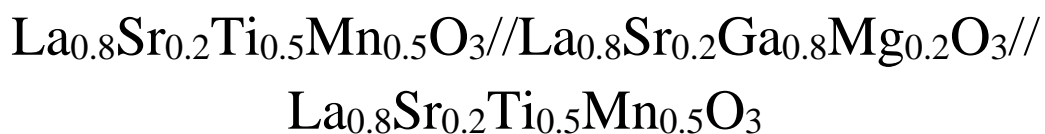


Trabajo Fin de Máster
Máster Universitario en Ingeniería Industrial

Propiedades de una pila de combustible simétrica,
usando componentes con estructura perovskita:



Autor: José María Medianero Martín

Tutores: Francisco José García García

María Jesús Sayagués de Vega

Dpto. de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte
Escuela Técnica Superior de Ingeniería
Universidad de Sevilla

Sevilla, 2020



Trabajo Fin de Máster
Máster Universitario en Ingeniería Industrial

**Propiedades de una pila de combustible simétrica,
usando componentes con estructura perovskita:
 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3//\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_3//$
 $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$**

Autor:

José María Medianero Martín

Tutores:

Francisco José García García

María Jesús Sayagués de Vega

Dpto. de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte

Escuela Técnica Superior de Ingeniería

Universidad de Sevilla

Sevilla, 2020

Trabajo Fin de Máster: Propiedades de una pila de combustible simétrica, usando componentes con estructura perovskita

Autor: José María Medianero Martín

Tutores: Francisco José García García
María Jesús Sayagués de Vega

El tribunal nombrado para juzgar el Proyecto arriba indicado, compuesto por los siguientes miembros:

Presidente:

Vocales:

Secretario:

Acuerdan otorgarle la calificación de:

Sevilla, 2020

El Secretario del Tribunal

*A mis seres queridos,
especialmente a mi madre Pepi, de
corazón.*

Agradecimientos

Quiero agradecer en primer lugar tanto a Francisco José García como a María Jesús Sayagués su labor como tutores y docentes en este tiempo, su dedicación, cariño y esfuerzo a lo largo del tiempo de elaboración de este trabajo. Este agradecimiento es muy especial y sincero por el hecho de que buena parte de la monitorización y tutorización del trabajo se desarrolló durante la alerta sanitaria a causa de la pandemia de COVID-19 que hemos sufrido en este año 2020.

Otro agradecimiento muy especial y emotivo es hacia la persona que más quiero en el mundo y que más ha luchado por mí, que no es otra que mi madre Pepi. Va muy especialmente por ella estas líneas, y deseo que encuentres la tranquilidad y la fortuna que bien te mereces.

Por último, agradecer al resto de familiares, amigos y profesores de la escuela que me han permitido desarrollarme como persona y, espero, futuro profesional de este gran mundo que es la ingeniería, y contribuir a devolver todo aquello que mi país me ha concedido y me ha permitido y me permitirá ser a través de sus integrantes y miembros, que son sus ciudadanos. Gracias de corazón, espero poder devolver una mínima parte de tanto de lo que me han dado.

Resumen

En este documento se describe el proceso de elaboración de una pila de combustible de óxidos sólidos simétrica, es decir, en el que ambos electrodos poseen la misma composición.

En primer lugar, se introduce al universo de las energías, su necesidad y los retos a los que se enfrenta la humanidad, para poder enlazar con las pilas de combustible, las cuales son descritas en profundidad. Dentro de ellas se destaca la pila de óxidos sólidos, la cual es objeto de este TFM.

Posteriormente, se describen los distintos componentes que forman la pila: el electrolito, el ánodo, el cátodo y los interconectores. Estos son descritos, presentándose a su vez aquellos compuestos que suelen ser utilizados como dichos componentes. Para concluir el apartado, se introduce la idea de simetría en una pila de combustible y se introduce la técnica a partir de la cual se van a elaborar los componentes, la síntesis mecanoquímica.

Seguidamente, se describen qué procesos se van a llevar a cabo en la práctica para elaborar y caracterizar los componentes de la pila de combustible propuesta: elaboración y caracterizaciones microestructural, eléctrica y mecánica.

Finalmente, se muestran los resultados obtenidos de los procesos anteriores. Debe mencionarse que los procesos de caracterización eléctrica y mecánica no pudieron llevarse a la práctica a causa de la pandemia de COVID-19 registrada a principios de marzo de 2020, por lo que se ha realizado una descripción de lo que presumiblemente se hubiera obtenido a partir de trabajos anteriores descritos en la bibliografía.

Agradecimientos	ix
Resumen	xi
Índice	xiii
Índice de Tablas	xv
Índice de Figuras	xvi
Memoria	1
1 Introducción general	1
1.1. Fuentes de energía. Contexto	1
1.1.1. La energía y su uso	1
1.1.2. Consumo de energía	2
1.1.3. Problemas medioambientales pendientes	4
1.2. La alternativa de las pilas de combustible	6
1.2.1. ¿Qué son?. Reseña histórica	6
1.2.2. Fundamentos y características principales	7
2 Introducción a las pilas de combustible	10
2.1. Tipos de pilas de combustible	10
2.2. Pilas de combustible SOFC	14
2.2.1. Características y configuraciones macroscópicas	14
2.2.2. Composición microscópica	16
2.2.2.1. Electrolito	17
2.2.2.2. Ánodo	20
2.2.2.3. Cátodo	23
2.2.2.4. Interconectores	25
2.2.3. Concepto de la pila SOFC simétrica.	25
2.3. Objeto y alcance del trabajo	27
2.4. Reacciones mecanoquímicas	29
3 Proceso Experimental	30
3.1. Elaboración de los componentes	30
3.1.1. Molienda reactiva: descripción de la técnica	34
3.2. Caracterización microestructural	37
3.2.1. Difracción de Rayos-X: descripción de la técnica	37
3.3. Caracterización eléctrica	39
3.3.1. Medidas de impedancia compleja: descripción de la técnica	39
3.4. Caracterización mecánica	40
3.4.1. Nanoindentación instrumentada: descripción de la técnica	41
3.4.2. Ensayo de flexión: descripción de la técnica	43
4 Resultados Experimentales	46
4.1. Componentes en polvo	46
4.2. Componentes conformados y sinterizados	48
4.3. Medidas de impedancia compleja	50

4.4. Medidas de propiedades mecánicas	55
5 Conclusiones	59
Bibliografía	60

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 2-1: Reacciones químicas en la pila PEMFC.	11
Tabla 2-2: Reacciones químicas en la pila AFC.	11
Tabla 2-3: Reacciones químicas en la pila PAFC.	12
Tabla 2-4: Reacciones químicas en la pila MCFC.	13
Tabla 2-5: Reacciones químicas en la pila SOFC.	13
Tabla 2-6: Tabla comparativa de características entre pilas [13].	14
Tabla 2-7: Comparativa entre electrolitos más usados [13].	20
Tabla 2.8: Materiales para pilas SSOFC.	27
Tabla 2.9: Composición química de los componentes de la pila SSOFC.	28
Tabla 3.1: Reactivos utilizados para obtener 3 gr de los cuatro óxidos mixtos por molienda reactiva, así como sus correspondientes pesos moleculares, el estado en el que se encuentran y su pureza.	31
Tabla 3.2: Cantidad estequiométrica en gramos de cada uno de los reactivos para obtener los cuatro óxidos mixtos.	31
Tabla 4.1: Resultados microestructurales de los electrodos y el electrolito obtenidos después de la molienda.	47
Tabla 4.2: Resultados microestructurales de los electrodos y el electrolito después de la sinterización.	50
Tabla 4.3: Conductividades de una muestra de LSGM con distintas densidades [30].	52
Tabla 4.4: Propiedades elásticas a temperatura ambiente [23].	55
Tabla 4.5: Resistencia a flexión a temperatura ambiente [23].	56
Tabla 4.6: Medidas de dureza a temperatura ambiente [23].	56
Tabla 4.7: Propiedades elásticas entre temperatura ambiente (RT) y 1100 °C (1373 K) [23].	57

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura 1.1: Fuentes de energía y energías asociadas [6].	1
Figura 1.2: Transformación de la energía para el usuario final [6].	2
Figura 1.3: Ciclo de explotación de una fuente de energía no renovable [6].	2
Figura 1.4: Evolución del consumo absoluto de energía por tipo [4].	3
Figura 1.5: Evolución del consumo relativo de energía por tipo [4].	3
Figura 1.6: Crecimiento de la población mundial [7].	4
Figura 1.7: Ciclo de un contaminante atmosférico tipo [7].	5
Figura 1.8: Esquema conceptual de una pila de combustible [6].	7
Figura 1.9: Esquema de funcionamiento macroscópico de una pila de combustible [6].	7
Figura 1.10: Esquema de funcionamiento microscópico de una pila de combustible [13].	8
Figura 1.11: Eficiencia en la generación de electricidad por diversos sistemas [13].	9
Figura 2.1: Esquema de funcionamiento de una pila PEMFC.	10
Figura 2.2: Esquema de funcionamiento de una pila AFC.	11
Figura 2.3: Esquema de funcionamiento de una pila PAFC.	12
Figura 2.4: Esquema de funcionamiento de una pila MCFC.	12
Figura 2.5: Esquema de funcionamiento de una pila SOFC.	13
Figura 2.6: Situación de desarrollo y capacidades de los distintos tipos de pilas [13].	14
Figura 2.7: SOFC de configuración planar [11].	15
Figura 2.8: SOFC de configuración tubular [11].	15
Figura 2.9: Representación de la estructura ideal tipo perovskita ABO_3 , puede describirse con el origen de la celda ocupado por un átomo A (izquierda) o B (derecha) [25] [30].	17
Figura 2.10: Multifuncionalidad de la perovskita [30].	17
Figura 2.11: Conductividad iónica vs Temperatura de algunos electrolitos [2].	18
Figura 2.12: Representación de la estructura cristalina de la YSZ.	19
Figura 2.13: Perovskita LSGM.	20
Figura 2.14: Cermet Ni-YSZ.	22
Figura 2.15: Proceso de reducción en el cátodo [13].	23
Figura 2.16: Visualización de dos interconectores [13].	25
Figura 2.17: Comparativa cualitativa de una pila SOFC tradicional respecto a una pila SSOFC [14].	26
Figura 2.18: Concepto de pila SSOFC de este TFM.	28
Figura 3.1: Horno mufla usado para el tratamiento térmico de los reactivos.	31
Figura 3.2: Balanza de precisión usada para pesar los reactivos.	32
Figura 3.3: Jarros de acero con bolas de WC junto con los reactivos utilizados en la molienda reactiva (dcha.) y jarro y bolas de acero utilizado como contrapeso (izda.).	32
Figura 3.4: Tamiz utilizado para separar las muestras en polvo de las bolas del jarro.	33

Figura 3.5: Prensa isostática en frío.	33
Figura 3.6: Mortero de ágata y matriz usados para el conformado de las muestras en polvo.	34
Figura 3.7: Horno tubular utilizado para la sinterización de la muestra LSGM.	34
Figura 3.8: Molino planetario de bolas de alta energía Pulverisette P7, Fritsch.	35
Figura 3.9: Configuración de un molino planetario de bolas [5].	36
Figura 3.10: Funcionamiento de un molino planetario de bolas [27].	36
Figura 3.11: Resultados de la molienda reactiva para obtener las muestras en polvo.	36
Figura 3.12: Difractómetro de rayos X Philips X'Pert Pro.	37
Figura 3.13: Elementos de un difractómetro de rayos X [29].	38
Figura 3.14: Ejemplo de un máximo o pico de difracción de rayos-X [29].	38
Figura 3.15: Diagrama de elementos de un medidor de impedancia [13].	40
Figura 3.16: Esquema de la celda de impedancia [13].	40
Figura 3.17: Indentadores más comunes [10].	41
Figura 3.18: Esquema del equipo del ensayo de nanoindentación [10].	42
Figura 3.19: Gráfica de un ensayo de indentación [10].	42
Figura 3.20: Ensayos de flexión uniaxiales de tres y cuatro puntos.	43
Figura 3.21: Representación de un test <i>ball on ring</i> [26].	44
Figura 3.22: Representación de un test <i>piston on 3 ball</i> [26].	44
Figura 4.1: Diagramas de difracción de rayos-X de las muestras obtenidas por molienda para formar los electrodos, (a) LSTM (I), (b) LSTM (II) y (c) LSTMN.	47
Figura 4.2: Diagrama de difracción de rayos-X del electrolito después de la molienda.	48
Figura 4.3: Diagramas de difracción de rayos-X de los electrodos sinterizados (a) LSTM (I), (b) LSTM (II) y (c) LSTMN.	49
Figura 4.4: Diagrama de difracción de rayos-X del electrolito LSGM sinterizado.	50
Figura 4.5: Espectros de impedancia de una muestra de LSGM sinterizada a 1370 °C durante 36 horas a tres temperaturas de operación [30].	51
Figura 4.6: Espectro de impedancia de una muestra de LSGM a seis distintas temperaturas de operación [27].	52
Figura 4.7: Diagrama de Arrhenius comparando una muestra de LSGM conformadas por dos métodos distintos con muestra de YSZ [30].	53
Figura 4.8: Conductividad eléctrica de la manganita de lantano sin dopar y dopada con Sr [13].	54
Figura 4.9: Espectro de impedancia de una muestra de titanato de estroncio en atmósferas reductoras y oxidantes [8].	54
Figura 4.10: Relación entre la conductividad iónica y la dureza [23].	57



MEMORIA

1 INTRODUCCIÓN GENERAL

En este primer punto se va a realizar una **introducción** al **contexto** que rodea a este proyecto: la situación referida a las **energías**, es decir, su necesidad, su **obtención** y los **retos** asociados a ellas, así como **energías emergentes** que pretenden mejorar tanto en el ámbito de eficiencia como de impacto medioambiental a las energías actuales, en concreto, la energía objeto de este trabajo.

1.1. Fuentes de energía. Contexto

1.1.1. La energía y su uso

Las **fuentes de energía** son aquellos medios a partir de los cuales se puede obtener energía para unos fines determinados, relacionados con las necesidades humanas (económicos o sociales, principalmente).

En la Figura 1.1 se muestra una **clasificación** de las principales fuentes de energía, así como las energías obtenidas a partir de ellas.

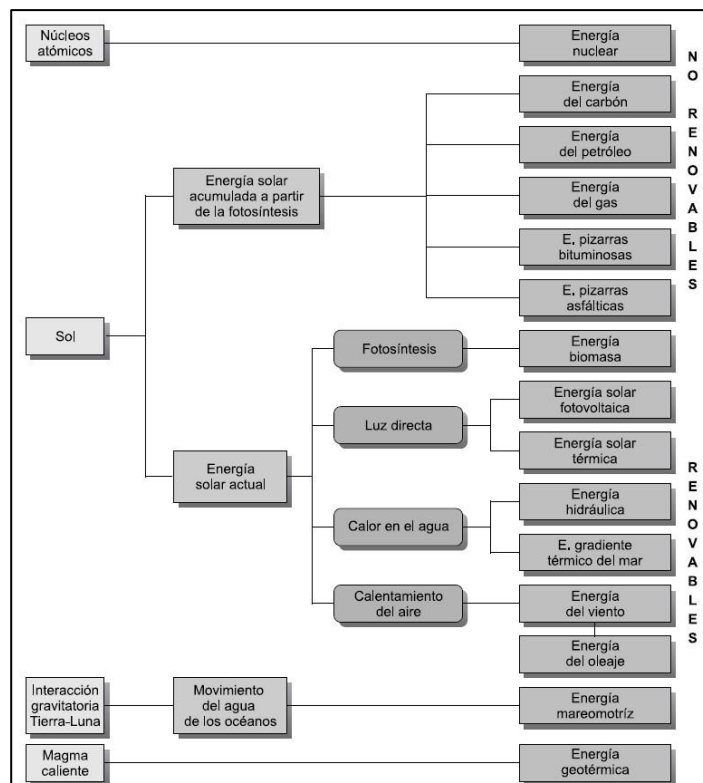


Figura 1.1: Fuentes de energía y energías asociadas [6].



Ser capaz de producir luz, calor o calefacción, transportar mercancías y personas, hacer funcionar máquinas son algunos ejemplos de este uso de la energía que además se considera un **recurso indispensable** en nuestra **vida diaria** y con el que se cuenta de forma inmediata.

Por otro lado, su **consumo** también ha ido **aumentando** a medida que ha ido avanzando y cambiando la forma de vida de la humanidad. Con la industrialización se emplea una mayor cantidad de energía, por ejemplo, en hogares, infraestructuras y otros servicios que a su vez están mucho mejor equipados y proporcionan un mayor confort (Figura 1.2).

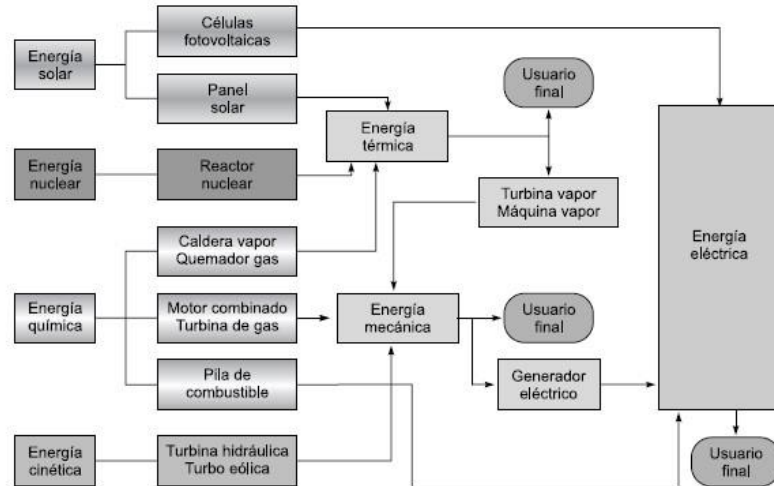


Figura 1.2: Transformación de la energía para el usuario final [6].

1.1.2. Consumo de energía

Antes de comenzar a analizar la situación energética actual en el mundo, para poner en contexto el fin de este proyecto, es necesario aclarar los conceptos de **recursos** y **reservas** al hablar de una fuente energética.

- **Recursos** son todas las cantidades conocidas o supuestas (con un rango de incertidumbre) de una fuente energética.
- **Reservas** son las cantidades conocidas que pueden ser rentables extraer o consumir en cada instante. Ello implica que la fuente energética está disponible y lista para ser extraída y usada cuando se desee o convenga.

Resulta interesante analizar el **ciclo de vida** de un **recurso no renovable**, en el cual su propia explotación conduce a su desaparición, ya sea por cuestiones económicas o técnicas (rentabilidad en la extracción).

En general, el ciclo completo de explotación de este tipo de energía responde a una gráfica como la de la Figura 1.3.

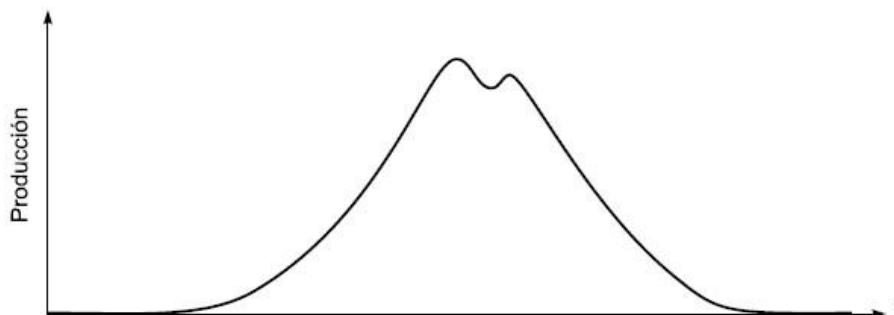


Figura 1.3: Ciclo de explotación de una fuente de energía no renovable [6].



Partiendo del año de explotación 0, el índice de producción tiende a crecer exponencialmente. Después, a medida que aumenta la dificultad para su localización y extracción el índice de producción reduce su velocidad de crecimiento, pasa por uno o varios máximos y luego declina progresivamente hasta cero.

Para poder realizar una presentación del consumo de energía en todo el mundo, se echa mano del informe de la sociedad **BP Statistical Review of World Energy 2019**, en el que se analiza el **consumo mundial de energía** del año anterior (2018, el más reciente disponible), por regiones, por energías y otros desgloses, aportando un visión completa y reveladora en este sentido.

En las Figuras 1.4 y 1.5 se muestran la evolución temporal del consumo mundial de energías por cada tipo principal: petróleo, carbón, gas natural, hidroeléctrica, nuclear y renovables y la del consumo absoluto de energía respectivamente.

