Ni-YSZ) debido a sus excelentes propiedades catalíticas para la oxidación de combustible. Sin embargo, a menudo sufre problemas de envenenamiento por impurezas como azufre, de formación de carbón y cambios microestructurales producidos por el calentamiento o ciclos redox, ocasionando pérdidas de centros activos de reacción y disminuyendo el rendimiento de la celda en largo periodos de operación.

Catalizadores compuestos de óxidos mixtos de cerio y zirconio con metales preciosos, Co y/o Ni han mostrado una actividad muy prometedora y estabilidad al carbón en la reacción de reformado seco, probablemente causado por la alta movilidad de los iones oxígeno en la red de estos óxidos y la fuerte interacción del metal [2]. Los catalizadores de níquel de menor coste son muchos más atractivos para aplicaciones a gran escala que aquellos que contienen metales del grupo de Pt, pero su operación depende en gran medida de la uniformidad de la distribución de los componentes a nivel de nanoescala en los óxidos Ce-Zr-O, lo cual afecta a la movilidad de oxígeno y reactividad. Por tanto, es un hecho que el control de la nanoestructura constituye el medio adecuado para mejorar la operación de los materiales.

Trabajos previos mostraron que depositar ceria sobre la superficie de nanocristales de zirconia dopadas con itria beneficia la estructura y las interacciones químicas que se pueden establecerse entre estos

componentes, utilizando el tratamiento redox adecuado a alta temperatura. Se ha observado que estos materiales tienen las mismas propiedades redox que los catalizadores con metales nobles basados en estructuras de óxidos mixtos ceria-zirconia [3].

En este trabajo se aborda el estudio de un ánodo basado en nanoestructuras de zirconia dopada itria y cerio y con níquel (Ni-CYSZ) para la oxidación directa de metano en una molécula SOFC basada en electrolito de YSZ y utilizando LSM como cátodo.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

El catalizador de níquel se preparó usando como soporte un óxido de Ce-Y-Zr. Este soporte (CYSZ) se sintetizó a partir del método de impregnación a humedad incipiente a partir de una solución acuosa de  $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  sobre un óxido comercial de zirconio estabilizado con itrio (15% molar de itrio), con una relación final de Ce/Zr de 15/85. Previamente a la incorporación del níquel, el soporte fue activado mediante el uso de tratamientos químico-térmicos consistentes en una serie de reducciones severas seguidas de oxidaciones moderadas recogidas en un trabajo previo [3].

El catalizador de níquel se obtuvo también mediante el método de impregnación a humedad incipiente usando una solución acuosa de  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como precursor. Se realizaron 4 ciclos de impregnación con el fin de obtener un contenido molar de níquel de un 11%. Después de cada ciclo de impregnación, la muestra fue secada a 110 °C durante 12 horas, y posteriormente, se calcinó a 500 °C durante una hora. La estructura del Ni-CYSZ se ha estudiado mediante difracción de Rayos X (XRD) utilizando el equipo Bruker AXS modelo D8. A continuación, se ha fabricado una celda utilizando  $\text{ZrO}_2$  dopada con 8 % mol  $\text{Y}_2\text{O}_3$  (YSZ) como electrolito y  $(\text{La}_{0,80}\text{Sr}_{0,20})_{0,95}\text{MnO}_{3-\delta}$  (LSM) como cátodo y Ni-CYSZ como ánodo. El electrolito se preparó a partir de polvos de YSZ (Pi-kem) que fueron compactos por prensado uniaxial en una pastilla, calcinándose a 1500 °C durante 4 h. Después de la sinterización, la pastilla fue sometida a un proceso de pulido para reducir su espesor, hasta ~ 0,40 mm. Posteriormente, se depositó por screen-priming la tinta catódica comercial de LSM (Nextenergy) sobre el electrolito calcinándose durante 2 h a 900 °C.

La tinta anódica se preparó mezclando los polvos de Ni-CYSZ con un ligante (Decoflux<sup>TM</sup>, WB41, Zschimmer and Schwartz). Para mejorar la adhesión de la tinta anódica sobre el electrolito, se depositó una lámina porosa de YSZ por tape casting utilizando polimetilmetacrilato (PMMA) como formador de poro y posterior calcinación a 1500 °C durante 4 h. La tinta anódica se depositó de forma

simétrica en el otro lado del electrolito sobre la capa intermedia y se calentó a 750 °C durante 2 h.

La pastilla finalmente obtenida se recubrió con una capa de Au en la parte anódica y con una capa de Pt en la parte catódica cuya adhesión se consiguió calcinando a 800 °C durante 1 h. Estas capas actuarán como colectores de corriente. El método de preparación de la celda utilizada en este estudio se recoge en informe previo [4].