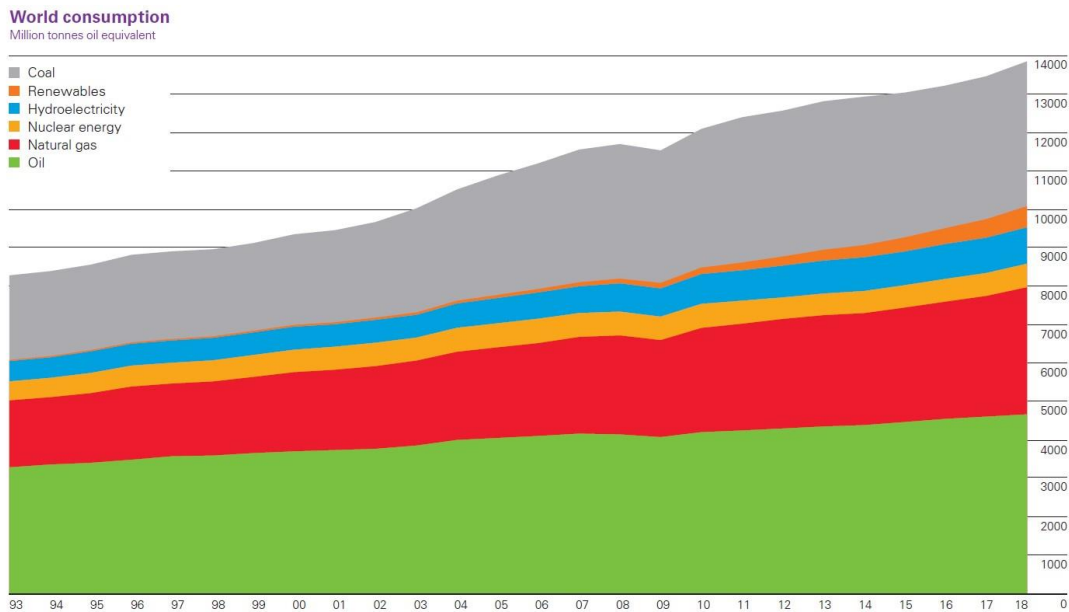


Figura 1.4: Evolución del consumo absoluto de energía por tipo [4].

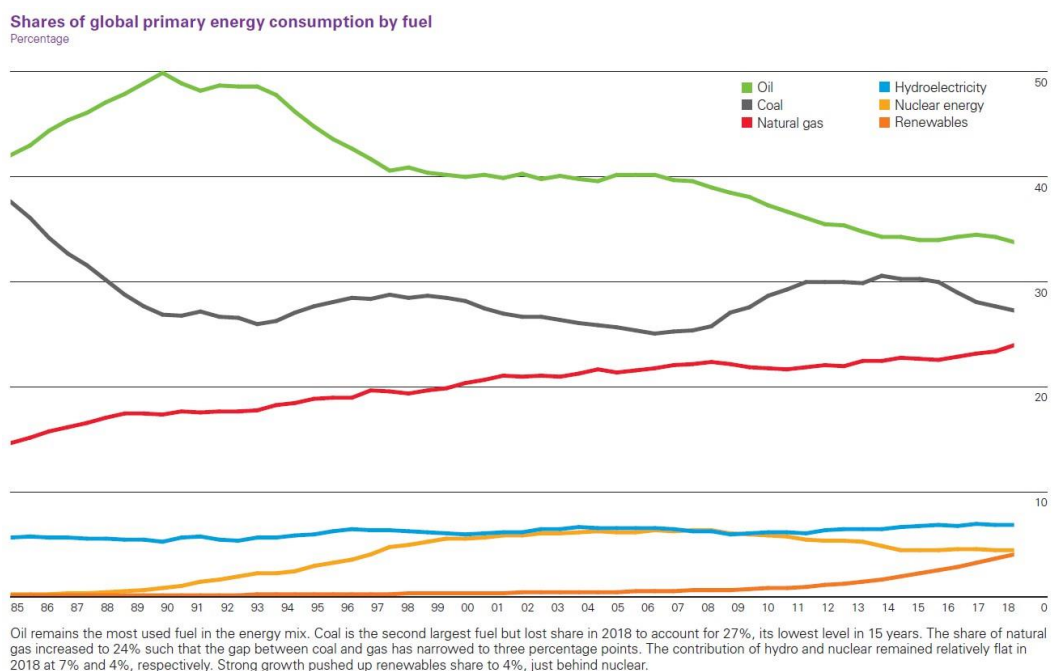


Figura 1.5: Evolución del consumo relativo de energía por tipo [4].



Las conclusiones más importantes y dignas de mención en esta memoria que han sido obtenidas del informe para el año 2018 resultan ser las siguientes:

- ✓ El **consumo de energía aumentó** dicho año un 2.9%, casi el doble de la ratio de los diez últimos años anteriores (1.5%) y el mayor incremento desde el año 2010.
- ✓ Por energía, la mayor contribuyente a dicho incremento corresponde al **gas natural** (con hasta un 40% de dicha contribución), con el segundo lugar ocupado por las **energías renovables**. Cabe destacar que todas las energías han crecido con una ratio mayor que el de los diez últimos años anteriores.
- ✓ Los países que más contribuyeron al crecimiento resultaron ser **China, Estados Unidos e India**, con dos tercios del incremento. Por ejemplo, Estados Unidos experimentó el mayor incremento de consumo de los últimos treinta años.
- ✓ Como aspecto muy negativo, las **emisiones de carbono aumentaron un 2%**, que corresponde al mayor crecimiento de los últimos siete años.

1.1.3. Problemas medioambientales pendientes

En las últimas décadas, el cambio climático y sus consecuencias sobre la vida en nuestro planeta han suscitado un creciente **interés** en el desarrollo de **fuentes de energía alternativas** a las mayoritarias basadas en **combustibles fósiles** (petróleo, carbón y gas natural) que dominan el mapa energético.

Para definir los términos en que un problema medioambiental está planteado, es necesario contestar un buen número de **cuestiones**, muchas de ellas independientes de cuál sea la naturaleza del problema.

- ¿Cuál es la **causa** de la contaminación?
- ¿De qué **forma se distribuye** el contaminante en el tiempo y en el espacio?
- ¿Cuáles son las **características** del contaminante?
- ¿Qué **capacidad de descontaminación natural**, respecto de ese contaminante, tiene el medio en que se produce la contaminación?

A continuación, se presentan algunos de estos problemas medioambientales que suponen un reto para la sociedad su combate.

- **La explosión demográfica o superpoblación mundial:** La incidencia de este factor (Figura 1.6) sobre la calidad del medio ambiente es consecuencia del **mayor número de “agresores”** al mismo, lo cual se traduce en una mayor necesidad de recursos y en una mayor producción de residuos contaminantes.

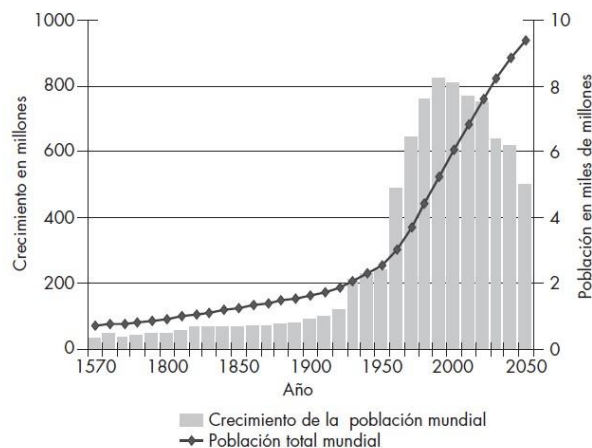


Figura 1.6: Crecimiento de la población mundial [7].



- **La necesidad creciente de alimentos:** La superpoblación que se acaba de comentar conlleva una mayor demanda de alimentos, lo que representa una fuerte presión sobre los recursos naturales que se traduce en una masiva incorporación de tierras para el cultivo mediante la tala indiscriminada de masas forestales, en mayores necesidades de aguas para riego o en la construcción de presas, entre otros aspectos.
- **Contaminación atmosférica:** La **actividad humana** puede influir sobre las condiciones climáticas de los próximos años de varias formas. En la Figura 1.7 se muestra el esquema del ciclo de un contaminante atmosférico.

Una de ellas es como consecuencia del **incremento** de la concentración atmosférica del dióxido de carbono, **CO₂**, originado en la combustión de diferentes materiales, lo que lleva consigo una mayor absorción de la radiación infrarroja que escapa de la tierra y, por tanto, un aumento de la temperatura en la atmósfera y en la Tierra. Se supone que del año 1968 al 2000, el incremento de temperatura por este efecto ha sido de unos 0,5 °C.

Otra forma de influir la contaminación atmosférica sobre el clima, en este caso disminuyendo la temperatura terrestre, es consecuencia del **incremento de la reflexión de la radiación solar** debido a la mayor cantidad de partículas en la atmósfera.

También son de destacar los problemas de la **lluvia ácida**, el deterioro de la **capa de ozono**, y el **smog fotoquímico**.

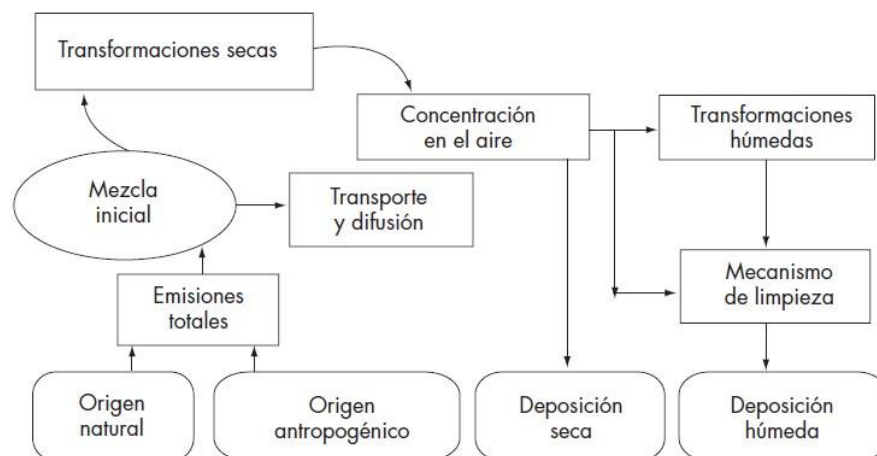


Figura 1.7: Ciclo de un contaminante atmosférico tipo [7].

- **Contaminación del agua:** Los problemas de la contaminación del agua se pueden dividir en varios grupos.

El consumo y concentración del **oxígeno** necesario para la vida acuática y la biodegradación de la materia orgánica.

Los relacionados con la descarga de nutrientes procedentes de los fertilizantes, que son la causa de la **eutrofización**.

Los derivados de la **contaminación del mar** por grandes masas de hidrocarburos procedentes por ejemplo de diversos accidentes de buques petroleros.

Los que se refieren a la **contaminación** por **compuestos tóxicos** tales como pesticidas, bifenilos policlorados, metales pesados, etc.

- **Contaminación por residuos sólidos:** La producción de residuos sólidos per cápita se ha incrementado notablemente en las últimas décadas, llegando en la actualidad, en los países más ricos, a los 1.000 kg por habitante y año de forma directa, cifra que pasa a ser de 20 toneladas, si



consideramos además los residuos producidos de forma indirecta.

- **Necesidad de nuevas fuentes de energía:** Tal y como se ha podido deducir de apartados anteriores, es justo y necesario **sustituir un sistema energético** que ha resultado ser muy adecuado en tiempos pasados para lograr un crecimiento en todos los sentidos para el conjunto de nuestras sociedades, pero que al final se irá agotando y presenta problemas ecológicos, por otro más compatible con el medio ambiente, del que se derive una mayor diversificación energética, una menor dependencia en el suministro, el desarrollo de nuevas tecnologías, y en el que los recursos energéticos sean mucho más abundantes y estén más homogéneamente repartidos

La **característica fundamental** de estas nuevas fuentes de energía (**renovables**) es que **se renuevan ininterrumpidamente** por lo que pueden considerarse **inagotables**. Precisamente serán estas fuentes de energía las que contribuyan cada vez en mayor proporción a satisfacer las crecientes necesidades energéticas mundiales.

Otro aspecto que cada día está adquiriendo más importancia es el **ahorro energético**. Los avances tecnológicos pueden rebajar considerablemente la cantidad de energía necesaria para proporcionar un determinado nivel de vida, mitigando al mismo tiempo los problemas derivados del consumo energético. Es lógico, por tanto, que en la actualidad se estén dedicando muchos esfuerzos a conseguir un **mejor aprovechamiento energético**.

Las energías renovables también tienen sus **inconvenientes**, entre ellos son de destacar su carácter intermitente y la imposibilidad de su utilización directa para el transporte. Los anteriores inconvenientes hacen imprescindible un sistema energético intermedio que sirva de nexo entre las energías renovables y los diferentes sectores de consumo.

Es en este último punto del apartado de problemática ambiental donde se introduce el concepto de la pila de combustible.

1.2. La alternativa de las pilas de combustible

1.2.1. ¿Qué son? Reseña histórica

Una **pila de combustible** es un dispositivo electroquímico (sin partes mecánicas móviles) que **transforma** directamente la **energía química de combustibles fósiles gaseosos** (gas natural o gases obtenidos artificialmente), o del **hidrógeno puro**, en **energía eléctrica** (y en calor), **sin** la necesidad de una **combustión** y las consiguientes pérdidas derivadas de consideraciones termodinámicas, ofreciendo una **más alta eficiencia** de conversión de energía (la Figura 1.8 muestra un esquema conceptual).

Se podría argumentar que el uso de hidrocarburos no soluciona el problema de la anunciada carestía de estos y que la emisión de gases contribuye a la problemática medioambiental mencionada.

Sin embargo, las pilas de combustible podrían considerarse como una **tecnología puente** entre el sistema actual de combustión de hidrocarburos y el uso de energías cero emisiones.

Uno de los principales beneficios que aporta su uso es la **versatilidad en la elección de combustibles** (hidrocarburos e hidrógeno o compuestos hidrogenados). Además, el producto de esta transformación de energía es únicamente agua.

Como **breve reseña histórica**, se muestra a continuación los principales hitos en la historia de su desarrollo y funcionamiento.

- 1839: Descubrimiento del concepto de las pilas de combustible (Schönbein y Grove).
- 1889: Primera utilización del término pila de combustible (Mond y Langer).
- 1905: Teoría de las pilas de combustible (Ostwald y Nernst).



- 1956: Uso de pilas de combustible en los programas espaciales Apolo y Gemini.
- 1969: Primer uso de las pilas de combustible en coches.
- Siglo XXI-Actualidad: Desarrollo a gran escala de pilas de combustible.

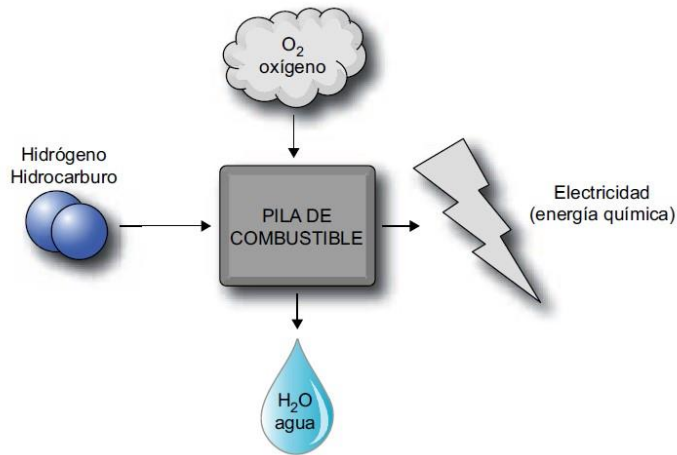


Figura 1.8: Esquema conceptual de una pila de combustible [6].

1.2.2. Fundamentos y características principales

Como se ha dicho anteriormente, una pila de combustible es un dispositivo de conversión energética basado en celdas electroquímicas que producen electricidad directamente a partir de la **oxidación** de un combustible y la **reducción** simultánea de un oxidante (reacción redox, reducción-oxidación). En las Figuras 1.9 y 1.10 se presentan los esquemas del funcionamiento macroscópico y microscópico respectivamente.

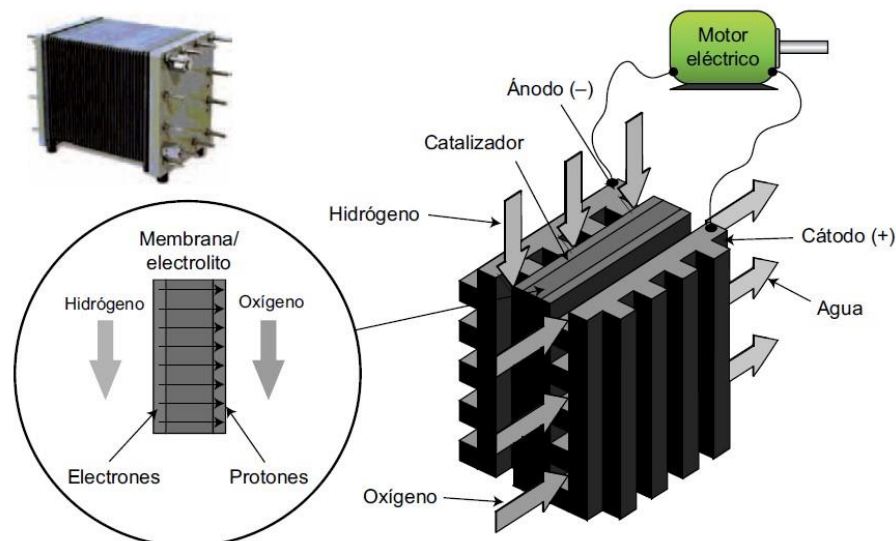


Figura 1.9: Esquema de funcionamiento macroscópico de una pila de combustible [6].

Cada pila consta de **dos electrodos, cátodo y ánodo**, separados por un **electrolito**. El flujo de electrones entre ambos electrodos produce la corriente eléctrica.

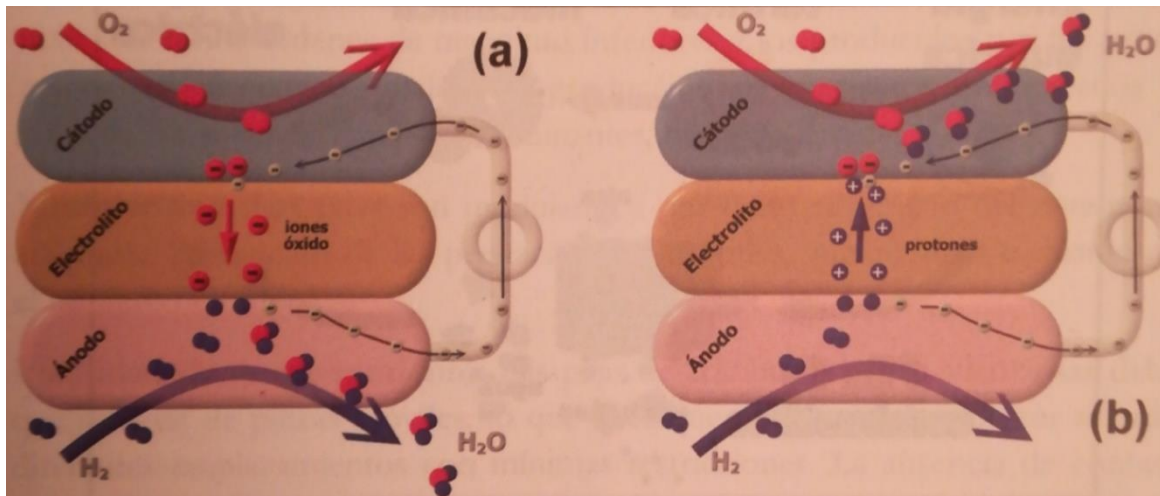


Figura 1.10: Esquema de funcionamiento microscópico de una pila de combustible [13].

El **combustible** se suministra al **ánodo**, donde ocurre la reacción de oxidación, y libera electrones al circuito externo. El hidrógeno es el combustible empleado normalmente debido a su alta reactividad electroquímica y a que se puede obtener con relativa facilidad a partir de hidrocarburos, alcoholes e incluso de la electrólisis del agua.

El **oxidante** se suministra al **cátodo**, donde llegan los electrones del circuito externo, produciéndose la reacción de reducción. El oxígeno es el más utilizado debido su sencilla obtención (del propio aire).

El **electrolito** es un **aislante electrónico** que permite el transporte de iones óxido o protones entre los dos electrodos.

La **principal ventaja** de las pilas de combustible es que convierten la energía química en eléctrica en un solo paso, mientras que un proceso convencional, la energía química del combustible se transforma primero en energía térmica, después en energía mecánica y finalmente en eléctrica. Esto permite **evitar** una serie de **pérdidas** referidas a un **proceso termodinámico**.

Otras características asociadas a las pilas de combustibles son las siguientes:

- **Alta eficiencia:** Se consiguen eficiencias de conversión directa de electricidad que oscilan entre un 40% y un 60% (con cogeneración, aprovechando el calor generado, llegaría a un 80%). En la Figura 1.11 se presenta la eficiencia en la generación de electricidad por diversos sistemas.
- **Compatibilidad medioambiental:** Algunos tipos de pilas son capaces de utilizar combustibles más habituales (hidrocarburos) con un menor impacto medioambiental. Las emisiones de contaminantes atmosféricos (CO_2 , NO_x , SO_x y otras partículas) son de varios órdenes de magnitud inferior a los producidos por los generadores eléctricos convencionales.
- **Modularidad:** El tamaño del sistema puede adaptarse en función de las prestaciones requeridas, puesto que las pilas son modulares, aumentando o disminuyendo el número de módulos para ello.
- **Emplazamiento:** Las pilas de combustibles son silenciosas a causa de la ausencia de partes mecánicas móviles, lo que permite emplazarlas en lugares muy restrictivos acústicamente.
- **Versatilidad de combustibles:** Cualquier compuesto hidrogenado es susceptible de ser oxidado en las condiciones de trabajo de la pila y puede ser utilizado como combustible.

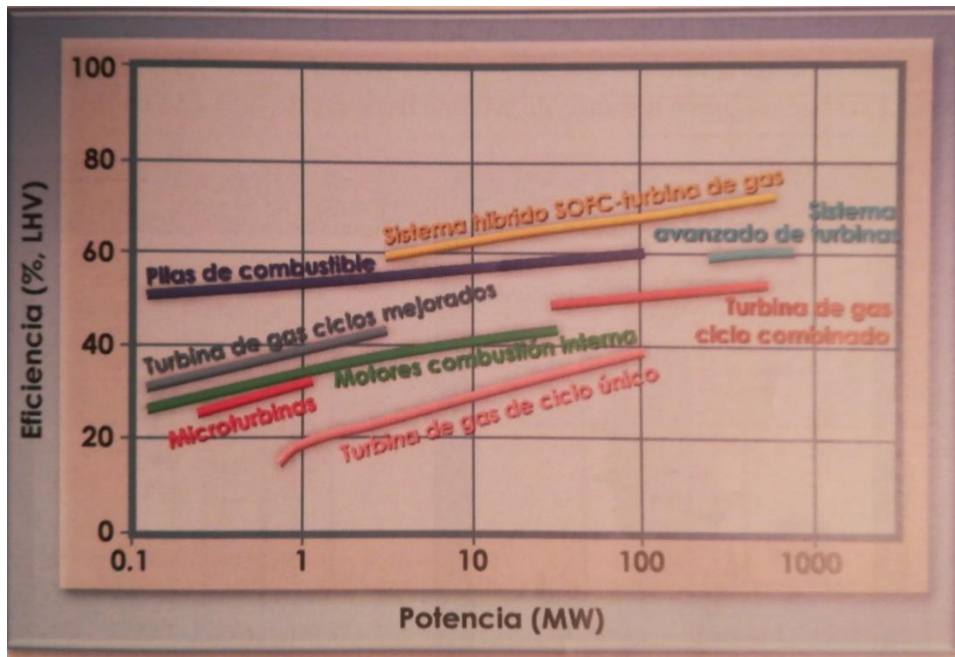


Figura 1.11: Eficiencia en la generación de electricidad por diversos sistemas [13].

2 INTRODUCCIÓN A LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

En esta sección se va a realizar una **descripción general** de los principales **tipos de pilas de combustibles** existentes, entrando más en profundidad en el tipo de pila objeto de este trabajo, la pila de combustible de óxido sólido. Se describirá los **principales componentes y configuraciones** de dicho tipo de batería. Finalmente, se introducirá el concepto de **pila simétrica**, sobre el que pivotará el objeto y alcance de este proyecto.

2.1. Tipos de pilas de combustibles

Las pilas de combustibles suelen ser clasificadas fundamentalmente a través de dos características de la pila: el **intervalo de la temperatura de trabajo** y la **naturaleza del electrolito**.

Con estas características, se obtienen hasta un total de cinco tipos principales de pilas: de **membrana polimérica** (PEMFC, Polimeric Electrolyte Membrane Fuel Cells), **alcalinas** (AFC, Alkaline Fuel Cells), de **ácido fosfórico** (PAFC, Phosphoric Acid Fuel Cells), de **carbonato fundido** (MCFC, Molten Carbonate Fuel Cells) y, la que será objeto de estudio en este trabajo, de **óxidos sólidos** (SOFC, Solid Oxide Fuel Cells).

- **Pila de combustible de membrana polimérica (PEMFC)**

El electrolito en estas pilas resulta ser una membrana de intercambio iónico que es un excelente conductor protónico (polímero perfluorado). Los electrodos suelen ser de platino transportado en carbono, que actúa como catalizador dentro de una matriz polimérica (el catalizador resulta necesario en este tipo de pilas, lo que encarece el producto). Además, la membrana tiene que estar perfectamente hidratada con agua, lo que evita problemas con la corrosión. La principal problemática asociada a estas pilas es la sensibilidad del catalizador a la presencia de CO, en la que mínimas cantidades de éste pueden desactivar el equipo. En la Figura 2.1 se presenta un esquema de dicha pila y en la Tabla 2.1 se describen las reacciones que se producen en el ánodo y en el cátodo.

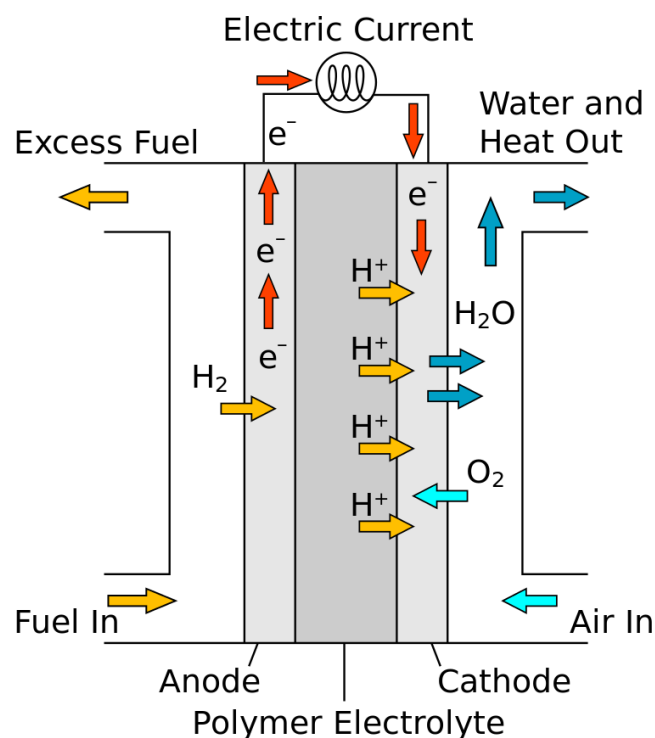


Figura 12.1: Esquema de funcionamiento de una pila PEMFC.



Tabla 2.1: Reacciones químicas en la pila PEMFC.

Reacción Ánodo	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
Reacción Cátodo	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

Las bajas temperaturas de trabajo (60-80 °C) hacen que estas pilas sean idóneas para **aplicaciones electrónicas de uso doméstico** (telefonías o computadoras, principalmente), además de ser usadas por el **sector automovilístico** (su principal desventaja en este campo resulta ser el almacenamiento de combustible).

- **Pila de combustible alcalina (AFC)**

Este tipo de pilas fueron de las más desarrolladas. Suelen emplear hidróxido de potasio como electrolito en un rango de temperaturas de entre 100 a 250 °C, con catalizadores como níquel, plata, óxidos metálicos o metales nobles. Al igual que las pilas PEMFC, el CO es perjudicial para su funcionamiento, así como el CO₂. Su elevado coste de fabricación y su viabilidad económica de funcionamiento dificulta también su aplicación a gran escala. En la Figura 2.2 se presenta un esquema de dicha pila y en la Tabla 2.2 se describen las reacciones que se producen en el ánodo y en el cátodo.

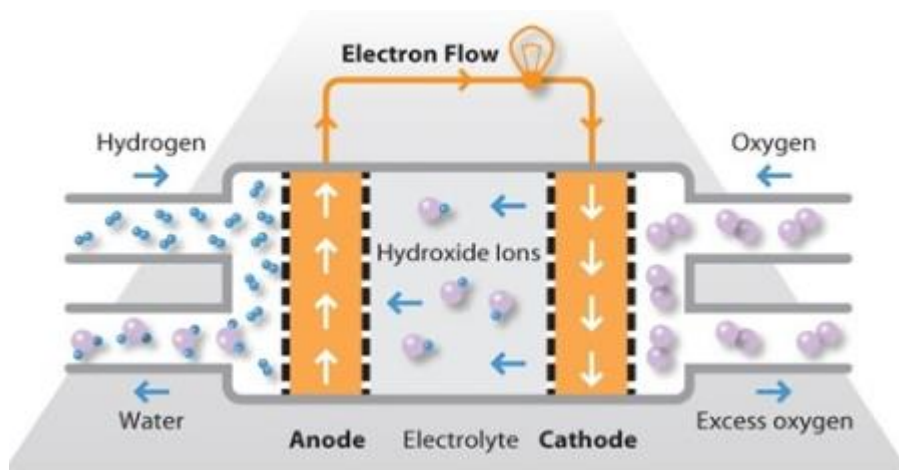


Figura 2.2: Esquema de funcionamiento de una pila AFC.

Tabla 2.2: Reacciones químicas en la pila AFC.

Reacción Ánodo	$H_2 + 2(OH)^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$
Reacción Cátodo	$1/2 O_2 + 2H_2O + 2e^- \rightarrow 2(OH)^-$

Las pilas AFC han encontrado aplicaciones en el **sector de transporte** usando cobalto como catalizador. Este tipo de pilas fueron ya usadas en los programas espaciales Apolo y Gemini para proporcionar electricidad y agua potable a las naves espaciales.

- **Pila de combustible de ácido fosfórico (PAFC)**

Las PAFC fueron las primeras pilas de combustible comerciales (Figura 2.3 y Tabla 2.3). El electrolito es ácido fosfórico concentrado, mientras que la matriz usada para fijar el ácido es de carburo de silicio y los electrodos, tanto el ánodo como el cátodo, son de carbono poroso con platino como catalizador. La alta estabilidad del ácido fosfórico favorece el trabajo en un amplio rango de temperaturas. A temperaturas bajas, sin embargo, el ácido fosfórico es un pobre conductor iónico, además posee el problema ya mencionado del CO. También hay que tener en cuenta la naturaleza corrosiva del electrolito limita la elección de materiales. Otro aspecto negativo es la voluminosidad y el precio por unidad de energía producida en comparación con otro tipo de pilas.

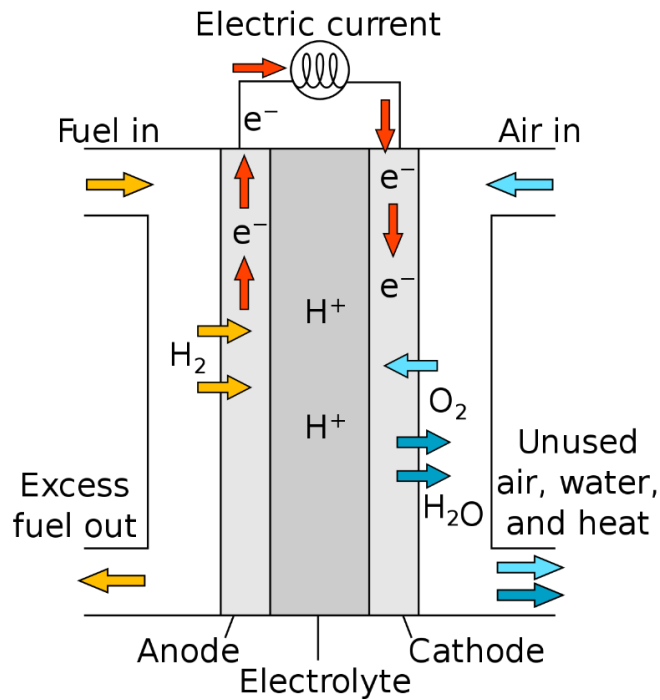


Figura 2.3: Esquema de funcionamiento de una pila PAFC.

Tabla 2.3: Reacciones químicas en la pila PAFC.

Reacción Ánodo	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$
Reacción Cátodo	$1/2 O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$

Aunque se utilizan sobre todo para la **generación de corriente estacionaria**, también podrían ser acopladas a **autobuses urbanos**.

- **Pila de combustible de carbonato fundido (MCFC)**

Son pilas de alta temperatura que utilizan un electrolito compuesto por una combinación de carbonatos alcalinos que son fijados por una matriz cerámica. Los electrodos son níquel (ánodo) y óxido de níquel (cátodo) y no requiere platino como catalizador, abaratando la fabricación. La principal limitación de estas pilas es la necesidad de dos flujos (CO y O₂ en el cátodo) y la formación de H₂O en el ánodo que puede diluir el combustible (Figura 2.4 y Tabla 2.4). Además, la combinación de altas temperaturas y el carácter corrosivo del electrolito afectan de manera muy negativa a la durabilidad.

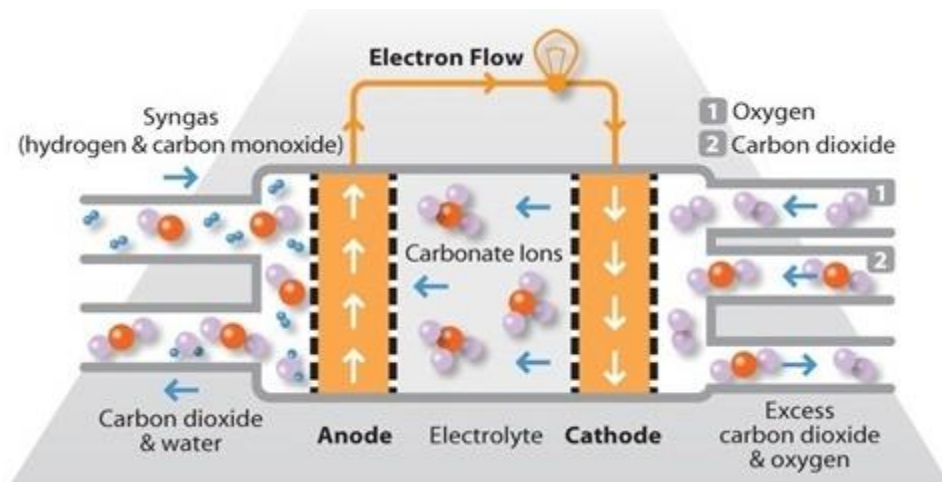


Figura 2.4: Esquema de funcionamiento de una pila MCFC.



Tabla 2.4: Reacciones químicas en la pila MCFC.

Reacción Ánodo	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$ $CO + CO_3^{2-} \rightarrow 2CO_2 + 2e^-$
Reacción Cátodo	$1/2 O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$

Las pilas MCFC encuentran aplicación en plantas de **generación de electricidad**, como las probadas con éxito en Italia o Japón, con una operatividad demostrada de más de 25 000 horas.

- **Pila de combustible de óxidos sólidos (SOFC)**

Las pilas SOFC se basan en la capacidad que presentan ciertos óxidos en permitir el transporte de iones óxidos a temperaturas moderadamente altas (entre 600 y **1000 °C**). Además, no necesitan combustibles de alta pureza debido a las temperaturas de operación. Son los más resistentes a impurezas de sulfuro, sin que afecten al rendimiento (Figura 2.5 y Tabla 2.5). Por otra parte se obtiene como residuo CO₂ que no es perjudicial, pudiéndose utilizar como combustible. Sin embargo, las altas temperaturas de operación afectan negativamente a la durabilidad de estos dispositivos y limita la elección de materiales, encareciendo el coste.

La composición de estas pilas se tratará en mayor profundidad y alcance en los siguientes apartados.

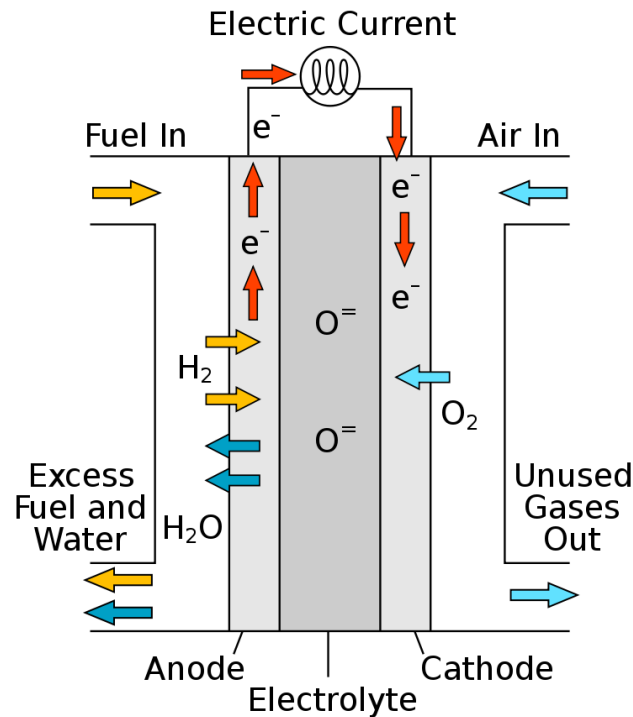


Figura 2.5: Esquema de funcionamiento de una pila SOFC.

Tabla 2.5: Reacciones químicas en la pila SOFC.

Reacción Ánodo	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$ $CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 + 2e^-$ $CH_4 + 4O^{2-} \rightarrow 2H_2O + CO_2 + 8e^-$
Reacción Cátodo	$1/2 O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$

Las pilas SOFC tienen su principal aplicación en la **generación de electricidad en plantas de varios cientos de kW**.



A modo de resumen de los principales tipos de pilas aquí expuestos, se presenta la Tabla 2.6 que recoge las características principales de las mismas y la Figura 2.6 que muestra la situación de desarrollo y sus capacidades.

Tabla 2.6: Tabla comparativa de características entre pilas [13].

TABLA COMPARATIVA	AFC	PEMFC	PAFC	MCFC	SOFC
Electrolito	KOH	Polímero	Ácido fosfórico	Carbonato	Óxido Sólido
Combustible	H ₂	H ₂ , CO, CH ₃ OH	H ₂ /CO	H ₂ /CO	H ₂ /CO
T (°C)	80-200	80-120	180-210	600-700	800-1000
Eficiencia (%)	50	40-50	40-80	60-80	5-85
Aplicaciones	Espacio y militar	Transporte y Generación	Transporte y Generación	Generación	Generación
Ventajas	Reacción catódica más rápida (alto rendimiento)	Baja T y corrosión. Rápido start-up	Uso de H ₂ no puro. Alta eficiencia (cogeneración)	Alta eficiencia. Flexibilidad de en los combustibles	Alta eficiencia. Flexibilidad de en los combustibles
Inconvenientes	Reactivos caros. Gases sin CO ₂	Alta pureza en el combustible. Hidratación.	Electrolito corrosivo. Voluminoso	Dos flujos de gases. Alta T	Alta T. Lento start-up

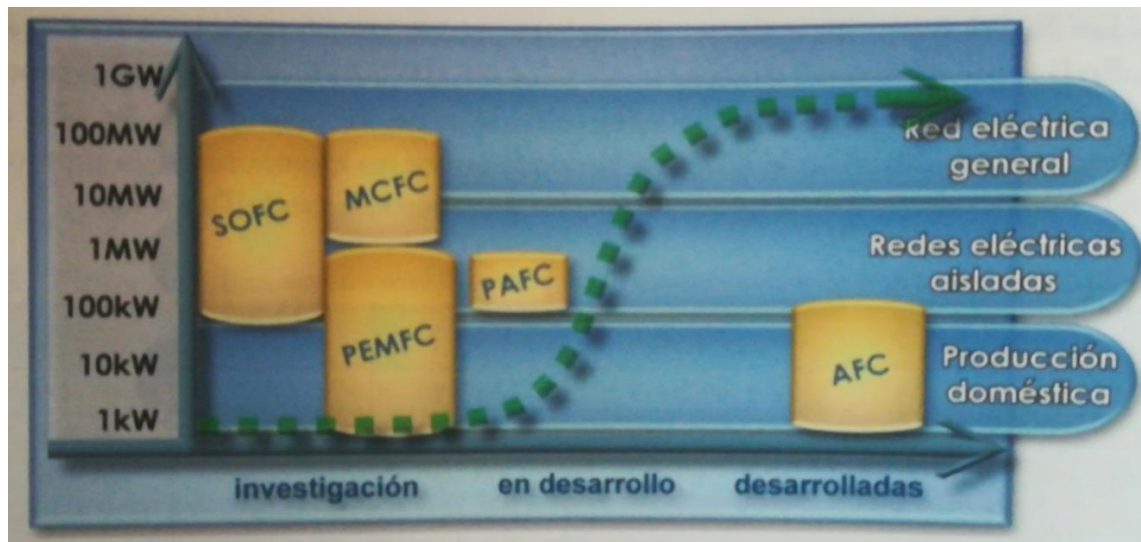


Figura 2.6: Situación de desarrollo y capacidades de los distintos tipos de pilas [13].