La celda con un área activa de 0,28 cm<sup>2</sup> y un espesor de ~0,40 mm fue alimentada en el ánodo con un caudal de 50 ml/min con H<sub>2</sub> humidificado (3% H<sub>2</sub>O) y CH<sub>4</sub> humidificado (3% H<sub>2</sub>O) y seco a 850 °C. El cátodo fue expuesto al aire.

La celda fue operada en modo galvanostático y las medidas de caracterización electroquímica se realizaron en un equipo Autolab (PGSTAT 30 con módulo FRA2). Las curvas IV de la celda se midieron mediante una voltametría de barrido lineal ( $v = 10$  mV/s) y las medidas de espectroscopia impedancia de la celda se realizaron a circuito abierto aplicando una señal de 5 mA en un rango de frecuencias de 1 MHz a 10 m Hz.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la Fig. 1 se recoge el difractograma de XRD correspondiente al catalizador Ni-CYSZ tras ser calcinado a 500 °C.

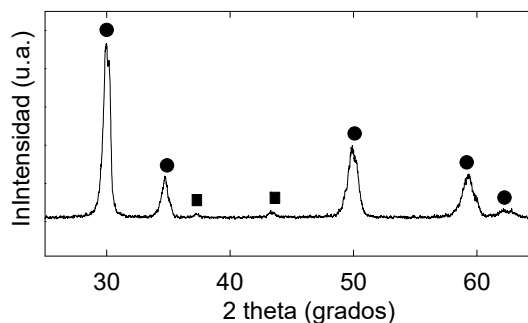
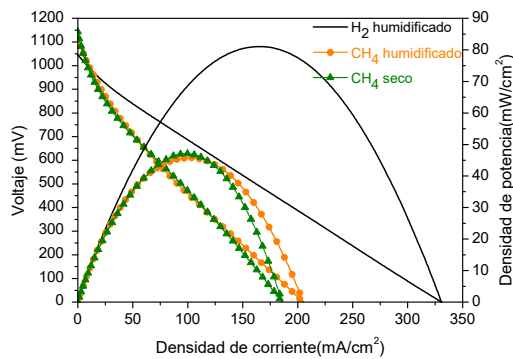


Fig 1. XRD del catalizador Ni/CYSZ. ■ (soporte YSZ) ● (NiO).

Se puede observar la estructura tetragonal de YSZ (JCPDS 30-1468) y la ausencia de picos correspondientes al óxido de cerio, lo cual sugiere que, tras los tratamientos químico-térmicos de activación, el cerio se ha integrado en el soporte. En cuanto a la presencia de picos pertenecientes a la estructura cúbica del óxido de níquel (JCPDS 65-6920), se aprecian dos señales situadas a valores de  $2\theta$  de 37,35 y 43,4 pertenecientes a los planos (111) y (200) respectivamente.

El metano es el principal componente del gas natural y puede ser utilizado a priori como combustible para SOFC. Los ensayos electroquímicos de la celda se realizaron en H<sub>2</sub> humidificado y CH<sub>4</sub> humidificado y

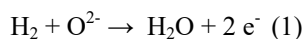
seco a 850 °C. En la Fig. 2 se recoge el voltaje y la intensidad de potencia en función de la densidad de potencia en las condiciones experimentales estudiadas. Las curvas se midieron después de estar expuesta la celda durante una hora a cada una de las composiciones estudiadas.



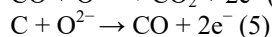
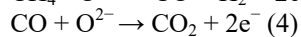
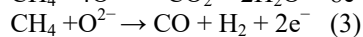
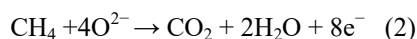
**Fig. 2.** Curva IV de la celda en H<sub>2</sub> humidificado, CH<sub>4</sub> humidificado y CH<sub>4</sub> seco a 850 °C.

Los valores de potencial a circuito abierto (OCV) fueron 1,05, 1,11 y 1,11 V para H<sub>2</sub> (3% H<sub>2</sub>O), CH<sub>4</sub> (3% H<sub>2</sub>O) y CH<sub>4</sub> seco, respectivamente. En H<sub>2</sub>, el valor de OCV está acuerdo con el teórico, mientras que con metano humidificado y seco los valores obtenidos de OCV son ligeramente inferiores a los teóricos [5,6].

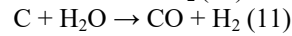
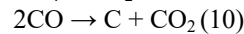
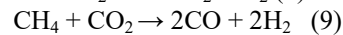
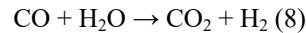
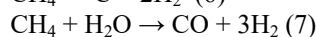
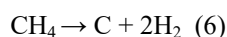
Cuando se alimenta la celda SOFC con H<sub>2</sub> como combustible, se produce la reducción del oxígeno a iones oxígeno en el cátodo. Estos iones viajan a través del electrolito de óxido sólido hacia el ánodo y oxidan electroquímicamente el hidrógeno alimentado en el ánodo, generando agua y electrones que son circulados por un circuito externo (1).