2.2. Pilas de combustible SOFC

2.2.1. Características y configuraciones macroscópicas

En el aspecto macroscópico de una pila de combustible SOFC, las altas temperaturas de funcionamiento obligan a los distintos componentes de esta a que tengan que cumplir una serie de **requisitos** para poder ser utilizados. Los comunes a todos ellos (los particulares se verán en la parte microscópica) son los siguientes:



- **Compatibilidad química:** Los componentes **no deben reaccionar entre sí** (inertes entre ellos) en las condiciones de fabricación y trabajo, para evitar la formación de fases secundarias que provoquen una caída en el rendimiento de la pila.
- **Estabilidad estructural:** La **microestructura no debe evolucionar** con el tiempo a la temperatura de trabajo, ya que de lo contrario se produciría una variación de la respuesta de la pila durante su funcionamiento.
- Los distintos componentes deben presentar unos **coeficientes de expansión térmica semejantes** para minimizar el riesgo de roturas o delaminación por fatiga mecánica.
- Es recomendable que los componentes usados sean **baratos** y que su **procesado** sea **sencillo** de cara a su producción a gran escala.

Por otra parte, en el diseño de una pila SOFC, es importante que la **distribución del combustible** y el **oxidante** sea **homogénea** en toda la pila, junto con una **distribución térmica**, para evitar que se originen tensiones térmicas. También debe contemplarse la **alta densidad de corriente** que debe circular por la pila y que las **pérdidas óhmicas** entre los componentes sean las **menores** posibles.

Las **configuraciones** existentes se basan en características como la forma de la celda, la geometría de los canales de flujo de los gases y la relación tamaño-espesor de los componentes. Estas son:

- **Configuración planar**

Los electrolitos y electrodos son **láminas** que se disponen unas sobre otras conectadas en serie (Figura 2.7). La ventaja de este diseño es que el espesor del electrolito puede ser reducido hasta el orden de la micra con diferentes técnicas (*tape-casting*, *pulser laser deposition* o *chemical vapor deposition*), disminuyendo las pérdidas óhmicas. El principal inconveniente de este diseño es que requiere de un material de sellado entre láminas, que suelen tender a reaccionar con los componentes a alta temperatura, provocando una disminución del rendimiento.

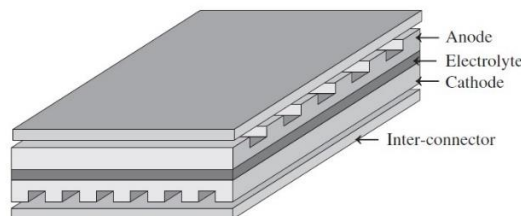


Figura 2.7: SOFC de configuración planar [11].

- **Configuración tubular**

En el diseño tubular, el **cátodo** hace de **tubo soporte** y el **electrolito** denso **cubre al cátodo**, excepto en la franja que queda cubierta con el material interconector (Figura 2.8). El **ánodo** poroso **cubre** la superficie del **electrolito**. Para formar un apilamiento las celdas individuales se conectan entre sí con colectores de corriente.

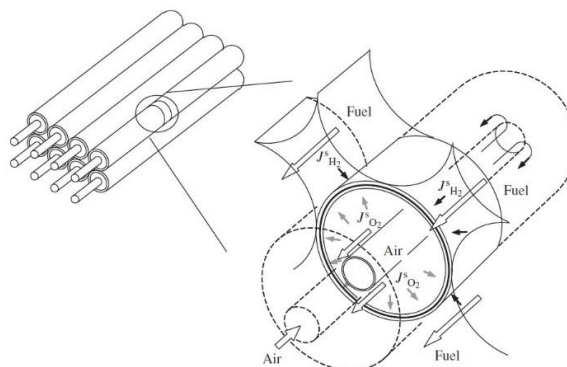


Figura 2.8: SOFC de configuración tubular [11].



2.2.2. Composición microscópica

En esta sección se va a analizar el papel y las características de cada uno de los integrantes de la pila de combustible SOFC: el **electrolito**, el **ánodo**, el **cátodo** y el **interconector**.

Los componentes de la pila que vamos a desarrollar en este trabajo presentan una estructura tipo perovskita, por lo que antes de pasar a describir las características de cada uno de ellos, describiremos brevemente dicho tipo estructural

Estructura Perovskita

La **perovskita** es un mineral escaso en la corteza terrestre de fórmula CaTiO_3 que **crystaliza en forma ortorrómbica**. Fue descubierta en los montes Urales en Rusia por el mineralogista y químico alemán Gustav Rose en 1839 y fueron denominadas de esta manera en honor al dignatario, mineralogista y oficial militar ruso **Lev Alexeievitch Perovsky**. Perovskita también es el nombre de un grupo de cristales que presentan el mismo tipo estructural. La mayoría son **óxidos ABO_3** , donde la **posición A** puede estar ocupada, haciendo referencia a la tabla periódica, por **átomos de los grupos 1 y 2 o por tierras raras** y la **posición B** por **átomos de los metales de los grupos del 3 al 15**. Debido al gran número de átomos que pueden formar la estructura perovskita esto implica que hay numerosos compuestos que pueden cristalizar en este tipo estructural. Hay que destacar que actualmente se está investigando en un tipo de compuestos con estructura tipo perovskita que no son óxidos, son **compuestos híbridos** (inorgánico-orgánico) que tienen aplicaciones en el campo de la optoelectrónica, la posición A está ocupada por haluros, la posición B está ocupada por Pb y la posición del oxígeno está ocupada por moléculas orgánicas tipo DMA (dimetil amonio), Sin embargo, estas estructuras, debido a su componente orgánico, **no son muy estables**.

La estructura ideal tipo perovskita ABO_3 se puede describir como **un empaquetamiento cúbico compacto de átomos AO_3** donde los **átomos B** están ocupando $\frac{1}{4}$ de los **huecos octaédricos**. También se puede describir como una **red tridimensional de octaedros BO_6** que comparten vértices y el **cati3n A** está situado en el **centro del espacio cubo-octaédrico** (Figura 2.9). Dependiendo de los tamaños relativos de los iones que forman la estructura tipo perovskita, la simetría de dichas estructuras puede variar desde **cúbica**, que sería la de mayor simetría, a **triclínica**, que sería la de menor simetría.

La perovskita es una estructura **muy versátil**, los compuestos que poseen dicha estructura tienen cabida en **multitud de campos de aplicación** (Figura 2.9). Esta estructura es **muy estable** y como ya se ha mencionado en un párrafo anterior, permite la posibilidad de que una **gran variedad de cationes** pueda ser acomodado en ellas sin una importante deformación de la estructura.

Los óxidos tipo perovskitas exhiben una gran variedad de propiedades. Algunas de estas propiedades son la ferroelectricidad (BaTiO_3) o superconductividad ($\text{Ba}_2\text{YCu}_3\text{O}_7$). Además de estas propiedades, algunos óxidos tipo perovskitas presentan buena conductividad eléctrica, cercana a la de los metales, y conductividad iónica, pudiendo estar presente al mismo tiempo ambas. Añadir por último que varios óxidos tipo perovskita presentan un buen comportamiento como catalizador de ciertas reacciones, en particular de reacciones de oxidación.

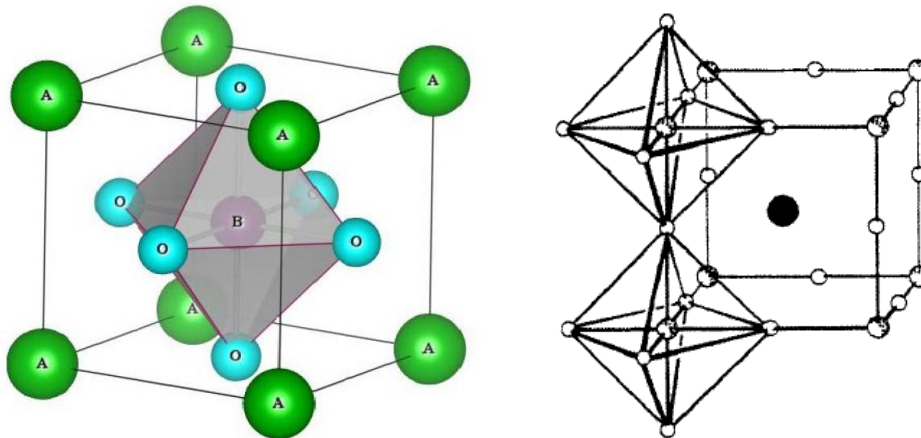


Figura 2.9: Representación de la estructura ideal tipo perovskita ABO₃, puede describirse con el origen de la celda ocupado por un átomo A (izquierda) o B (derecha) [25] [30].

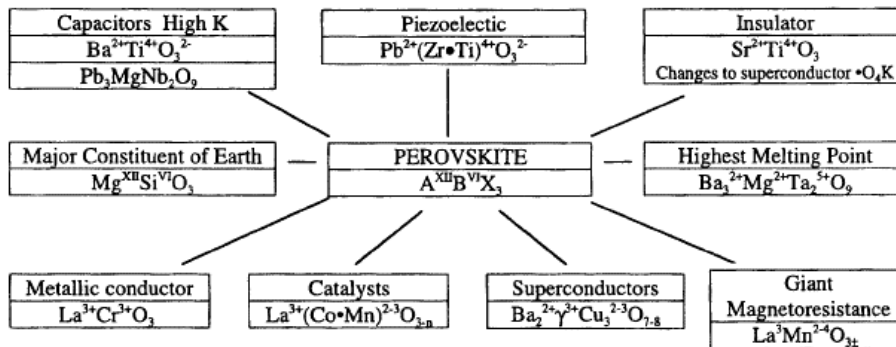


Figura 2.10: Multifuncionalidad de la perovskita [30].

Basándose en estas últimas propiedades, la estructura tipo perovskita de algunos óxidos resulta interesante utilizarla como componentes en pilas SOFC, tanto para el electrolito como para los electrodos. Aún más, el concepto de una pila SOFC basada en componentes todos ellos con estructura perovskita resultaría enormemente atractivo.

2.2.2.1. Electrolito

Para el funcionamiento de las pilas de combustible SOFC es esencial la existencia de un electrolito sólido que permita la **difusión de iones óxido** (conductor iónico) desde el cátodo al ánodo (o bien de protones, cuando hablemos de un conductor protónico), separando las reacciones de oxidación y reducción.

Por tanto, un elemento podría ser a priori cualquier conductor iónico o protónico, que sea aislante electrónico para evitar pérdidas por el paso de los electrones a través del electrolito (ratio de transferencia próximo a 1).

Sin embargo, las especiales condiciones de trabajo de las pilas SOFC hacen que exista una serie de requisitos adicionales.

- **Conductividad:** Es necesario que el electrolito presente una **elevada conductividad iónica** con el fin de minimizar caídas óhmicas, y que ésta sea estable con el tiempo y no sufra efectos de envejecimiento. Por otra parte, el electrolito debe presentar una **conductividad electrónica despreciable** para prevenir pérdidas de voltaje. A modo de ejemplo se representa la variación de la conductividad con la temperatura de algunos electrolitos (Figura 2.11).

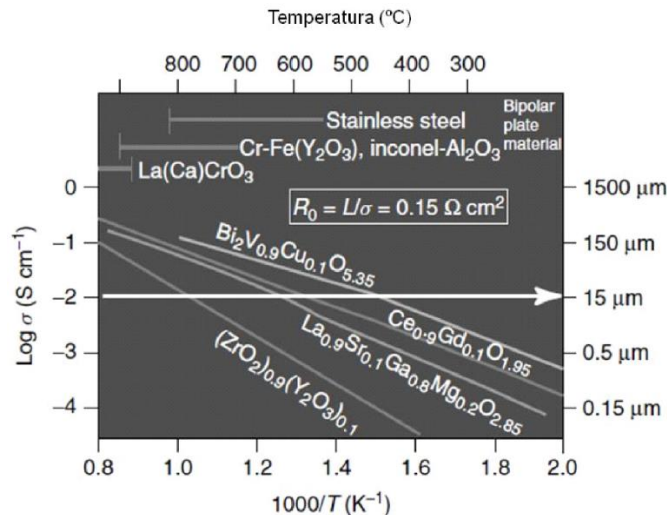


Figura 2.11: Conductividad iónica vs Temperatura de algunos electrolitos [2].

- **Sinterabilidad:** Otra función fundamental del electrolito es la de actuar como **separador físico** de los compartimentos del cátodo y del ánodo, evitando el contacto entre los distintos gases. Para ello, el electrolito debe presentar una densidad relativa próxima al 100% con respecto a la densidad teórica, obtenida de la estructura cristalina, teniendo en cuenta los parámetros de red de la celda unidad y su masa molecular.
- **Estabilidad:** El electrolito está en contacto simultáneo con la atmósfera oxidante del cátodo y reductora del ánodo y debe ser, por tanto, **estable en ambas atmósferas**. La compatibilidad química con el resto de los componentes de la pila se mencionó dentro de las características comunes de los elementos.

Los óxidos de electrolitos pueden ser rentables si se usan materiales cerámicos convencionales y económicos, además el espesor debe ser menor de 15 mm.

A continuación, se presentan los conductores iónicos más importantes (**YSZ**, **ScSZ**, **CGO** y **LSGM**), desarrollándose en mayor profundidad el material del electrolito que constituirá la pila SOFC de este proyecto, el LSGM con estructura perovskita.

- **Óxido de zirconio o zircona (YSZ y ScSZ)**

Desde un punto de vista histórico, los materiales con estructura tipo fluorita, especialmente los derivados del ZrO_2 , han sido los más estudiados debido a su mayor estabilidad tanto física como químicamente en las condiciones de operación de las SOFC, así como su resistencia mecánica y fácil fabricación.

La composición más utilizada debido a su mayor estabilidad, tanto mecánica como química, es la **zircona dopada** con un 8% de Itria (Y^{+3}) denominada YSZ ($Zr_{0.92}Y_{0.08}O_{1.96}$). Una representación de su estructura cristalina se muestra en la Figura 2.12. Sin embargo, su conductividad conlleva que este material tenga que operar a muy alta temperatura (0.1 S/cm a 1000°C), superior a al menos 700°C de acuerdo a estudios publicados. Además, la confiabilidad disminuye cuando el electrolito se hace extremadamente delgado. Una manera de mejorar la estabilidad de los electrolitos basados en zircona es mediante la **introducción de óxido de aluminio (alúmina)**.

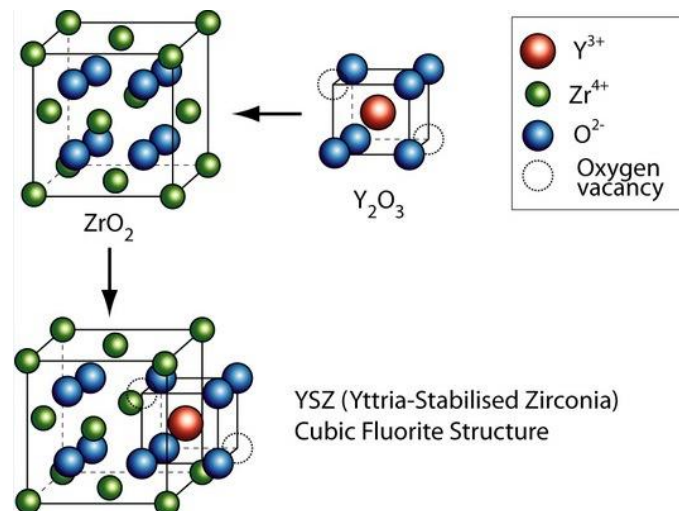


Figura 2.12: Representación de la estructura cristalina de la YSZ

Otro electrolito de zircona bastante prometedor es el ScSZ (en este caso el dopaje se hace con óxido de escandio), debido a su estabilidad mecánica y una conductividad iónica mucho más alta que con YSZ. Sin embargo, el ScSZ presenta problemas asociados a la transición de fase, el envejecimiento, y su costo. Cabe resaltar que, la adición de 1% Bi_2O_3 ayuda a estabilizar el compuesto ScSZ y disminuye la temperatura de sinterización. Sin embargo, sigue presentándose al ScSZ como un elemento costoso (debido al elevado coste del escandio) y además la conductividad se reduce con el tiempo (el problema de envejecimiento ya mencionado).

- **Óxido de cerio (CGO)**

Para aplicaciones a baja temperatura, se están investigando otros materiales también con estructura tipo fluorita. Se trata de los **derivados del óxido de cerio** que presentan una mayor conductividad iónica que la YSZ en la región de temperaturas intermedias, además de una menor energía de activación.

La introducción de dopantes es necesaria, al igual que con el caso del ZrO_2 , para crear vacante de oxígeno y facilitar la movilidad de iones óxido. El átomo de cerio permite la introducción de cationes tales como el de gadolinio (Gd^{3+}), dando lugar a fases que presentan valores de conductividad iónica superior a la zircona dopada a temperaturas intermedias (500 °C).

Entre los inconvenientes, hay que mencionar que estos elementos se convierten en inestables (reducción del catión de cerio de Ce^{4+} a Ce^{3+}) a bajas presiones parciales de oxígeno, así como por encima de los 700 °C debido a un incremento de la conductividad eléctrica causando un cortocircuito. Un segundo problema asociado a dicha reducción es la expansión de la red que produciría problemas mecánicos. Una opción para evitar la reducción de estos materiales consiste en cubrir el material con una delgada capa de YSZ en el lado del ánodo. Sin embargo, el rendimiento de estas celdas multicapas es más bajo, pudiendo por otra parte aparecer microgrietas por las diferencias de los coeficientes de expansión térmica.

- **Perovskita (LSGM)**

Los mejores resultados obtenidos con materiales tipo perovskita para ser usados como electrolito se encontraron en el **galato de lantano** ($LaGaO_3$) **dopado**, es decir, sustituyendo parte de los átomos tipo A o B, de forma que se generen vacantes de oxígeno en la estructura (Figura 2.13). Este material presenta una transición de fase semejante a la experimentada por la zircona, aunque la fase de alta conductividad puede ser estabilizada con la introducción de nuevos cationes. Dado que la mínima distorsión de la red produce la mayor movilidad para iones óxido, la introducción de Sr conduce a una mayor conductividad en comparación con sus alternativas Ca y Ba, al modificar en menor medida la red. Es más, la mejor composición se encuentra introduciendo simultáneamente Sr y Mg en las posiciones A y B de la perovskita, respectivamente, se sustituye un catión La^{3+} por uno Sr^{2+} y uno Ga^{3+} por uno Mg^{2+} .



La disposición de esta estructura queda denotada por sus iniciales LSGM (Lantano, Estroncio, Galio y Magnesio).

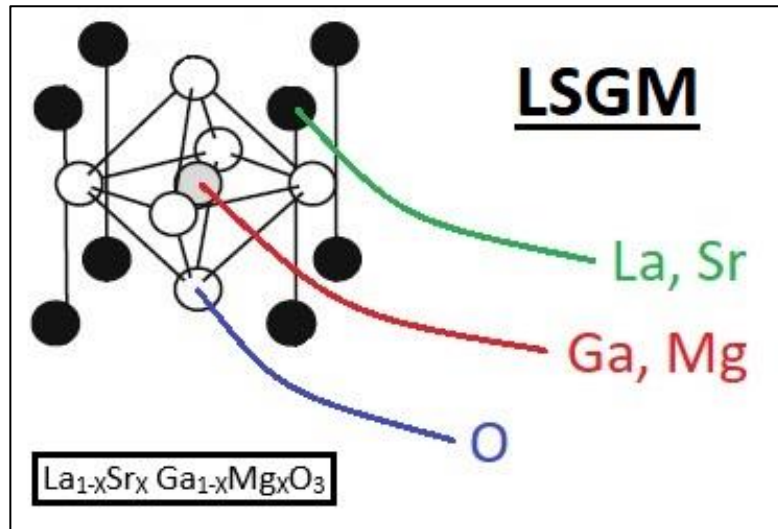


Figura 2.13: Perovskita LSGM

Para concluir este apartado, se muestra en la Tabla 2.7 una **comparativa** de las distintas alternativas presentadas para la composición del electrolito.

Tabla 2.7: Comparativa entre electrolitos más usados [13].