En el caso de utilizar metano puro como combustible en la celda SOFC, se pueden formar seis especies químicas en el ánodo: H<sub>2</sub>, CO, CO<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, H<sub>2</sub>O, y depósitos de carbón. Las posibles reacciones electroquímicas, además de la ecuación (1) que pueden tener lugar son [7,8]:



Además, las reacciones químicas que también pueden tener lugar son:



A priori en el metano humidificado estará más favorecido el reformado de vapor de metano y la oxidación directa (2), mientras que en el metano seco sería más predominante la oxidación parcial de metano (3). Sin embargo, la contribución de cada reacción depende tanto de las condiciones de operación como de las propiedades catalíticas del material anódico.

Por otra parte, se puede observar en la Fig. 2 cómo los valores de densidad de potencia disminuyen cuando se utiliza metano como combustible. Mientras que la humidificación del metano favorece sólo ligeramente el comportamiento electroquímico a altas densidades de corriente. Se alcanzaron valores de densidad de potencia máxima (MPD) de 81, 46 y 47 mW·cm<sup>2</sup>, para H<sub>2</sub> y CH<sub>4</sub> humidificado y seco, respectivamente. A partir de los espectros de impedancia medidos a continuación de las curvas IV a circuito abierto en las mismas condiciones experimentales, se obtuvieron los valores de resistencia óhmica de la celda (R<sub>Ω</sub>) principalmente debida al electrolito y de la resistencia de polarización (R<sub>p</sub>) asociada a las interfases ánodo/electrolito y cátodo/electrolito (Tabla 1). Se puede apreciar como en todos los ensayos la resistencia de polarización es la principal contribución de la resistencia total y por tanto de las prestaciones de la celda. Además, la utilización de metano como combustible afecta principalmente aumentando el valor de R<sub>p</sub> lo cual ocasiona una disminución de las prestaciones de la celda.

**Tabla 1.** Valores de resistencia óhmica (R<sub>Ω</sub>), resistencia de polarización (R<sub>p</sub>) y resistencia total (R<sub>t</sub>) obtenidos de los espectros de impedancia medidos a 850 °C en diferentes atmósferas.

Composición de gas n°	R <sub>Ω</sub> (mΩ·cm <sup>2</sup> )	R <sub>p</sub> (mΩ·cm <sup>2</sup> )	R <sub>t</sub> (mΩ·cm <sup>2</sup> )
H <sub>2</sub> (3%H <sub>2</sub> O)	0,48	5,83	6,31
CH <sub>4</sub> (3%H <sub>2</sub> O)	0,58	14,52	15,10
CH <sub>4</sub>	0,42	15,40	15,82

Esto se podría deber a la mayor masa de las moléculas de metano lo cual daría a una menor difusión del gas e incrementaría la polarización por concentración. Sin embargo, hay que resaltar que cada molécula de metano reacciona cuatro iones oxígenos mientras que la de hidrogeno con uno, así la difusión del gas metano que se necesita para alcanzar la misma densidad de potencia es menor. Otra posible explicación es una diferencia en la naturaleza de las especies oxidadas y reducidas, lo cual hace que la transferencia de carga en el metano sea más compleja y difícil. Es obvio que el

hidrógeno es más activo y más efectivo para la reducción. El  $\text{CH}_4$  es menos reactivo que el  $\text{H}_2$  en la oxidación heterogénea. Así, resulta en una mayor resistencia de polarización asociada con una menor oxidación electroquímica del metano en comparación con el hidrógeno.

Para investigar la estabilidad del material anódico de Ni-CYSZ, la celda se operó a  $850\text{ }^\circ\text{C}$  en demanda de corriente durante 20 h en  $\text{H}_2(3\%\text{H}_2\text{O})$ , 144 h en  $\text{CH}_4(3\%\text{H}_2\text{O})$  y 71 h en  $\text{CH}_4$  seco. La densidad de corriente demanda fue de  $147\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  en hidrogeno humidificado y de  $107\text{ mA}\cdot\text{cm}^{-2}$  en metano humidificado y seco. Estas intensidades corresponden a la intensidad requerida para alcanzar el 90% de la potencia máxima. Estos ensayos de durabilidad se presentan en la Fig. 3. Como se esperaba, se puede apreciar mayor densidad de potencia en  $\text{H}_2$  que aumenta ligeramente con el tiempo causado probablemente al proceso de activación de los electrodos. Mientras que en metano humidificado, la operación se mantuvo estable durante las 144 h estudiadas, no ocurrió así en el ensayo en metano seco donde se puede apreciar una continua disminución de la densidad de potencia a partir de la 20 h de operación sufriendo la celda una degradación de densidad de potencia del 50% en 71 h, probablemente originado por la deposición de carbón sobre el níquel.

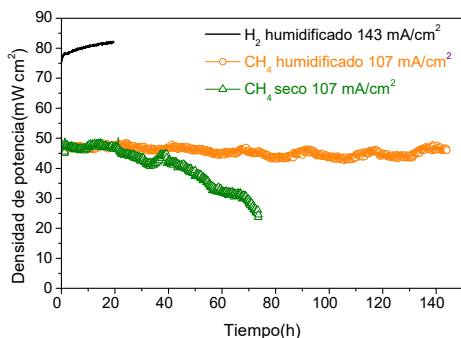


Fig. 3. Ensayos de durabilidad de la celda en  $\text{H}_2$  humidificado,  $\text{CH}_4$  humidificado y  $\text{CH}_4$  seco a  $850\text{ }^\circ\text{C}$ .

El diferente comportamiento de la celda que se observa en metano seco y humidificado, podría ser causado a que en metano humidificado están más favorecidas la reacción de reformado (7) de vapor así como la reacción de oxidación de carbón, reacciones (11). Similares curvas IV y espectros de impedancia fueron medidos antes y después de los ensayos de durabilidad en  $\text{H}_2$  y metano humidificado. En cambio en  $\text{CH}_4$  seco, se aprecia una disminución de la MPD de un 11% debida principalmente al

aumento en la resistencia de polarización. No obstante, se requiere futuros trabajos para aumentar la actividad catalítica del material.

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha preparado una celda de SOFC de Ni-CYSZ/YSZ/LSM para ser directamente alimentada con metano. Se ha utilizado como material anódico un sistema nanoestructurado formado por óxido de cerio depositado por impregnación sobre YSZ, sobre el cual posteriormente se adicionó el níquel también por impregnación. Se ha estudiado la operación electroquímica de la celda en  $\text{H}_2$  humidificado y en metano puro, humidificado y seco, a  $850\text{ }^\circ\text{C}$ . Los resultados electroquímicos evidenciaron la capacidad de la celda para operar en metano humidificado, con un comportamiento estable durante 144 h que fue operado en demanda de carga. Por el contrario, la celda no fue estable en metano seco probablemente debido a la mayor dificultad de eliminar los depósitos de carbono formados sobre el ánodo ya que el  $\text{H}_2\text{O}$  producido es insuficiente para su completa oxidación.

#### Agradecimientos

Se agradece la financiación recibida por parte del Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2013-45043 y MAT2013-40823-R) para la realización de este trabajo.

#### Bibliografía

- [1] J. Feng, J. Qiao, W. Sun, P. Yang, H. Li, Z. Wang, K. Sun, *Int. J. Hydrogen Energ.* 40 (2015) 12784-12789.
- [2] V.A. Sadykov, M.N. Simonov, N.V. Mezentseva et al., *Open Chem.* 14 (2016) 363-376.
- [3] M.P. Yeste, J.C. Hernández-Garrido, D.C. Arias et al. *J. Mater. Chem. A.* 1 (2013) 4836-4844.
- [4] M.J. Escudero, I. Gómez de Parada, A. Fuerte, J.L. Serrano, *J. Power Sources* 253 (2014) 64-73.
- [5] K. Kendall, C. M. Finnerty, G. Saunders, J.T. Chung, *J. Power Sources* 106(2002) 323-327.
- [6] S.P. Siang, X.J. Chen, S.H. Chan, J.T. Kwok, K. A. Khor, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 149-157.
- [7] J. Canales-Vázquez, J.C. Ruíz-Morales, J.T.S. Irvine, W. Zhou, *J. Electrochem. Soc.* 152(7) (2005) A1458-A1465.
- [8] A. Hornes M.J. Escudero, L. Daza, A. Martínez-Arias, *J. Power Sources* 249 (2014) 520-526.



## Degradación de los ánodos de SOFC basados en Cu-ceria por la presencia de trazas de compuestos clorados en el combustible

A. Fuerte\*, C. Caravaca, M.J. Escudero

CIEMAT, Avenida Complutense 40, 28040 Madrid, España

**RESUMEN:** *El presente trabajo investiga el efecto de una de las principales impurezas de los combustibles de origen biogénico, más concretamente el ácido clorhídrico, en las prestaciones de una celda SOFC basada en ánodos de Cu-ceria. El impacto de dicho contaminante se ha estudiado sobre el material anódico y en celda, variando la concentración entre 10 y 1000 ppm de HCl en H<sub>2</sub>. Se ha comprobado que a diferencia del ánodo Ni-YSZ, los ánodos basados en Cu-ceria permiten trabajar en presencia de hasta 1000 ppm de HCl de modo estable durante 24 h. Sin embargo, la exposición prolongada (~ 100 h) conlleva una reducción de las prestaciones de la celda debido a la formación del oxicloruro de cerio.*