YSZ	<ul style="list-style-type: none"> • Excelente estabilidad en condiciones reductoras y oxidantes. • Excelente estabilidad mecánica (especialmente el 3YSZ). • 40.000 h de uso demostrado. • Materiales de partida de alta calidad. • Baja conductividad iónica (especialmente el 3YSZ). • Incompatible con algunos materiales de cátodo.
ScSZ	<ul style="list-style-type: none"> • Alta conductividad iónica $>0,3 \text{ S cm}^{-1}$ a 1000°C. • Excelente estabilidad en condiciones reductoras y oxidantes. • Alto precio del Sc y escasa disponibilidad. • Envejecimiento prematuro operando a alta temperatura.
CGO	<ul style="list-style-type: none"> • Alta conductividad iónica en el rango de temperaturas intermedias ($0,05 \text{ S cm}^{-1}$ a 700°C). • Buena compatibilidad química con la mayoría de electrodos. • Conductividad mixta (iónica/electrónica) en condiciones reductoras, por encima de 600°C (bajos OCV). • Baja estabilidad mecánica debida a la reducción Ce^{4+} a Ce^{3+}.
LSGM	<ul style="list-style-type: none"> • Alta conductividad iónica y amplio dominio electrolítico por debajo de 800°C. • Buena compatibilidad con materiales de cátodo. • Evaporación de Ga_2O_3 en condiciones reductoras y alta temperatura. • Incompatible con NiO. • Tendencia a la formación de fases secundarias que se segregan en los bordes de grano.

2.2.2.2. Ánodo

El ánodo debe ser **conductor electrónico** para que se produzca el transporte de los **electrones** a través de un circuito externo, **desde el ánodo hacia el cátodo**. Debe ser **estable** en los **ambientes reductores** del combustible, y además, debe ser **poroso** para permitir el paso del gas reactivo hasta la **triple frontera de fase** (*Triple Phase Boundary, TPB*), donde ocurre la reacción electrocatalítica. Al estar



en contacto físico con el **electrolito**, debe ser **compatible**, desde el punto de vista químico, térmico y mecánico; además en la interfase la resistencia eléctrica debe ser muy baja para facilitar el transporte electrónico. Otros requerimientos de carácter general fueron mencionados en el apartado macroscópico.

Una descripción más detallada de los requerimientos particulares del ánodo se muestra a continuación.

- **Conductividad:** El ánodo debe poseer suficiente **conductividad electrónica** en condiciones reductoras, en el rango de temperaturas de funcionamiento, para minimizar las pérdidas óhmicas. Por otra parte, si el material del ánodo es un conductor mixto (conduce tanto electrones como iones), se consigue extender la TPB más allá de la interfase entre el electrodo y el electrolito, lo que se traduce en una mayor superficie activa, lo que a su vez se traduce en mejores prestaciones (mayor densidad energética).
- **Porosidad:** Se trata de un parámetro crítico que define la eficiencia o rendimiento de una pila. En una pila SOFC, los electrodos deben ser **porosos** para **permitir el transporte** gaseoso de las **moléculas de combustible u oxidante** a los lugares de reacción. Cabe mencionar que un diseño adecuado de la microestructura puede llegar a ser tan importante como unas buenas propiedades intrínsecas del material, con factores como el método y la temperatura de preparación que juegan un papel clave en este sentido.
- **Tolerancia al carbón:** El empleo de hidrocarburos como combustible implica que uno de los productos intermedios durante la oxidación electroquímica pueda ser el carbono. Un crecimiento descontrolado de los **depósitos de carbono** originados puede derivar en el **bloqueo de las zonas activas** y, en el peor de los casos, a una fractura en el ánodo, lo que significaría la rotura de la pila.
- **Actividad catalítica:** Los materiales del ánodo deben de presentar cierta **actividad catalítica** para la oxidación electroquímica del combustible, lo que supondría una mayor **eficiencia** en el funcionamiento de la pila.
- **Resistencia al envenenamiento:** Los combustibles que se suelen emplear en la pila suelen presentar una cierta cantidad de **impurezas**. Estos compuestos pueden llegar a inhibir en cierta medida la actividad catalítica del ánodo. Por tanto, el material del ánodo debe **operar en presencia de estos elementos** sin que baje sus prestaciones.

Así pues, la elección y búsqueda de un material que actúe como ánodo se convierte en un factor crítico a la hora de producir pilas SOFC eficientes debido a los requisitos tan exigentes para este componente.

La lista de materiales que cumplen con todos estos requisitos no es muy amplia. Los materiales más usados y que se describirán en las siguientes líneas son los **materiales con base níquel**, los **materiales con base de lantano** y los **materiales con estructura tipo perovskita**.

- **Materiales con base níquel (cermet Ni-YSZ)**

El material más usado en SOFC para el ánodo es el **níquel metálico dispersado en una matriz de YSZ**, lo que forma un material compuesto o composite cerámico-metal o cermet (Figura 2.14). Esto se debe a que presentan tanto una alta conductividad electrónica (debida al Ni) como a una alta conductividad iónica (debida a la YSZ), así como una excelente capacidad catalítica y una inmejorable compatibilidad con el electrolito tipo YSZ, uno de los más habituales. La matriz YSZ además le proporciona la característica porosa demandada en los requisitos previos.

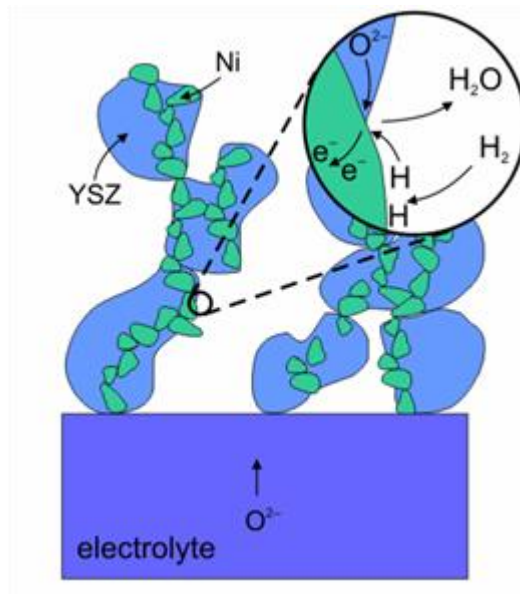


Figura 2.14: Cermet Ni-YSZ.

A pesar de su popularidad, los ánodos de níquel se caracterizan por una serie de problemas. Por ejemplo, muestran baja compatibilidad con ciertos electrolitos y algunos combustibles. De hecho, se ha demostrado que los ánodos de níquel exhiben posibles reacciones desfavorables con electrolitos de lantano. En el caso del material LSGM, se han utilizado capas protectoras de materiales como CeO_2 . Además, los ánodos de níquel son difíciles de utilizar con metano y algunos otros hidrocarburos como combustible debido a la formación de fibras de carbono por encima de los $700\text{ }^\circ\text{C}$. A estos inconvenientes, hay que añadir que el Ni se genera a partir de NiO , que es cancerígeno y cuyo uso debería, al menos limitarse, o, por el contrario, eliminarse por completo.

Bajo estos inconvenientes, en los últimos años se ha realizado un enorme esfuerzo en la búsqueda de alternativas al Ni-YSZ, evitando redundar en estos inconvenientes, pero manteniendo en la manera de la posible sus ventajas.

- **Material con base lantano y estructura perovskita (cromitas y titanatos)**

Las **cromitas de lantano** LaCrO_3 han sido ampliamente usadas como materiales interconectores de las pilas SOFC debido a su estabilidad en condiciones oxidantes y reductoras, una elevada conductividad electrónica en condiciones oxidantes, moderada en condiciones reductoras y una baja tendencia a la formación de depósitos de carbono. Todas estas propiedades hacen que dicho material pueda ser considerado como ánodo.

El principal problema consiste en la falta de actividad catalítica hacia la oxidación del metano, aunque esto puede solventarse con la introducción de dopantes adecuados.

Algunos investigadores sugieren que el material $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ es una alternativa con buena estabilidad, así como el cermet $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ (con $\text{M} = \text{Mn}, \text{Fe}, \text{Co}$ o Ni) como una opción para mejorar las propiedades catalíticas. Además, el cermet LST ($\text{La}_{0.3}\text{Sr}_{0.7}\text{TiO}_3$) ha mostrado buenas propiedades eléctricas y electrocatalíticas cuando se sinteriza con hidrógeno a 1650°C , y posee expansión térmica similar a la YSZ. Este material es más resistente a la degradación estructural debida al ciclo térmico en comparación con el ánodo Ni-YSZ.

Otro material interesante por su capacidad de inhibir la formación de carbono es el ánodo LAC ($\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CrO}_3$ con $\text{A} = \text{Sr}, \text{Mg}$ o Ca), pero disminuye la actividad electrocatalítica en atmósfera de metano puro.

Recientemente, muchos nuevos compuestos con estructura tipo perovskita se han desarrollado como materiales anódicos en pilas SOFC. Investigaciones recientes han concluido que la perovskita $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ con deficiencia estequiométrica de oxígeno presenta un rendimiento electroquímico comparable al cermet Ni-YSZ y buena actividad catalítica para la electro-oxidación del



metano a altas temperaturas. Sin embargo, dicho ánodo presenta baja conductividad electrónica en atmósferas reductoras y no es estable con impurezas de azufre en el combustible.

Por otra parte, el **titanato de estroncio** (SrTiO_3) ha sido estudiado ampliamente en relación a la estabilidad y conductividad. Cuando se dopa con La y Fe, se ha encontrado que las propiedades físicas y de conducción son influenciadas en gran medida por su composición. Las composiciones que contienen La muestran alta estabilidad al reaccionar con YSZ, así como un coeficiente de expansión térmica muy similar tanto al del YSZ como al del LSGM. Las perovskitas como las cromitas de lantano y titanatos sustituidos con iones de tierras alcalinas presentan interesantes propiedades electroquímicas. La ocupación del sitio B ofrece la posibilidad de modificación de la celda variando los radios entre donante y receptor del dopaje.

2.2.2.3. Cátodo

El cátodo de una pila de combustible tiene como función principal la **reducción electroquímica del oxígeno para generar iones óxido**. Este proceso de reducción consta de varias etapas que ocurren en el seno del material y en su superficie (Figura 2.15).

- 1) **Difusión del oxígeno gaseoso** hasta el cátodo.
- 2) **Adsorción y disociación del oxígeno** en la superficie del electrodo o del electrolito.
- 3) **Difusión del oxígeno adsorbido hacia la TPB o la interfase cátodo-electrolito.**
- 4) **Difusión de los iones óxido hacia el electrolito.**
- 5) **Difusión de los huecos electrónicos.**
- 6) **Transferencia de carga** a través de la interfase cátodo-electrolito.

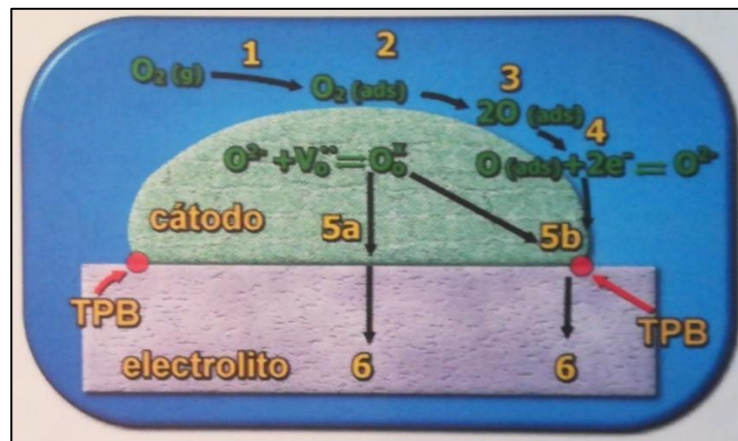


Figura 2.15: Proceso de reducción en el cátodo [13].

Para que un material funcione de manera eficiente como cátodo en una pila SOFC es necesario que presente un **alto grado de porosidad** que permita el paso del oxígeno hasta el interior de este y los centros activos donde se origina la reacción de reducción. También es necesaria una elevada conductividad eléctrica e iónica para reducir pérdidas y favorecer la difusión de los iones óxido hacia la interfase cátodo-electrolito.

La eficiencia del cátodo depende directamente de la temperatura (menos que el electrolito), del tamaño de grano, de la microestructura, así como del proceso de deposición. Por otra parte, la actividad catalítica suele disminuir con la temperatura y su mejor o peor funcionamiento dependerá de la facilidad que presente el material para disociar la molécula de oxígeno.

Por tanto, los **requisitos específicos** que el material del cátodo ha de cumplir son los que se enumeran a continuación.



- **Conductividad:** Los materiales candidatos deben presentar una **elevada conductividad electrónica** para facilitar la llegada de electrones a los sitios de reacción donde se reduce el oxígeno. Es deseable que también posea **cierta conductividad iónica** para permitir el flujo de iones óxido y aumentar la superficie activa. Esto trae como conclusión que los conductores mixtos (electrónicos e iónicos) proporcionan los mejores resultados.
- **Porosidad:** El cátodo debe ser poroso (dentro de un rango específico) con el fin de **permitir** la llegada del **flujo del oxidante** a los sitios activos.
- **Actividad catalítica:** Los materiales candidatos deben poseer **cierta capacidad catalítica** para promover la reducción del oxígeno molecular y generar iones óxido.

Las altas temperaturas de trabajo de las pilas SOFC (600 °C a 1000 °C) hacen que los candidatos sean principalmente óxidos conductores electrónicos o mixtos. Los **metales nobles** como el platino o el paladio, aunque con propiedades adecuadas, tienen un **coste demasiado elevado** para aplicaciones prácticas. Por tanto, se recurre a **óxidos mixtos con estructura perovskita**, aunque sólo algunos de ellos cumplen con los requisitos de compatibilidad con el electrolito.

- **Manganita de lantano con estructura perovskita (LaMnO₃)**

La **manganita de lantano** dopada ha sido utilizada fundamentalmente por tres razones: alta conductividad eléctrica en condiciones oxidantes, compatibilidad con la YSZ y semejanza en los coeficientes de expansión térmica con respecto a los otros componentes de la celda. Sin embargo, sus propiedades catalíticas son inadecuadas a temperaturas inferiores a 800 °C, lo que limita su aplicación por debajo de dicha temperatura.

En la actualidad, es el material más empleado en la construcción de cátodos, siendo dopadas con estroncio, generalmente con la composición La_{1-x}Sr_xMnO₃ (LSM).

Se ha observado una disminución en la conductividad eléctrica si las concentraciones de estroncio son demasiado bajas. Además, el LSM suele mezclarse con YSZ para aumentar la triple frontera de fase y los sitios de reacción, y así reducir significativamente la polarización del electrodo. El LSM también se ha mezclado con platino para incrementar los porcentajes de reducción de oxígeno.

Sin embargo, existen algunos inconvenientes. A alta temperatura (superior a 1300 °C), el LSM tiende a reaccionar con el electrolito YSZ, dando lugar a la formación de fases aislantes, que producen una caída del rendimiento. Este efecto se puede minimizar usando cátodos deficientes en lantano o mediante el empleo de láminas protectoras entre ambos componentes, que actúan previniendo estas reacciones.

- **Cobaltita de lantano con estructura perovskita (LaCoO₃)**

Las **cobaltitas de lantano** dopadas son otros de los materiales que recientemente más se han estudiado como cátodos de pilas SOFC. El interés se centra en la composición La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ}, debido a su elevada conductividad iónica y suficiente conductividad electrónica.

No obstante, presenta una serie de problemas. Las cobaltitas suelen ser estables en atmósferas oxidantes pero se descomponen en medios reductores. Estos materiales son menos resistentes hacia la reducción comparados con la manganita. Además, a 1000°C la cobaltita se descompone en otras fases a una presión crítica de tan sólo 10⁻⁷ atmósferas. La introducción de dopantes (como el estroncio o el calcio) aumenta la estabilidad de la fase y aumenta el valor de la presión crítica.

Las cobaltitas reaccionan fácilmente con YSZ a altas temperaturas (1100 °C). También los dopantes que se utilicen pueden producir otras fases.

Con el objeto de mejorar la estabilidad de las cobaltitas en condiciones reductoras se ha intentado reemplazar totalmente el lantano por elementos como el gadolinio.



2.2.2.4. Interconector

La función principal del interconector es **conectar en serie celdas consecutivas**, estableciendo contacto entre el ánodo de una celda con el cátodo de la siguiente. Además, debe de separar y ser **impermeable a los flujos de gases entre celdas adyacentes**, por lo que debe ser **estable** ante las **atmósferas opuestas** de ambos electrodos. Por último, también se requiere que posea **cierta conductividad electrónica** para mantener el flujo de electrones en las condiciones de operación de una SOFC. A modo de ejemplo se presentan en la Figura 2.16 dos tipos de interconectores.

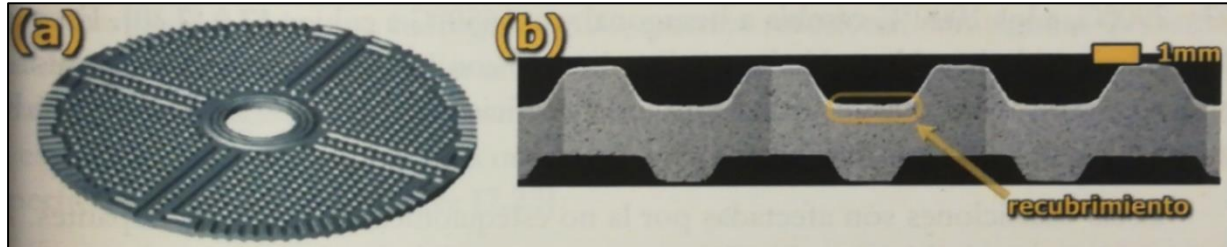


Figura 2.16: Visualización de dos interconectores [13].

Una vez narrada la función que realiza, a continuación, se describen específicamente los requisitos que debe poseer el material de un interconector en pilas SOFC:

- **Conductividad eléctrica:** Como se ha dicho anteriormente, el interconector debe ser un **buen conductor electrónico** en un amplio rango de presiones parciales de oxígeno, al estar en contacto con las atmósferas opuestas de ambos electrodos, para minimizar las pérdidas óhmicas.
- **Estabilidad:** El interconector tiene que ser química, morfológica y dimensionalmente **estable ante atmósferas antisimétricas (oxidante en el cátodo y reductora en el ánodo)**. Además, los materiales candidatos deben ser químicamente compatibles con los demás componentes de la celda. Finalmente, el interconector también debería ser tolerante a ciertos niveles de contaminación que se encuentran en el combustible.
- **Expansión térmica:** El **coeficiente de expansión térmica** debe ser **compatible** con los otros componentes de las celdas que conecta, para evitar la rotura de este. Aún más, las condiciones de operación obligan a que ese coeficiente sea constante en el rango de presiones de operación.
- **Sinterabilidad:** El interconector debe ser impermeable al flujo de gases en un rango de temperaturas desde la ambiental hasta la temperatura de operación de la pila.

Adicionalmente a estos requerimientos, es deseable que los interconectores presenten una **alta dureza mecánica** y, como el resto, que sean fáciles de fabricar y de bajo coste. Estas condiciones tan restrictivas hacen que el número posible de candidatos sea bastante reducido.

Actualmente, los derivados de la **chromita de lantano**, LaCrO_3 son los materiales más empleados en la fabricación de interconectores, cuyas características se mencionaron dentro del apartado de materiales para el ánodo. En contraste a los óxidos utilizados para altas temperaturas, los interconectores metálicos de los componentes (aceros principalmente) se utilizan para temperaturas intermedias.

2.2.3. Concepto de la pila SOFC simétrica

La configuración tradicional de una pila SOFC, en la que se disponen materiales diferentes para cada uno de sus componentes principales (electrolito y electrodos ánodo y cátodo) se ha visto afectada recientemente por una nueva configuración de original concepto, que reúne nuevas ventajas y retos en su investigación y desarrollo.

Este concepto implica la elección de un **mismo material para ambos electrodos**, tanto para el cátodo como para el ánodo. Esta idea se conoce como **pila de combustible de óxidos sólidos simétrica (SSOFC)**. En la Figura 2.17 se representa un esquema comparando esta nueva pila con una pila SOFC tradicional.

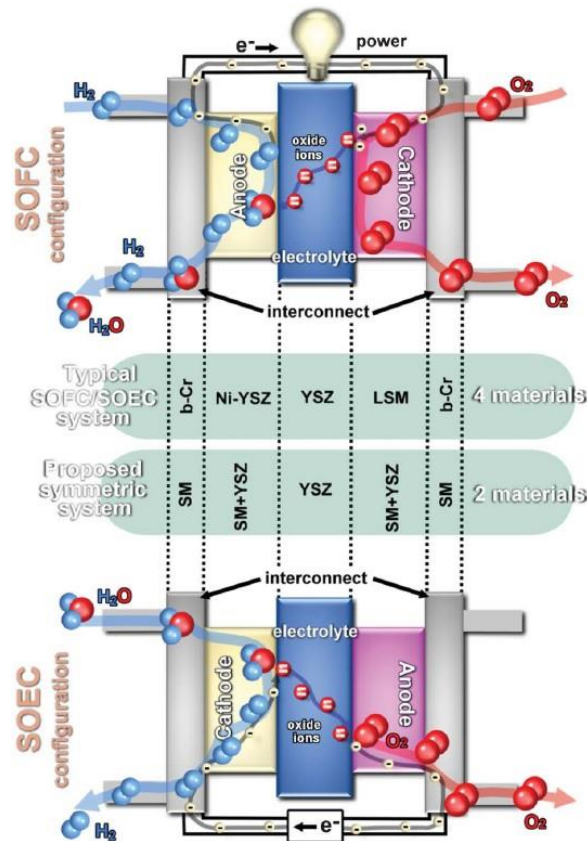


Figura 2.17: Comparativa cualitativa de una pila SOFC tradicional respecto a una pila SSOFC [14].

Las ventajas de este tipo de configuración podrían ser muy interesantes y beneficiosas. Algunas de ellas serían:

- ✓ El **ensamblaje** de los componentes podría hacerse **en una sola etapa** del procesado térmico.
- ✓ Los **posibles envenenamientos** por especies sulfuradas o los depósitos de carbono generados se podrían **eliminar simplemente cambiando el flujo de los gases** (donde se circula combustible pasa a circular oxidante y viceversa), limpiando y regenerando los electrodos.
- ✓ Los **problemas de reactividad y compatibilidad** serían **menores** que en la configuración tradicional.
- ✓ Probable **reducción de los costes de producción**.

Los requisitos para que un material pueda ser considerado como potencial candidato para ser electrodo simétrico incluye todas las condiciones aplicables para los ánodos y cátodos de la configuración tradicional. Esto implica:

- **Aceptable conductividad eléctrica** en medios tanto oxidantes como reductores.
- **Aceptable capacidad catalítica** para la oxidación de los combustibles en ánodo y para la reducción del oxígeno en cátodo.
- Propiedades adecuadas en lo referente a la **porosidad**.
- **Estabilidad** en atmósferas **oxidantes y reductoras**.
- **Compatibilidad química y mecánica** con el electrolito.

Los materiales más estudiados y que en un primer momento sirven de base y partida para la obtención de electrodos simétricos, es decir, del mismo material son las **cromitas de lantano** LaCrO_3



(material ya propuesto para los ánodos e interconectores) y los **titanatos de estroncio** SrTiO_3 (material ya propuesto para los ánodos).

En la Tabla 2.8, se enumeran y resumen las **ventajas e inconvenientes** del uso como material para una pila simétrica de los compuestos mencionados, así como medidas para solucionar dichos inconvenientes.

Tabla 2.8: Materiales para pilas SSOFC.

	Ventajas	Inconvenientes	Medidas
LaCrO_3	Material ya empleado en otros componentes, cumpliendo la mayor parte de requisitos.	Pobre actuación mostrada en la oxidación de hidrocarburos. (I) Pérdidas óhmicas en condiciones reductoras del LSCM. (II)	Dopar la cromita en los sitios tipo B por Mn para promover actividad catalítica (LSCM). (I) Introducción de cerio dopado con gadolinio. (II)
SrTiO_3	Alta conductividad eléctrica en condiciones reductoras y estabilidad frente a envenenamiento	Baja conductividad en condiciones oxidantes.	Dopar el titanato con elementos con conductividad tipo p como Fe

2.3. Objeto y alcance del trabajo

En este último punto previo a la descripción del trabajo experimental, se pretende justificar la motivación de elaborar una pila SOFC como la descrita en el título de este Trabajo Fin de Máster, así como de los pasos posteriores que se llevarán a cabo, referidos a las mediciones y análisis posteriores del trabajo, para fijar la viabilidad del aspecto teórico que sustenta la causa de este proyecto.

Como se mencionó en la introducción de las **estructuras tipo perovskita**, la elección de éstas como base para la disposición microscópica del material de los componentes conlleva **grandes ventajas**, principalmente la **estabilidad** de ésta y la posibilidad de **dopar** dicha estructura sustituyendo unos cationes por otros, **cambiando así propiedades físicas y químicas** del compuesto original, **sin deformar en exceso** la simetría de la celda original. El hecho de que los componentes presenten el mismo tipo de estructura tiene como objetivo **minimizar los problemas de integridad estructural y estabilidad química**.

Por otra parte, la elección de una **configuración simétrica** en la estructura de la pila de combustible de óxidos sólidos responde a un intento de **simplificación y reducción** en los aspectos de elección **de material y proceso de fabricación**.

Por tanto, queda por concluir los materiales que se van a emplear para la elaboración de los componentes de la pila, así como de los procesos posteriores que contendrán este trabajo.

- **Componentes**
 - **Electrolito**

En lo que se refiere al electrolito, se va a constituir a partir del **galato de lantano**, siendo **dopado** este elemento tanto el lantano (tipo A) como el galio (tipo B) por el estroncio y el magnesio en un 20% molar ambos.

Las diferencias en los estados de oxidación de los átomos tipo A (original lantano +3, dopante estroncio +2) y tipo B (original galio +3, dopante magnesio +2) permite crear vacantes de oxígeno de modo que se favorece el paso de los iones óxido y se incrementa la conductividad iónica del electrolito. Por consiguiente,



esta disposición, junto con el resto de las propiedades mencionadas en el apartado con estructura perovskita, hace que se decante la elección del material del electrolito por un **LSGM**.

○ **Electrodos (ánodo y cátodo)**

Dado el amplio campo de posibilidades (en cierta medida inexplorado) en lo que respecta a los materiales de carácter simétrico de los electrodos, se ha planteado la elaboración de hasta **tres electrodos de diferente composición**, para estudiar su viabilidad como material simétrico.

Los dos primeros electrodos comparten la misma disposición estructural de **titanato de estroncio** igualmente **dopado** (con lantano en los átomos tipo A y con manganeso en los átomos tipo B). Se trata de aunar las propiedades del ánodo $Sr_{1-x}La_xTiO_3$ con el cátodo $La_{1-x}Sr_xMnO_3$. El tercer electrodo que se va a sintetizar añade un tercer tipo de átomo que comparte sitio con el titanio y el manganeso en las posiciones B, el **níquel** (influenciado por el cermet Ni-YSZ), de manera que permita otra variante para estudiar su impacto.

Finalmente, se muestra en la Tabla 2.9 y en la Figura 2.18 el listado de la composición de los componentes y un esquema de la pila simétrica que se pretende abordar con los materiales sintetizados respectivamente.

Tabla 2.9: Composición química de los componentes de la pila SSOFC.

Electrolito	$La_{0.8}Sr_{0.2}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.8}$ (LSGM)
Electrodos	$La_{0.5}Sr_{0.5}Ti_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ (LSTM (I))
	$La_{0.7}Sr_{0.2}Ti_{0.5}Mn_{0.5}O_3$ (LSTM (II))
	$La_{0.65}Sr_{0.3}Ti_{0.5}Mn_{0.45}Ni_{0.05}O_3$ (LSTMN)

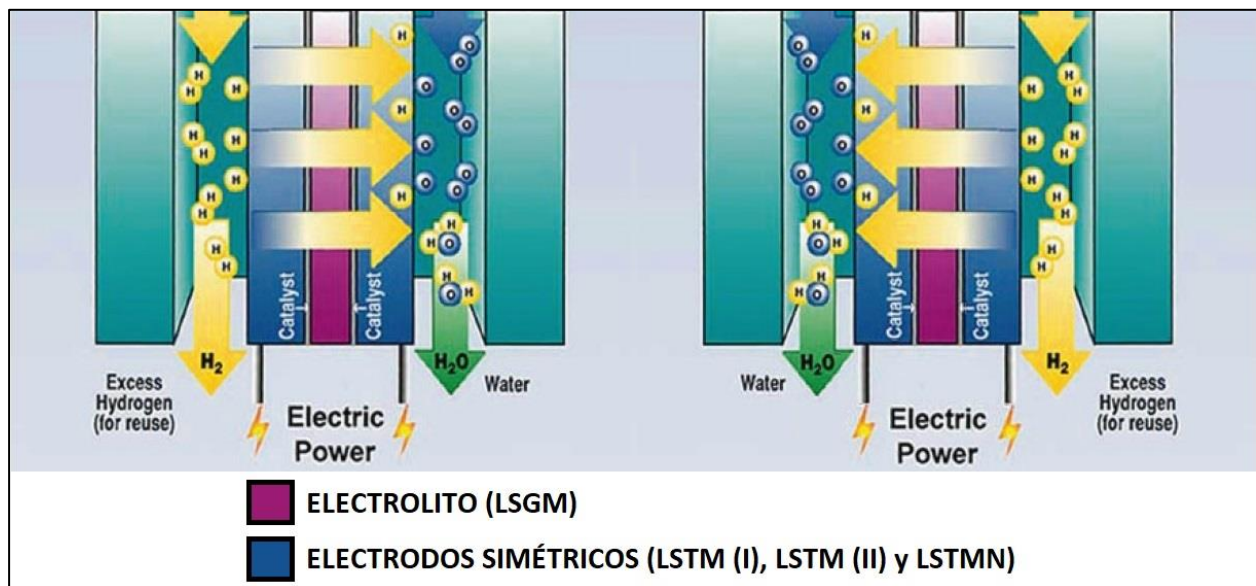


Figura 2.18: Concepto de pila SSOFC de este TFM.

• **Procesos**

En lo tocante al trabajo propiamente dicho de este TFM, se van a realizar los siguientes pasos:

- **Elaboración de los componentes:** Se obtienen los elementos de los componentes en polvo y se compactan y sinterizan las pastillas de cada uno de ellos. En trabajos previos, se han sintetizado estos óxidos mixtos por diferentes métodos, como reacción en estado sólido [15-18], co-precipitación [19], síntesis hidrotermal [20] etc. Sin embargo, en pocos casos se ha utilizado la técnica de síntesis mecanoquímica [21-22,24]. Por ello en este trabajo se van a sintetizar los



óxidos mixtos que conforman la SOFC por vía mecanoquímica, para obtener los materiales en polvo. En el capítulo siguiente se resume en que consiste dicha técnica.

- **Caracterización microestructural:** Se realiza mediante difracción de rayos-X tanto de las muestras en polvo como las sinterizadas.
- **Caracterización eléctrica:** Se llevan a cabo medidas de impedancia compleja de los distintos componentes.
- **Caracterización mecánica:** Se realizan medidas de propiedades mecánicas únicamente del electrolito.

2.4. Síntesis Mecanoquímica

La síntesis mecanoquímica es un método que consiste en **transmitir energía mecánica** a los reactivos **mediante molienda mecánica de alta energía**. Una vez **superada la energía de activación** de la reacción, **tiene lugar** la dicha **reacción química** produciéndose la síntesis y obteniéndose los productos de la reacción.

Se introducen en un jarro las bolas y los reactivos en forma de polvo en la cantidad estequiométrica. El **material** usado para las **bolas** y el **jarro** debe ser **duro**, como **carburo de wolframio o acero templado**. Existen varios tipos de molino (molino planetario, molino centrífugo, molino de atrición y molino vibratorio), que difieren en el modo de movimiento del jarro y en cada caso de molienda se selecciona el molino adecuado de acuerdo con la reacción deseada. El proceso de molienda mecánica consiste en transmitir energía mecánica generada por **rozamiento** y efecto de **colisiones entre las bolas**, entre las bolas y la pared del jarro y los reactivos en polvo. Se controla la **cantidad de la energía mecánica** transmitida variando los **parámetros de la molienda**, tales como la velocidad de molienda, el tiempo de duración y/o el tamaño de las bolas etc. Cuando la energía mecánica transmitida a los reactivos es superior a la energía de activación de la reacción, se forman los productos deseados al llevar a cabo la síntesis.

Las **ventajas** destacadas de la síntesis mecanoquímica en comparación con otros métodos son:

- ✓ Se **ahorra** eficientemente **energía térmica** al realizarse la molienda a temperatura ambiente.
- ✓ A partir de síntesis mecanoquímica se puede **sintetizar materiales nanoestructurados** con alta homogeneidad, a gran escala, a temperatura ambiente y en tiempo bastante pequeño.



3 PROCESO EXPERIMENTAL

En este apartado de la memoria se van a describir las distintas **técnicas y procesos** que se realizan durante el trabajo, para que en el apartado siguiente se pueda extraer información y conclusiones de la propuesta de pila SOFC realizada en este TFM.

3.1. Elaboración de los componentes

Para poder obtener información de la pila de combustible propuesta, es evidente y necesario **fabricar o elaborar sus componentes**.

Como se describió en el apartado 2.3, se van a sintetizar **los óxidos mixtos en polvo para posteriormente elaborar el electrolito LSGM y los 3 electrodos simétricos** con diferente composición química (que puedan funcionar tanto como cátodo como ánodo), **LSTM-I; LSTM-II y LSTMN**. Se sintetizaron 3 gramos de cada una de las muestras en polvo, de forma que hubiera suficiente cantidad para su posterior caracterización estructural y el diseño de las SOFCs correspondientes.

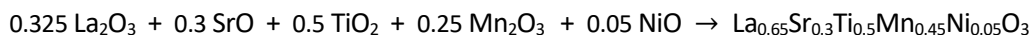
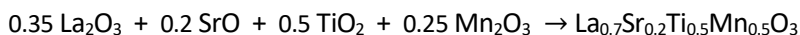
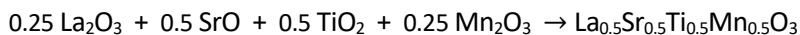
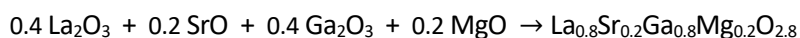
Los reactivos utilizados para obtener cada uno de los componentes se resumen en la Tabla 3.1.

Cabe mencionar que el óxido de estroncio se obtiene a partir de carbonato de estroncio (SrCO_3), un reactivo más fácilmente disponible, más barato y estable.

En primer lugar, **se calientan los óxidos de lantano, galio y magnesio** en un **horno** de copela o de mufla (Figura 3.1) a **1100 °C** durante **4 horas** para deshidratarlos previamente, y en el caso del carbonato de estroncio, para obtener el óxido de estroncio, siguiendo la siguiente reacción.



Los otros tres reactivos se encuentran disponibles comercialmente, de manera que no hay que realizar ningún proceso previo para su uso en la elaboración de las muestras en polvo a obtener en la molienda reactiva. Las reacciones que se llevarán a cabo mediante energía mecánica para obtener los cuatro óxidos mixtos están especificadas a continuación.



Para cumplir estos requerimientos y proveer de suficiente materia las reacciones estequiométricas que conducen a cada uno de los componentes, se han determinado las **cantidades necesarias** para cada componente a elaborar. Los resultados se presentan en la Tabla 3.2.



Tabla 3.1: Reactivos utilizados para obtener 3 gr de los cuatro óxidos mixtos por molienda reactiva, así como sus correspondientes pesos moleculares, el estado en el que se encuentran y su pureza.

Reactivo	Pesos atómicos (g/mol)	Estado	Pureza (%)
La ₂ O ₃	325.8	Sólido (polvo)	99.98
SrO	103.62	Sólido (polvo)	97.17
Ga ₂ O ₃	187.44	Sólido (polvo)	99.998
MgO	40.31	Sólido (polvo)	99.5
TiO ₂	79.87	Sólido (polvo)	99.9
Mn ₂ O ₃	157.88	Sólido (polvo)	99
NiO	74.69	Sólido (polvo)	-



Figura 3.1: Horno mufla usado para los tratamientos térmicos de los reactivos.

Tabla 3.2: Cantidad estequiométrica en gramos de cada uno de los reactivos para obtener los cuatro óxidos mixtos.

Producto de la reacción (g)	La ₂ O ₃	SrO	Ga ₂ O ₃	MgO	TiO ₂	Mn ₂ O ₃	NiO
Electrolito	1.6657	0.2725	0.9581	0.1035	-	-	-
Electrodo I	1.1387	0.7452	-	-	0.5588	0.5573	-
Electrodo II	1.1412	0.7469	-	-	0.5600	0.5585	-
Electrodo III	1.1307	0.7400	-	-	0.5548	0.5533	0.0524



La cantidad de los reactivos necesarios para la reacción en estado sólido se pesaron en una **balanza de precisión** (Figura 3.2), de manera que el resultado sea lo más exacto posible para que se produzca la reacción química correspondiente sin que sobre ninguno de los reactivos.

Los reactivos en polvo pesados **se introducen** posteriormente en un **jarro de acero** con 7 bolas de carburo de wolframio en su interior, que junto con **otro jarro** de metal con bolas metálicas que sirve de **contrapeso** (Figura 3.3), se introducirá en un **molino de bolas** planetario, para la posterior reacción química de los reactivos. Este proceso se comentará en detalle en el siguiente epígrafe.

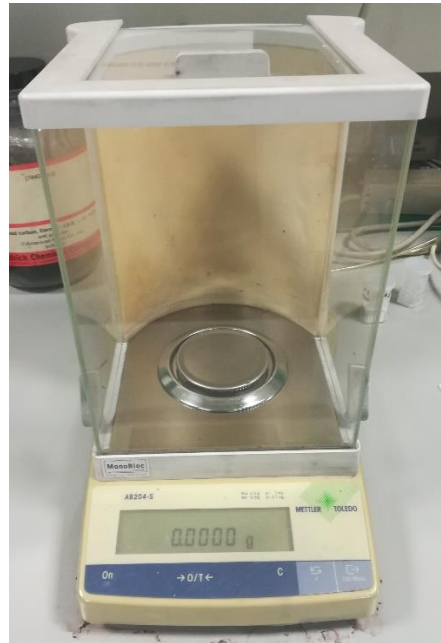


Figura 3.2: Balanza de precisión usada para pesar los reactivos.



Figura 3.3: Jarro de acero con bolas de WC junto con los reactivos utilizados en la molienda reactiva (dcha.) y jarro y bolas de acero utilizado como contrapeso (izda.).

Es importante que el peso de los dos jarros colocados en el molino planetario sea el mismo de forma que no entrañe riesgos durante el proceso de la molienda reactiva.



Una vez obtenidos los óxidos mixtos de cada uno de los componentes, **se usa un tamiz para separar la muestra obtenida en polvo** de las bolas (Figura 3.4).



Figura 3.4: Tamiz utilizado para separar la muestra en polvo de las bolas del jarro.

A continuación, los **componentes en polvo** son conformados y **prensados** utilizando una **prensa manual isostática en frío** (Figura 3.5) y una matriz de 13 mm de diámetro (Figura 3.6), ejerciendo una presión de **10 MPa durante 10 minutos**. Antes de realizar el prensado, debe de realizarse una **preparación previa del polvo**, utilizando un **mortero** de ágata ya añadiendo alcohol polivinílico al 4% previamente a su introducción en la matriz para mejorar el compactado.



Figura 3.5: Prensa isostática en frío.



Figura 3.6: Mortero de ágata y matriz usados para el conformado de las muestras en polvo.

Una vez obtenidas las pastillas de los distintos componentes, son **sinterizadas en un horno** tubular (Figura 3.7), un proceso que se lleva a cabo a **1400 °C** durante **10 horas**, con una **velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min**.



Figura 3.7: Horno tubular utilizado para la sinterización de las muestras en polvo.

3.1.1. Molienda reactiva: descripción de la técnica

Para obtener la composición y estructura de los componentes de la pila es necesario que se produzca las reacciones descritas previamente en esta memoria.

Este procedimiento se lleva a cabo mediante una **molienda de los reactivos** en polvo introducidos un jarro de acero con 7 bolas de WC dentro de un **molino de bolas planetario**, como el que se presenta en la Figura 3.8.



Los procesos mecanoquímicos en los **molinos de bolas planetarios** se han empleado profundamente en la industria para sintetizar una variedad de materiales comercialmente útiles y científicamente interesantes. La **ventaja** de utilizar molinos de bolas planetarios en lugar de procesos químicos más convencionales es la **reducción del tiempo de reacción** y la obtención de un **mayor rendimiento** que implica, por tanto, un uso más eficiente de los materiales y la energía empleada en el proceso.

Los molinos de bolas planetarios se utilizan para la síntesis de compuestos en estado sólido y el desarrollo de materiales debido a su **buena reproducibilidad**, **manejo seguro** y **tiempos de procesamiento cortos**. Estos molinos poseen 2 o 4 recipientes, llamados también **planetas**.



Figura 3.8: Molino planetario de bolas de alta energía Pulverisette P7, Fritsch.

Dichos jarros están **conectados a un disco** que gira alrededor de un eje central común, mientras que los planetas giran simultáneamente alrededor de su propio eje (Figura 3.9).

La **alta velocidad de rotación** tanto de los planetas como del disco conlleva la aparición de **grandes fuerzas centrífugas**, que posibilita **grandes energías en el impacto de las bolas** de molienda dentro de los jarros, logrando así que se produzca la reacción química. Los **materiales generados en la molienda**, es decir, la materia de los componentes, se encontrarán **en las superficies y aplastados** debido al impacto y/o a las fuerzas de fricción a causa de las colisiones de las bolas (Figura 3.10).