**ABSTRACT:** *The present work investigates the effect of one of the most common impurities of biogenic hydrocarbon fuels, hydrochloric acid, on the Cu-ceria-based SOFC performance. The impact of this contaminant has been studied on the anode material as well as on single cell configuration. In contrast with Ni-YSZ anode, Cu-ceria based anode is able to operate with 1000 ppm de HCl/H<sub>2</sub> for 24 h in a stable mode. However, the longer exposition (~ 100 h) entails a considerable deterioration of cell performance, mainly due to the formation of cerium oxychloride.*

**Palabras clave:** ánodo, Cu-ceria, SOFC, biogás, compuestos clorados.

**Keywords:** Cu-ceria anode, SOFC, biogas, chloride compounds.

### 1. INTRODUCCIÓN

Las pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs) pueden ser consideradas como los conversores de energía más flexibles en términos de selección de combustible. A diferencia de otros tipos de pilas de combustible las SOFCs pueden ser alimentadas tanto con combustibles de origen fósil como biogénico [1]. La utilización de combustibles hidrocarbonados conlleva la formación de CO<sub>2</sub> en el ánodo, sin embargo, con el uso de biocombustibles más neutros en carbono, tales como biogás o bioetanol, es posible minimizar la huella de carbono de estos dispositivos reduciendo el impacto medioambiental. Se ha podido demostrar que el uso de bioetanol obtenido desde biomasa reduce la emisión de gases invernadero hasta en un 60 % en comparación con los combustibles fósiles convencionales [2]. Sin embargo, este tipo de combustibles contienen pequeñas concentraciones de impurezas que resultan perjudiciales para el óptimo funcionamiento de la pila de combustible, tales como H<sub>2</sub>S, VOCs, siloxanos, compuestos clorados o de fósforo, entre otros.

Se han propuesto diferentes métodos para la purificación de estos combustibles, previa a su utilización en las SOFCs [3,4]. No obstante, resulta más interesante científicamente y pensando en la posible comercialización de estos dispositivos, la búsqueda de nuevos materiales anódicos que toleren

dichas impurezas y permitan su utilización directa en las SOFCs, eliminando cualquier etapa previa y externa de purificación. Para ello es necesario identificar los mecanismos de degradación de los ánodos derivados de la presencia de las diferentes impurezas presentes en estos combustibles.

De las diferentes impurezas estudiadas y de mayor presencia en este tipo de combustibles el H<sub>2</sub>S, el HCl y los siloxanos han sido los que mayor degradación han provocado en las celdas SOFC [5]. La impureza más ampliamente estudiada ha sido el H<sub>2</sub>S [6], evaluando su efecto con una gran variedad de materiales anódicos de SOFC, tales como cermets basados en YSZ u óxido de cerio, perovskitas, sulfuros metálicos, etc. Sin embargo los estudios relativos al efecto de las demás impurezas, siloxanos [7] o compuestos halogenados [8] son limitados y focalizados exclusivamente en ánodos basados en níquel.

En los últimos años, nuestro grupo de investigación se ha centrado en estudio del efecto de las diferentes impurezas en los ánodos basados en cobre-ceria. Es bien sabido que estos materiales son una buena alternativa al ánodo de Ni-YSZ para operar con combustibles hidrocarbonados, mostrando mayor tolerancia al azufre y minimizando la desactivación del ánodo por formación de depósitos de carbono. Se ha estudiado el efecto del azufre (H<sub>2</sub>S) en diferentes óxidos mixtos de cerio, CoCu-CeO<sub>2,8</sub> [9], WNi-CeO<sub>2,8</sub> [10,11], MoNi-CeO<sub>2,8</sub> [12] y Cu-Ca<sub>0,2</sub>Ce<sub>0,8</sub>O<sub>2</sub>.

$\delta$  [13], tanto la interacción con el material como en la operación en celda con diferentes combustibles, tales como hidrógeno, gas natural o biogás, conteniendo hasta 1000 ppm (v) de  $H_2S$ . Por otra parte, también se ha investigado la interacción de los siloxanos con el ánodo  $Cu-Ca_{0,2}Ce_{0,8}O_{2-\delta}$  [14], más concretamente del octametilclotetrasiloxano (D4) por ser uno de los más abundantes en el biogás junto con el decametilclotetra-siloxano (D5) y tener menor punto de ebullición lo que minimiza los problemas de condensación en las líneas.

En el presente trabajo hemos ampliado el estudio del efecto de las impurezas en las prestaciones de las celdas SOFC al ácido clorhídrico, siendo  $Cu-Ca_{0,2}Ce_{0,8}O_{2-\delta}$  el material anódico estudiado, por ser el HCl la tercera impureza de las estudiadas que mayor degradación provoca cuando se emplea el ánodo de Ni-YSZ.