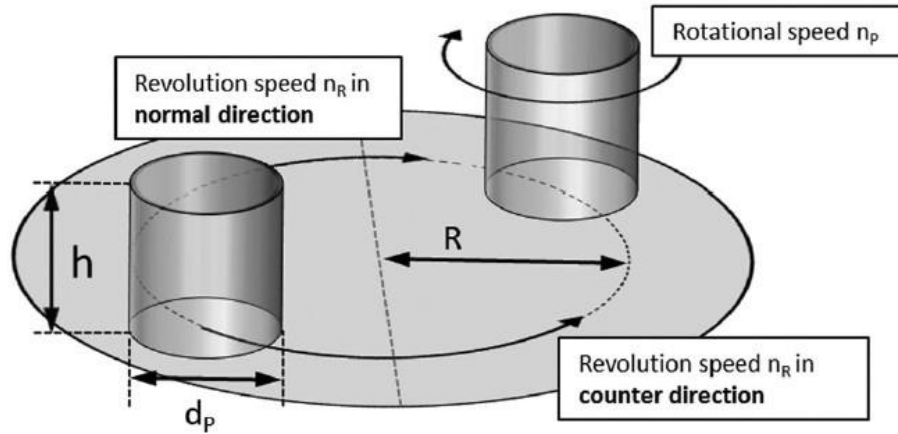


Figura 3.9: Configuración de un molino planetario de bolas [5].

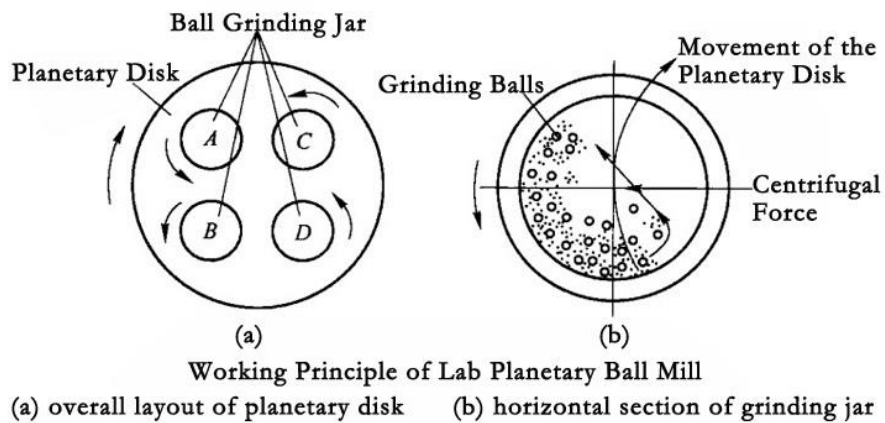


Figura 3.10: Funcionamiento de un molino planetario de bolas [27].

Para el caso que nos ocupa, la molienda se efectúa con unos parámetros de **600 rpm** de **velocidad de giro**, y con unos tiempos de **60 minutos** para el **electrolito** y **90 minutos** para todos los **electrodos**, parámetros ya conocidos y determinados. Algunas de las muestras en polvo obtenidas (el electrolito y dos de los electrodos) se presentan en la Figura 3.11, el electrolito es de color gris y los electrodos de color negro.

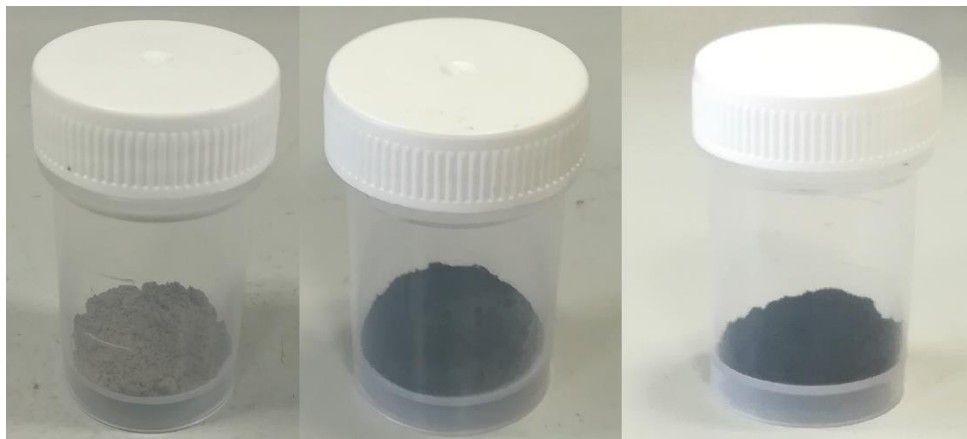


Figura 3.11: Resultados de la molienda reactiva para obtener las muestras en polvo.



3.2. Caracterización microestructural

Para entender la estructura y las propiedades de una muestra cristalina, debe saberse **cómo están dispuestos los átomos dentro de las estructuras cristalinas**. La disposición espacial de los átomos en dicho componente se puede estudiar a través de experimentos de difracción.

En un experimento de difracción, las **ondas incidentes golpean al material** y un **detector registra las ondas difractadas** surgidas de ese choque. Las ondas dispersadas que muestran una interferencia útil producen un **patrón de difracción**.

La técnica empleada en este trabajo será la **difracción de rayos-X**, una técnica cuya descripción se realiza en el siguiente apartado.

3.2.1. Difracción de rayos-X: descripción de la técnica

Los rayos-X consisten en radiaciones electromagnéticas que poseen un rango de longitud de onda de entre 10^{-3} nm a 10 nm. El equipo utilizado en este trabajo es un difractómetro de rayos-X Philips X'Pert Pro como el que se presenta en la Figura 3.12.

Los rayos-X utilizados para el análisis de materiales son los llamados **hard X-rays**. Existen dos razones por las que los rayos X son tan útiles y potentes para analizar el estado interno de los materiales cristalinos.

En primer lugar, los **hard X-rays**, al poseer mucha energía, **penetran profundamente en todas las sustancias**, aunque la profundidad de penetración varía según la misma. Mientras que los metales son ópticamente opacos, pueden ser transparentes o translúcidos a los **hard X-rays**.

En segundo lugar, los rayos-X tienen **longitudes de onda mucho más cortas que la luz visible**. Esto permite sondear estructuras pequeñas que no se pueden ver a través de un microscopio ordinario. En particular, los **hard X-rays** tienen longitudes de onda similares al tamaño de los átomos. Por lo tanto, pueden ser difractados por átomos dispuestos periódicamente dentro de la estructura cristalina. Monitorizando la dirección y la intensidad de la difracción **permiten revelar la estructura interna de los componentes cristalinos a nivel atómico**.

La interacción de los rayos-X incidentes con la muestra **produce resultados cuando se cumple la Ley de Bragg**. La ley de Bragg relaciona la longitud de onda de los rayos-X incidentes con el ángulo de difracción y el espaciado entre los planos atómicos en una muestra cristalina. La ecuación $n\lambda = 2d \sin \theta$ representa matemáticamente la ley de Bragg.

Un **difratómetro de rayos X** consta de **cuatro partes esenciales** (Figura 3.13), a saber, un **tubo de rayos X**, el **goniómetro**, la **muestra** y el **portamuestras** y el **detector**. En el caso de la difracción de rayos-X con material en polvo, los **rayos X $K\alpha$ de Cu** ($\lambda = 1.542 \text{ \AA}$) se concentran e inciden en la muestra montada en el goniómetro. Cuando el goniómetro gira gradualmente, la muestra se va bombardeando progresivamente con rayos-X. La **interferencia** ocurre cuando los **rayos X incidentes satisfacen la ley Bragg**, como se ha dicho anteriormente, siendo el **pico de intensidad** de dicha incidencia correspondiente registrado por el detector.



Figura 3.12: Difractómetro rayos-X Philips X'Pert Pro.

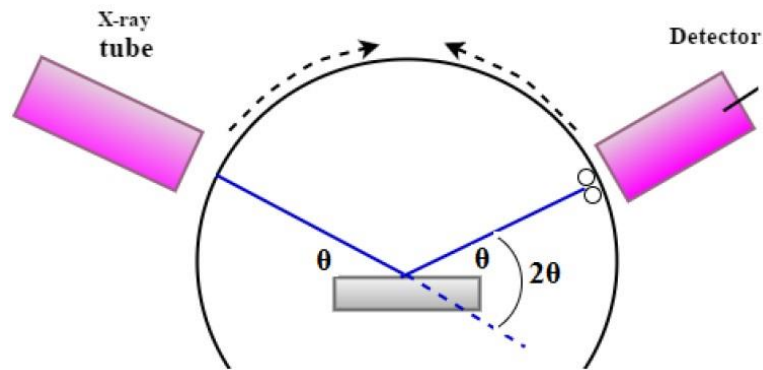


Figura 3.13: Elementos de un difractómetro de rayos-X [29].

Cuando todos los haces de rayos X difractados producidos a partir de una muestra cristalina son capturados por un detector, **se puede medir la energía total de los haces de rayos X difractados**. Esta energía se observa como una integrada del pico correspondiente (Figura 3.14), y también se obtiene del área bajo la curva del pico correspondiente.

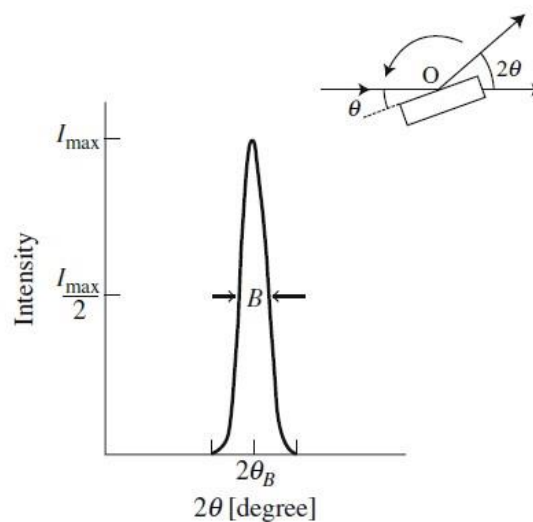


Figura 3.14: Ejemplo de un máximo o pico de difracción de rayos-X [29].

Los **crisales** con una **periodicidad perfecta** tienen unos **picos** de difracción de **base estrecha**, mientras que los **crisales** con **menos periodicidad** poseen **picos** de difracción con **base más amplia**.

A continuación, el detector convierte esta señal grabada en una velocidad de conteo y da una salida a través de un monitor de ordenador o una impresora.

Tanto las muestras en polvo como las sinterizadas a alta temperatura fueron caracterizadas estructuralmente mediante la técnica de difracción de rayos X usando la radiación $K\alpha$ de Cu y empleando un difractómetro modelo Philips X'Pert Pro, mencionado anteriormente, con geometría de Bragg-Brentano y detector X'Celerator como se muestra en la Figura 3.12. Los difractogramas obtenidos fueron registrados en un rango del ángulo 2θ entre 10° y 80° siendo el paso del ángulo 0.05° y el tiempo de paso 300 s. Los difractogramas de todas las muestras fueron **analizados** con el programa **X'Pert HighScore Plus**. El tamaño del dominio coherente de difracción de rayos-X y los parámetros de red se calcularán respectivamente con ayuda de las herramientas *Scherrer Calculator* y *Search Unit Cell* ofrecidas por el mismo programa.



3.3. Caracterización eléctrica

El desarrollo y optimización de nuevos componentes que ofrezcan las mejores prestaciones dentro de las pilas SOFC es una de las líneas de investigación que más atención recibe por parte de grupos de investigación []. Se trata no sólo de evaluar el potencial de las diversas fases, sino también comprender **por qué unos materiales se comportan mejor que otros y en qué magnitud**. Por ello es importante llevar a cabo una completa **caracterización** de la estructura y de las **propiedades electroquímicas** de los posibles candidatos.

3.3.1. Medidas de impedancia compleja: descripción de la técnica

Entre las diversas técnicas electroquímicas, la **espectroscopia de impedancia compleja** (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*, EIS) tiene un lugar especial. Las técnicas electroquímicas clásicas presentan las mediciones de corrientes, cargas eléctricas o potenciales de electrodos como funciones del tiempo. Por el contrario, la EIS presenta la **señal en función de la frecuencia en un potencial constante**.

Se trata de una **técnica no destructiva** (cuando se trabaja en condiciones de equilibrio), particularmente sensible a pequeños cambios en el sistema, que permite la **caracterización de las propiedades de materiales y sistemas electroquímicos** incluso en medios poco conductores.

La técnica consiste en la **aplicación de una perturbación senoidal de potencial eléctrico de frecuencia variable** al material estudiado y el registro de la respuesta en corriente dentro de una celda electroquímica. La **impedancia** se define como el **cociente entre el potencial aplicado y la intensidad medida a la salida**. En muchos materiales y sistemas electroquímicos **la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado** en una forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales.

Por tanto, si se hace una medida de impedancias en un rango de frecuencias adecuado y los resultados se representan en unos ejes acorde a los datos obtenidos, es posible relacionar los resultados con las propiedades físicas y químicas de los materiales y sistemas electroquímicos. Igualmente, se ha demostrado que la EIS puede servir como una herramienta de diagnóstico analítica en la evaluación y caracterización de pilas de combustibles. El espectro generado en todo el rango de frecuencias **puede proveer datos interesantes acerca de pérdidas óhmicas o conductividad iónica**, entre otros aspectos.

A partir de las mediciones de desfase y de amplitud de la respuesta, es posible obtener la **impedancia de transferencia electroquímica del material estudiado** (Z^*). La corriente resultante de la medición tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado pero diferente magnitud y fase.

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

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

Se dispone de varias técnicas para la obtención del espectro de impedancias. El método más preciso para medir impedancias es la **técnica de correlación de una onda seno**, que mide una frecuencia cada vez y el espectro se construye barriendo la frecuencia de la señal aplicada.

La **instrumentación electrónica** básica que permite obtener los espectros de impedancia de un sistema electroquímico está constituida por un **generador/analizador de funciones** (*Frequency Response Analyser*, FRA) el cual puede analizar o aplicar señales sinusoidales, en un amplio rango de frecuencias a un potencióstato de alta velocidad de respuesta y sensibilidad (Figura 3.15).

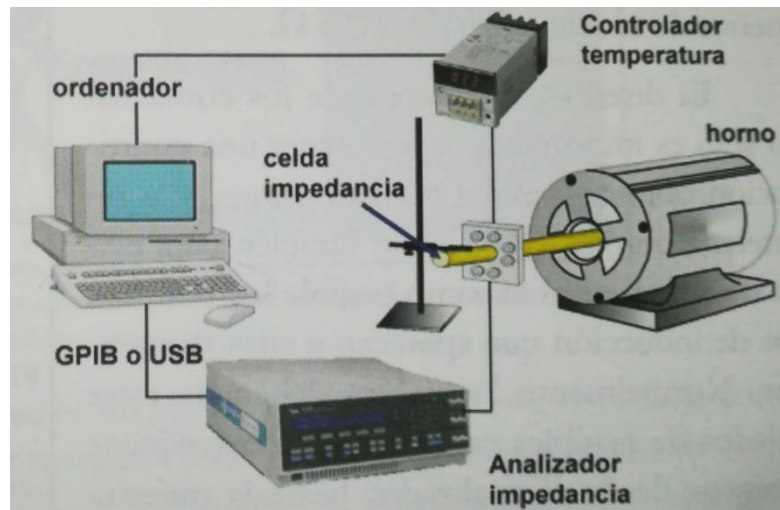


Figura 3.15: Diagrama de elementos de un medidor de impedancia [13].

Para hacer las medidas de impedancia se utiliza una **celda de cuatro puntas**, como la que se presenta en la Figura 3.16.

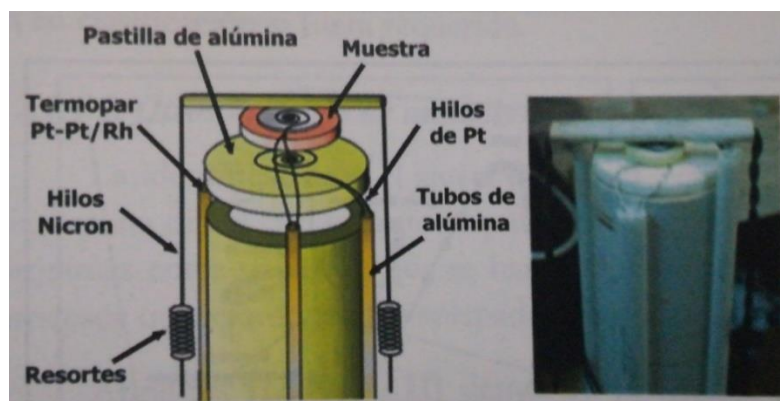


Figura 3.16: Esquema de la celda de impedancia [13].

La celda consta principalmente de un **tubo de alúmina** que forma el cuerpo de la celda. La pastilla va colocada en un extremo del tubo, presionada entre los **electrodos de platino** con la ayuda de dos resortes y un alambre metálico de nicromo. Para evitar el contacto eléctrico del nicromo con los electrodos se introduce el hilo en un tubo delgado de alúmina que actúa de aislante. En el otro extremo de la celda se encuentran las conexiones eléctricas (electrodo de trabajo, contraelectrodo, sus referencias y las conexiones del termopar).

Para concluir, el propósito de este apartado sería tomar las suficientes **medidas de conductividad** eléctrica de cada uno de los componentes elaborados en el primer apartado de este capítulo **en un rango de temperaturas que fuera entre la temperatura ambiente y la temperatura prevista de operación** de la pila para disponer de unos espectros de impedancia eléctrica en cada medición de temperatura de cada componente, obteniendo así la suficiente información como para disponer de elementos de juicio acerca de, posiblemente, el parámetro más importante de una pila, es decir, su capacidad de generar corriente eléctrica, su función objetivo en su diseño.

3.4. Caracterización mecánica

La última rama de propiedades que se van a analizar son las propiedades mecánicas de los componentes. Resultan ser de interés porque una de las perspectivas que falta por analizar dentro de este proyecto resulta ser la que determina el **comportamiento de los componentes cuando se ven sometidos a la acción de fuerzas exteriores de cualquier tipo**, ya sean continuas o discontinuas, estáticas, dinámicas o cíclicas. Además, virtualmente todas las condiciones de servicio y la mayoría de las aplicaciones



finales en las que se desarrollará el ciclo de vida de la pila de combustible involucrarán algún grado de **solicitación mecánica**, por lo que se debe conocer las propiedades de esta rama.

Con dicho objetivo, se pretende realizar al **electrolito** (el componente cuyas solicitaciones mecánicas resultan ser las más exigentes de entre todos ellos) dos clases de ensayos en los que determinar las propiedades más relevantes del ámbito mecánico: **ensayo de nanoindentación instrumentada** y **ensayo de flexión**.

3.4.1. Nanoindentación instrumentada: descripción de la técnica

El ensayo de nanoindentación es un método que consiste básicamente en **contactar el material** del que se quiere conocer propiedades como el módulo de elasticidad o módulo de Young o la dureza (el electrolito) **con otro material cuyas propiedades sí son conocidas**. En la Figura 3.17 se presentan los Indentadores más comunes.

El objetivo habitual de un ensayo de nanoindentación es **extraer el módulo de Young y la dureza** del material analizado a partir de **mediciones de carga-desplazamiento**.

Este ensayo implica la medición del tamaño de la huella en el componente en función del elemento que contacta con dicho espécimen, el indentador.

En las pruebas de nanoindentación, a diferencia de los ensayos convencionales de indentación, **la profundidad de penetración bajo la superficie de la muestra se mide mientras la carga se aplica a través del indentador**, simultáneamente. El equipo de ensayo utilizado se presenta en la Figura 3.18 y en la Figura 3.19 se muestra una gráfica representativa de un ensayo de indentación.

En un ensayo habitual, la fuerza aplicada y la profundidad de penetración se registran a través de una carga que se aplica de cero hasta un máximo y luego desde la fuerza máxima alcanzada de nuevo a cero. Si se produce una deformación plástica, entonces queda una huella residual en la superficie de la muestra. Cuando la carga se retira del indentador, el material intenta recuperar su forma original, pero no llega a ocurrir debido a la deformación plástica.

La geometría conocida del mismo permite conocer el tamaño del **área de contacto** a determinar. A partir de ello, se puede conocer la **presión media ejercida** en el contacto, y a través de esto último la **dureza del material**.

En la técnica utilizada en la nanoindentación, el **módulo de Young** de la muestra se puede determinar a partir de la **pendiente de la descarga de la respuesta de carga-desplazamiento**. El módulo medido se llama formalmente el **módulo de indentación del material** de la muestra.