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

$Cu-CaCe$ , 40% at. combinado con  $Ca_{0,2}Ce_{0,8}O_{2-\delta}$ , fue preparado por el método de precipitación de iones en microemulsión inversa y calcinada en aire a  $750\text{ }^\circ\text{C}$ . El material ha sido caracterizado por diferentes técnicas y se ha estudiado su compatibilidad con los electrolitos comúnmente utilizados en SOFC [13]. Para estudiar su posible interacción con el ácido clorhídrico HCl se llevó a cabo un estudio de reactividad en un reactor de cuarzo, haciendo pasar una corriente de 1000 ppm (v) HCl /  $H_2$  seco sobre  $Cu-CaCe$  a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  durante 50 h, siendo el caudal de 50 ml/min. La muestra tratada fue analizada por XRD, en un difractómetro Philips X'Pert-MPD (tamaño de paso=  $0,04\text{ }^\circ/2\theta$ , tiempo por paso 2 s) y por SEM-EDX, utilizando un microscopio electrónico de barrido marca Hitachi-S-2500.

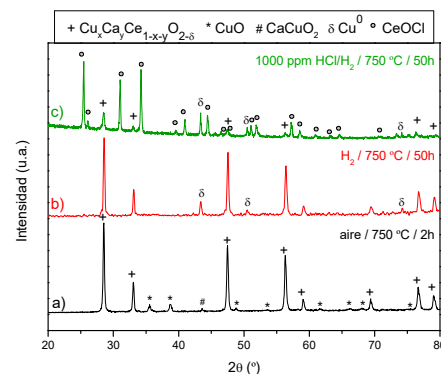
Para su evaluación en celda se preparó una monocelda, de  $0,28\text{ cm}^2$  de área activa, utilizando SDC como electrolito y LSCF como cátodo ( $Cu-CaCe/SDC/LSCF$ ), siguiendo el método descrito en un trabajo previo [9]. Actualmente se está optimizando el método de tape casting para la preparación de láminas delgadas de electrolito denso, con espesores inferiores a  $100\text{ }\mu\text{m}$ . Para ello se está utilizando MEK/EtOH como solvente, etanolamina como dispersante, polivinilbutiral como ligante y bencilbutilftalato-polietilenglicol400 como plastificantes.

La celda fue evaluada a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  en  $H_2$  y diferentes concentraciones de HCl/ $H_2$  humidificado, 10-1000 ppm (v), en modo galvanostático, aplicando la demanda de corriente necesaria para alcanzar el 90 % de la máxima densidad de potencia. El cátodo fue expuesto al aire. Antes y después de cada cambio en la composición de la alimentación anódica se

registraron curvas I-V y espectros de impedancia en el rango de frecuencias 1 MHz-0.01 Hz a circuito abierto y con una amplitud de señal de 5 mA, usando un sistema Autolab (PGSTAT30 y módulo FRA2, Eco Chemie). Tras su operación la celda fue evaluada por SEM-EDX.

## 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

$Cu-CaCe$  está constituido principalmente por la fase fluorita del óxido mixto  $Cu_xCa_yCe_{1-x-y}O_{2-\delta}$  y el óxido de cobre (Fig.1a), el cual bajo las condiciones de trabajo, atmósfera reductora y alta temperatura, es totalmente reducido a la fase metálica  $Cu^0$  (Fig.1b).  $Cu-CaCe$  fue seleccionado para este estudio por presentar excelente compatibilidad química con los electrolitos comúnmente utilizados en SOFC, así como propiedades eléctricas y actividad catalítica óptimas para su utilización como ánodo de SOFC alimentado con combustibles hidrocarbonados [13]. En la Fig. 1 se incluye el difractograma de rayos X obtenido tras la exposición prolongada, 50 h, de  $Cu-CaCe$  a 1000 ppm (v) HCl/ $H_2$  seco a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  (Fig.1c).



**Fig. 1.** Difractogramas de rayos X de  $Cu-CaCe$  calcinada en aire a  $750\text{ }^\circ\text{C}$  y tras la exposición prolongada a 1000 ppm (v) HCl /  $H_2$ .

Bajo estas condiciones, en presencia del compuesto clorado y atmósfera seca de hidrógeno, el óxido de cerio mixto es reducido parcialmente para formar el oxiclорuro de cerio ( $CeOCl$ ), fase mayoritaria de difractograma que coexiste con la fase fluorita del óxido de cerio mixto (Fig. 1c). Sin embargo, el cobre metálico no reacciona en estas condiciones, manteniéndose inalterados sus picos de difracción, y no se distinguen difracciones correspondientes a los cloruros de cobre y calcio,  $CuCl$ ,  $CuCl_2$  y  $CaCl$ . El análisis de la muestra por EDX evidencia la presencia de Cl en la formulación tras su exposición prolongada a HCl (Fig. 2).



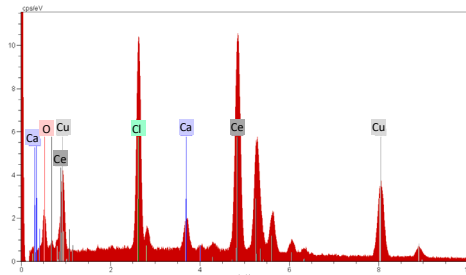


Fig. 2. EDX de Cu-CaCe tras exposición a 1000 ppm (v) HCl/H<sub>2</sub>.

El efecto del ácido clorhídrico también ha sido estudiado en monocelda (Cu-CaCe/SDC/LSCF). Para la fabricación de celdas actualmente se están empleando láminas densas de electrolito (120-130  $\mu\text{m}$ ) preparadas por presión uniaxial, seguida de calcinación y pulido. A fin de reducir más el espesor de la misma, y con ello disminuir la resistencia interna de la celda, se está optimizando el método de tape casting variando las cantidades de los compuestos orgánicos empleados y el plastificante tipo I, manteniendo como ligante el polivinilbutiral. Los plastificantes ensayados han sido compuestos de la familia de los ftalatos. Hasta el momento los mejores resultados se han obtenidos con mezclas de bencilbutilftalato y el plastificante tipo II, PEG400, logrando espesores  $\sim 100 \mu\text{m}$ . Las condiciones de sinterización se han estudiado mediante dilatometría. En la Fig. 3 se muestra la curva de sinterización a 1450  $^{\circ}\text{C}$  con una rampa de calentamiento de 1 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ , en ella se observa que se consigue la densificación tras 2 horas de tratamiento a 1450  $^{\circ}\text{C}$ . En la figura también se muestra una pastilla de SDC en verde y tras su sinterización.

Fig. 3. Curva de sinterización de SDC por dilatometría.

La influencia del HCl en las prestaciones de la celda de Cu-CaCe/SDC/LSCF ha sido investigada considerando la adición de concentraciones variables de HCl, desde 10 a 1000 ppm (v), en la alimentación de hidrógeno humidificado. En primer lugar, se evaluaron sus prestaciones en hidrógeno humidificado a una demanda de corriente constante que permite operar al 90 % de la máxima densidad de potencia. A continuación se incluyeron las diferentes concentraciones de HCl en el combustible

alimentado al ánodo y se mantuvo 1 h a circuito abierto y 1 h a demanda de corriente, tras realizar el análisis por curva IV e impedancia compleja se mantuvo la demanda de corriente durante 50 h. Tras este ensayo la celda se volvió a operar en hidrógeno humidificado para evaluar la posible recuperación de las prestaciones iniciales de la celda. En la Fig. 4 se muestra la densidad de potencia alcanzada con las diferentes concentraciones de HCl tras 1 h de exposición (Fig 4a) y tras 24 h (Fig. 4b).

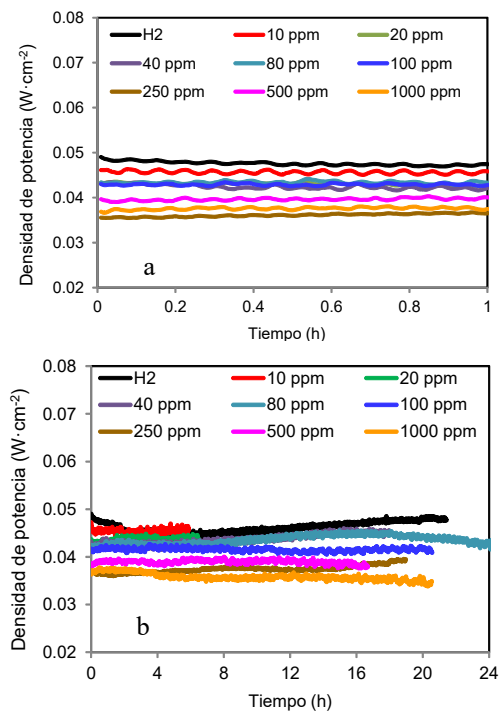


Fig. 4. Densidad de potencia de Cu-CaCe/SDC/LSCF en función del tiempo (a) 1h (b) 24 h y de la concentración de HCl.

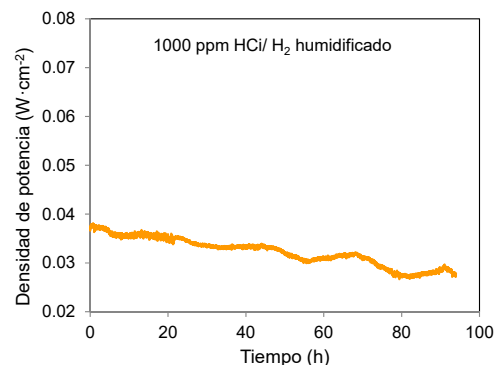


Fig. 5. Densidad de potencia de Cu-CaCe/SDC/LSCF bajo exposición prolongada a 1000 ppm HCl/H<sub>2</sub>

La introducción de hasta 100 ppm de HCl implica tan solo la disminución de 2-5  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ , mientras que si la concentración se aumenta a 250 ppm la disminución es de 10  $\text{mW}\cdot\text{cm}^{-2}$  (Fig. 4a). No obstante, las prestaciones de la celda se mantienen

constantes a lo largo del tiempo, sin observar degradación tras la exposición a diferentes concentraciones del compuesto clorado durante 24 h (Fig. 4b). Adicionalmente se estudió la estabilidad de la celda operando con la máxima concentración de HCl (1000 ppm), ver Fig. 5.

La exposición prolongada a la máxima concentración de HCl estudiada (1000 ppm) provoca una disminución del 26 % de la densidad de potencia de la celda. Desafortunadamente su posterior exposición a hidrógeno humidificado no condujo a la recuperación total de las prestaciones por lo que a priori se puede decir que el envenenamiento del ánodo por presencia de HCl es irreversible, aunque lento, en atmósferas humidificadas. A continuación, se muestran las posibles reacciones que pueden tener lugar en el ánodo y ser la causa del deterioro progresivo de las prestaciones de la celda, reacciones 1 y 2:



No obstante, considerando la reacción 2 es posible que la variación del contenido de agua en la atmósfera anódica pueda favorecer la oxidación del oxiclورو de cerio recuperando el material anódico. Es necesario un estudio más profundo de las condiciones de reacción.

#### 4. CONCLUSIONES

Se ha evaluado la posible degradación del ánodo Cu-CaCe con el ácido clorhídrico, por ser una de las posibles impurezas presentes en el biogás que limitan su utilización directa como combustible de las SOFCs.

Basados en los resultados obtenidos en los diferentes ensayos realizados, en atmósfera seca y en monocelda en hidrógeno humidificado, a priori podríamos concluir que la presencia o ausencia de agua en el medio está estrechamente relacionada con la degradación del ánodo derivada de la formación del oxiclورو de cerio.

Destacar que se espera una mejora considerable de las prestaciones de este tipo de celdas con la reducción del espesor del electrolito por optimización del método de preparación del mismo.

#### Agradecimientos

Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2013-45043-P).

#### Bibliografía

- [1] E. Bocci, A. Di Carlo, S.J. McPhail, K. Gallucci, P.U. Foscolo, M. Moneti, M. Villarini, M. Carlini. *Int. J. Hydrogen Energ.* 39 (2014) 21876-21895.
- [2] D.D. Hsu, D. Inman, G.A. Heath, E.D. Wolfrum, M.K. Mann, A. Aden. *Environ. Sci. Tech.* 44 (2010) 5289-5297.
- [3] D. Papurello, E. Schuhfried, A. Lanzini, A. Romano, L. Cappellin, T.D. Märk, S. Silvestri, F. Biasioli. *Fuel Process. Technol.* 118 (2014) 133-140.
- [4] L. Sigot, G. Ducom, B. Benadda, C. Labour. *Environ. Technol.* 3330 (2015) 1-10.
- [5] K. Sasaki, K. Haga, T. Yoshizumi, D. Minematsu, E. Yuki, R. Liu, C. Uryu, T. Oshima, T. Ogura, Y. Shiratori, K. Ito, M. Koyama, K. Yokomoto. *J. Power Source* 196 (2015) 9130-9140.
- [6] M. Gong, X. Liu, J. Trembly, C. Jhonson. *J. Power Sources* 168 (2007) 289-298.
- [7] H. Madi, A. Lanzini, S. Diethelm, D. Papurello, J. Van Herle, M. Lualdi, J.G. Larsen, M. Santarelli. *J. Power Sources* 279 (2015) 460-471.
- [8] D. Papurello, A. Lanzini, D. Drago, P. Leone, M. Santarelli. *Energy* 95 (2016) 67-78.
- [9] A. Fuerte, R.X. Valenzuela, M.J. Escudero, L. Daza. *Int. J. Hydrogen Energ.* 39 (2014) 4060-4066.
- [10] M.J. Escudero, I. Gómez de Parada, A. Fuerte. *Int. J. Hydrogen Energ.* 40 (2015) 11303-11314.
- [11] M.J. Escudero, A. Fuerte. *Fuel Cells* 16 (2016) 340-348.
- [12] M.J. Escudero, I. Gómez de Parada, A. Fuerte. *ECS Transactions* 68 (2015) 2723-2733.
- [13] A. Fuerte, R.X. Valenzuela, M. J. Escudero, L. Daza, *Proceedings of 10<sup>th</sup> European Solid Fuel Cell Forum 2012*. F. Lefebvre-Joud (Editor), Lucerne-Switzerland, 2012, C.18, 25-34.
- [14] A. Fuerte, M. J. Escudero. *Libro de Comunicaciones del II Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible*. M. Daza y L. Daza (Editores), Torremolinos, Málaga-España, 2016, 107-109.