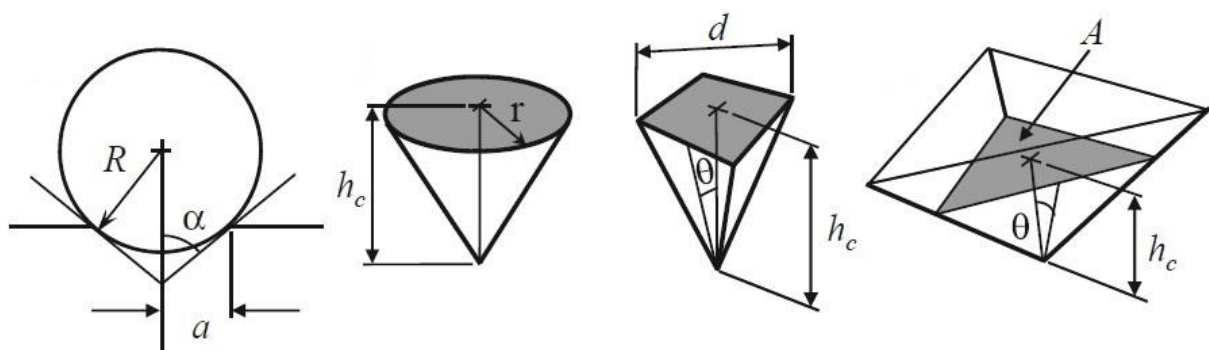


Figura 3.17: Indentadores más comunes [10].

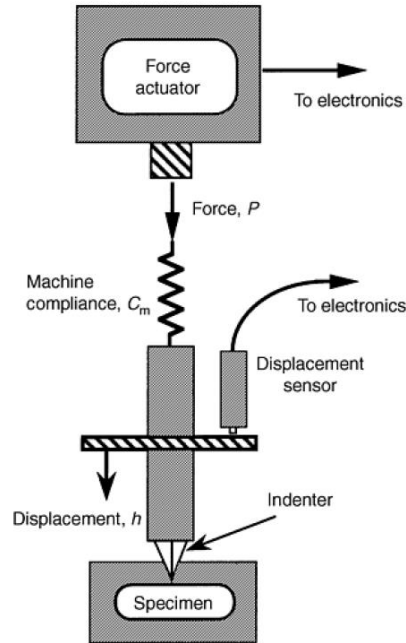


Figura 3.18: Esquema del equipo del ensayo de nanoindentación [10].

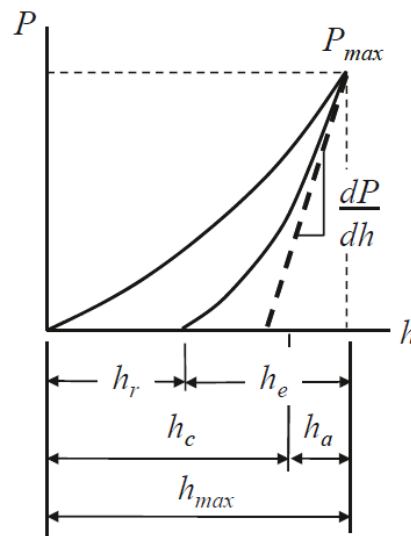


Figura 3.19: Gráfica de un ensayo de indentación [10].

- La **dureza de indentación** (H_{IT}) se calcula a partir de la carga de sangría dividida por el área de contacto proyectada.

$$H_{IT} = \frac{P}{A}$$

- El **módulo de indentación** (E_{IT}) se determina generalmente a partir de la pendiente de la descarga curva a carga máxima.

$$E_{IT} = \frac{1}{2} \cdot \frac{\sqrt{\pi}}{\sqrt{A}} \cdot \frac{dP}{dh}$$



3.4.2. Ensayo de flexión: descripción de la técnica

El ensayo de flexión mide la fuerza necesaria para doblar una muestra de material y determina la **resistencia a flexión o rigidez** de un material.

La muestra puede ser sometida a tres ensayos específicos de estas características que midan esta propiedad de la sustancia: **uniaxiales de tres puntos o de cuatro puntos o biaxial**.

- **Uniaxiales de tres o cuatro puntos:** El principio básico de ambos test es que la pieza es sometida a una deformación a través de **una ratio de fuerza o elongación constante**. Un esquema de ambos se presenta en la Figura 3.20.

La principal diferencia entre ambas pruebas es la introducción de un nuevo punto de carga, quedando la región entre ambos puntos de carga sometida a máxima tensión, cuando en la de tres puntos es sólo la lámina de material inmediatamente inferior a punto de carga la que se encuentra sometida a dicho esfuerzo.

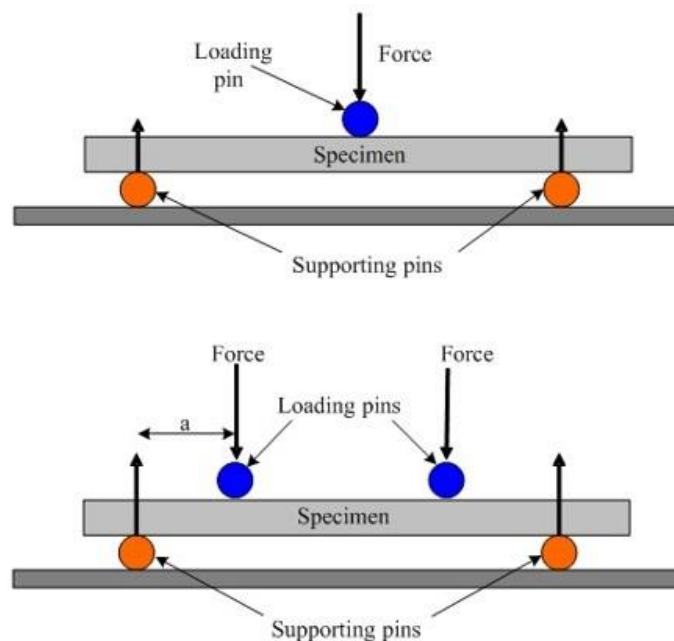


Figura 3.20: Ensayos de flexión uniaxiales de tres y cuatro puntos.

Las propiedades que usualmente son medibles en este tipo de pruebas son el **módulo de elasticidad a flexión y la tensión y deformación a flexión**, representadas en la gráfica de deformación-carga (D-F).

Para el caso de un ensayo de tres puntos y una muestra circular, las propiedades vienen dadas por las siguientes expresiones.

$\sigma_f = \frac{F \cdot L}{\pi \cdot R^3}$	$\varepsilon_f = \frac{6 \cdot D \cdot d}{L^2}$	$E_f = \frac{L^3 \cdot m}{6 \cdot \pi \cdot R^3 \cdot d}$
Tensión	Deformación	Módulo de elasticidad a flexión

Siendo:

- F: fuerza aplicada.
- L: distancia entre apoyos.
- R: radio de la muestra.
- D: Deformación máxima en el centro de la muestra.
- d: Grosor de la muestra.

- m : Pendiente inicial de la gráfica deformación-carga (F/D).
- **Ensayo biaxial**: La flexión biaxial se presenta cuando un elemento es sometido a cargas que generan simultáneamente **flexión en ambos ejes principales** de su sección transversal.

Para el caso de cargas multiaxiales, los tests uniaxiales no proveen de suficiente información para caracterizar los especímenes en estas condiciones de carga.

Tres ejemplos de sistemas de cargas que producen esfuerzos biaxiales de flexión en una muestra plana son los siguientes.

- **Test ball-on-ring**

En esta prueba, una muestra discoidal se encuentra **apoyada sobre un anillo**, siendo **cargada mediante una esfera** (Figura 3.21).

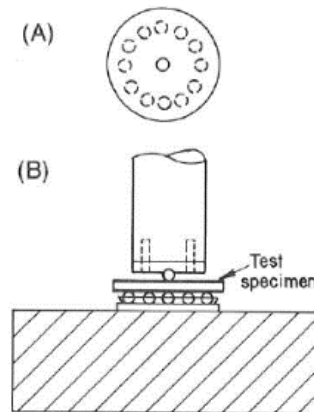


Figura 3.21: Representación de un test *ball on ring* [26].

- **Test piston-on-3-ball**

La muestra discoidal se encuentra **apoyada sobre tres esferas** separadas un ángulo de 120° entre ellas. La carga **se aplica verticalmente mediante un cilindro** de acero endurecido (Figura 3.22).

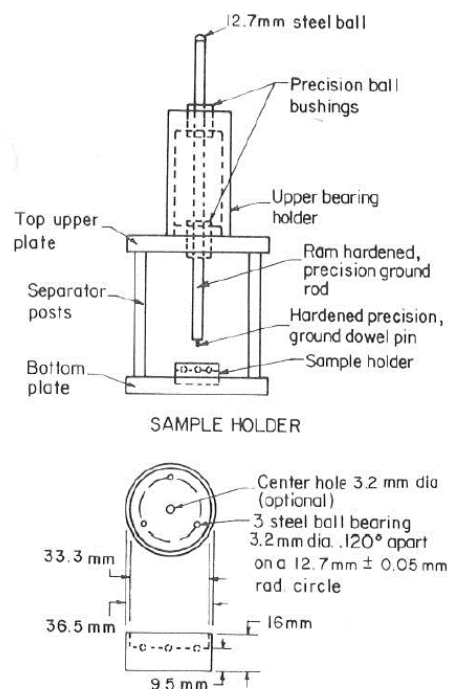


Figura 3.22: Representación de un test *piston on 3 ball* [26].



- **Test ring-on-ring**

En los tests anteriores, sólo una pequeña superficie del centro de la muestra cargada se encontraba sujeta a máxima tensión. En el test ring-on-ring, una **mayor superficie y volumen de la muestra se encuentra sujeta a dicha máxima tensión**. En este test, una muestra en forma de disco **apoyada sobre un anillo** es cargada mediante otra superficie en forma de **anillo situado coaxialmente**.

Una vez relatados las distintas técnicas y procesos que se van a aplicar sobre los materiales y especímenes usados, es en el siguiente apartado de la memoria donde se van a extraer conclusiones y certezas de todo lo anterior.



4 RESULTADOS EXPERIMENTALES

4.1. Componentes en polvo

Como se describió en el apartado de elaboración de componentes de los procesos experimentales, se realizaron tres moliendas de **tres electrodos distintos** (600 rpm, hora y media) y una molienda de electrolito (600 rpm, una hora). Todas las muestras, tanto las obtenidas en polvo después de la molienda, como las sinterizadas a alta temperatura, fueron analizadas utilizando la técnica de **difracción de rayos-X** y los resultados obtenidos se presentan y discuten a continuación.

Los diagramas de difracción de rayos X de las muestras $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (**LSTM (I)**), $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.2}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$ (**LSTM (II)**) y $\text{La}_{0.65}\text{Sr}_{0.3}\text{Ti}_{0.5}\text{Mn}_{0.45}\text{Ni}_{0.05}\text{O}_3$ (**LSTMN**) obtenidas por molienda para formar los electrodos se recogen en la Figura 4.1. Se puede observar que los tres difractogramas son muy similares, comparando los resultados obtenidos con la base de datos cristalográfica se encontró que se ajustan a una simetría pseudocúbica (debido a que los picos de difracción son muy anchos) y todos los máximos de difracción se pueden asignar a planos ($h k l$) de la estructura perovskita SrTiO_3 (patrón de referencia 35-0734; $a = 0.391 \text{ nm}$). Este hecho indica que las reacciones han sido completas, no se observan máximos de difracción correspondientes a los reactivos y se ha obtenido una fase pura.

En la Tabla 4.1 se presentan para cada una de las muestras en polvo obtenidas por molienda, las características microestructurales más relevantes obtenidas de su análisis por difracción de rayos-X: **simetría cristalina**, **patrón de referencia** bibliográfico, **parámetros de red** a , b y c y **tamaño de los dominios cristalinos**.

Como puede apreciarse en la Figura 4.1, los **dominios cristalinos** son muy pequeños, del orden de unas decenas de nanómetros (ver Tabla 4.1), dichos dominios vienen definidos por la **amplitud de los picos, de forma que a mayor anchura del pico menor tamaño de dominio cristalino**. El hecho de que los tres componentes en polvo tengan una estructura cristalina similar, es prueba de que comparten a nivel microestructural unas características comunes, algo que debe resultar lógico, dado que su función de desempeño en diseño está definida y es explícita.

En todos los diagramas de difracción presentados en este trabajo, aparecen unos pequeños picos delante de los picos más intensos, que se denominan "spectral lines" y que no hay que tenerlos en cuenta porque son debido al desgaste del propio tubo de producción de rayos X, se marcará con un asterisco en los diagramas para no confundirlo con los picos de difracción producidos por la estructura de la muestra.

El diagrama de difracción de rayos-X obtenido para la muestra en polvo correspondiente al electrolito de composición $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ (**LSGM**) se presenta en la Figura 4.2. De igual manera que en el caso de los electrodos, se ha obtenido una fase pura donde todos los máximos de difracción se pueden asignar a los índices ($h k l$) de los planos de la estructura correspondiente al patrón de referencia 52-0022, de simetría cúbica (Grupo espacial Pm-3m) y composición $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{2.825}$. El tamaño de los dominios cristalinos también es pequeño como cabría esperar del polvo obtenido por molienda.

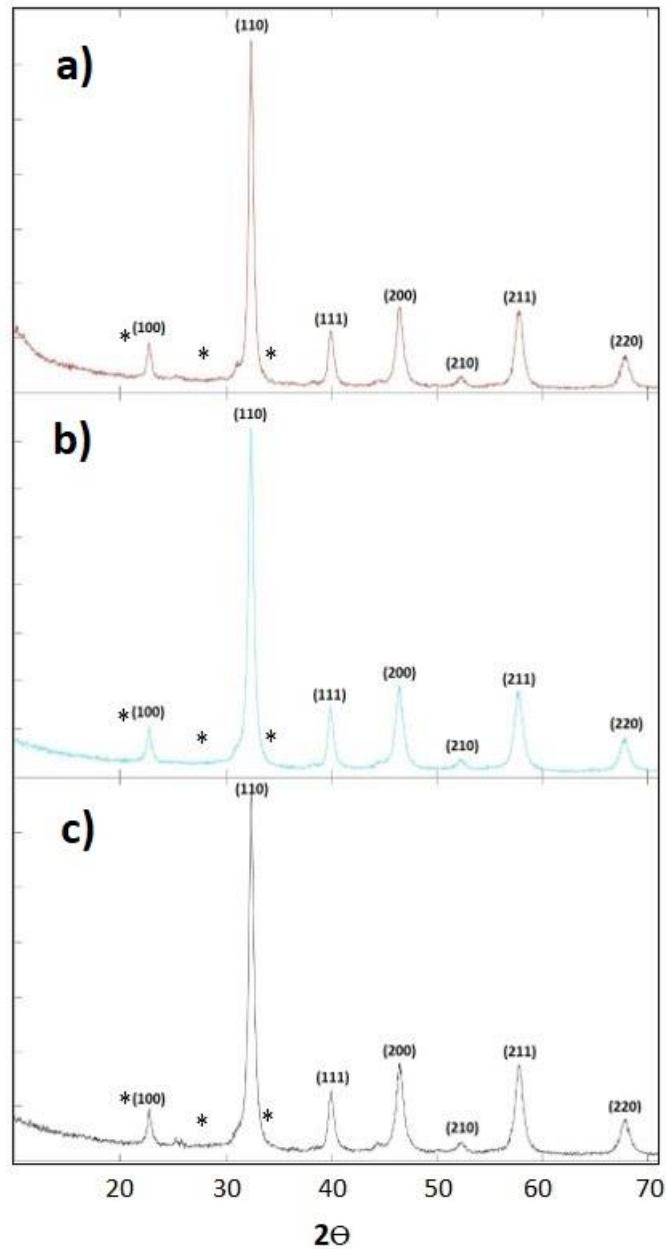


Figura 4.1: Diagramas de difracción de rayos-X de las muestras obtenidas por molienda para formar los electrodos, (a) LSTM (I), (b) LSTM (II) y (c) LSTMN.

Tabla 4.1: Resultados microestructurales de los electrodos y el electrolito obtenidos después de la molienda.

	Simetría cristalina (grupo espacial)	Patrón de referencia	Parámetros de red (Å)	Dominio cristalino (nm)
LSTM (I)	Pseudocúbica (Pm-3m)	ASTM 35-0734	$a = b = c = 0.3905$	29
LSTM (II)	Pseudocúbica (Pm-3m)	ASTM 35-0734	$a = b = c = 0.3902$	27
LSTMN	Pseudocúbica (Pm-3m)	ASTM 35-0734	$a = b = c = 0.3901$	30
LSGM	Pseudocúbica (Pm-3m)	ASTM 52-0022	$a = b = c = 0.3909$	29

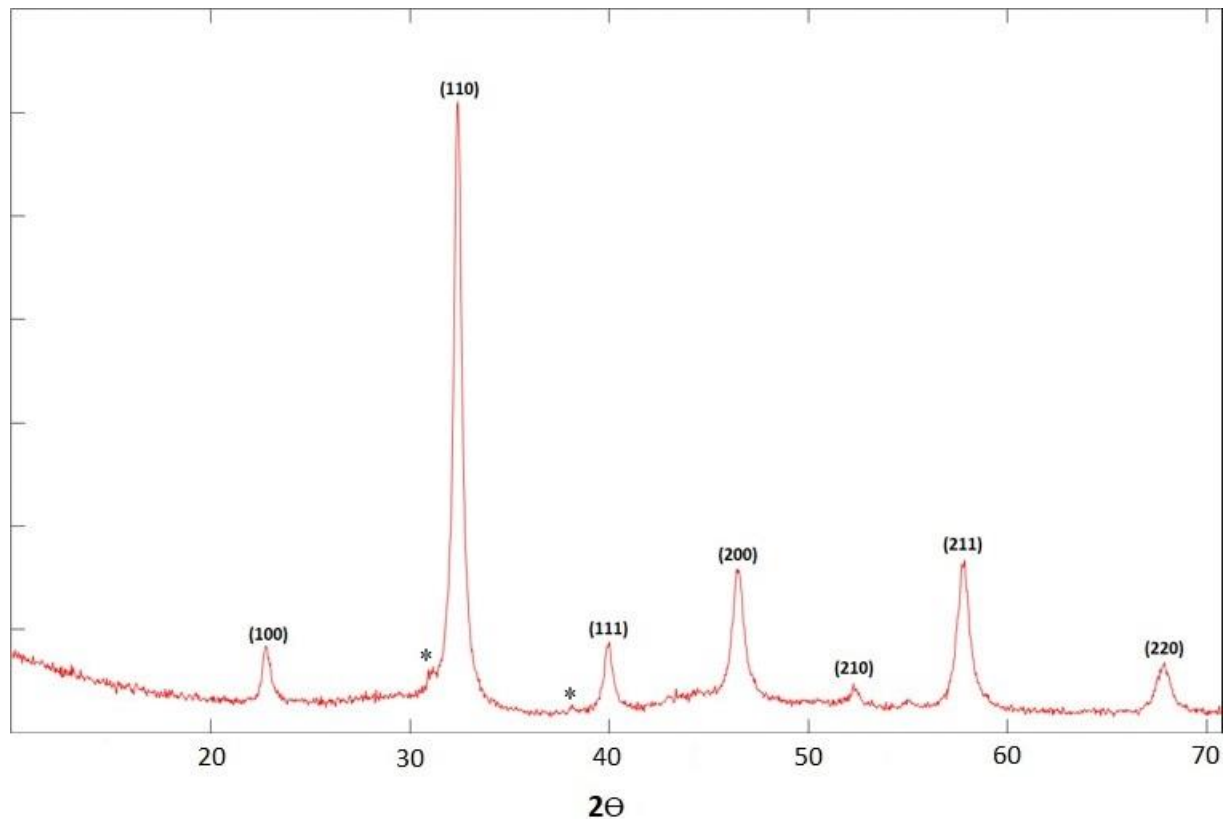


Figura 4.2: Diagrama de difracción de rayos-X del electrolito después de la molienda.

4.2. Componentes compactados y sinterizados

En la Tabla 4.2 se recoge los nuevos parámetros microestructurales de los electrodos y del electrolito obtenidos mediante el análisis de difracción de rayos X, después de la sinterización.

Los difractogramas correspondientes a las muestras **LSTM (I)**, **LSTM(II)** y **LSTMN** después de la sinterización se presentan en la Figura 4.3. Cuando comparamos los diagramas de difracción obtenidos con los anteriores después de la molienda (Figura 4.1) se puede observar que la anchura de los máximos de difracción ha disminuido mucho, lo que implica que ha crecido el tamaño de los **dominios cristalinos**, como era de esperar después de un tratamiento térmico a alta temperatura. En el caso de las muestras **LSTM (I)** y **LSTM(II)** es del orden de 0.4 micras, sin embargo, para la muestra **LSTMN** se ha obtenido un tamaño de dominio cristalino bastante más pequeño, 0.22 micras, parece que la pequeña introducción de níquel en la estructura, de alguna forma está inhibiendo el crecimiento de los dominios cristalinos con la temperatura.

Cuando se compara la estructura cristalina de los difractogramas obtenidos antes y después de la sinterización, se observa que algunos máximos de difracción se han desdoblado, dando lugar a más picos en el diagrama. Lo que ha ocurrido, es que al aumentar el tamaño de los dominios cristalinos se puede ver más claramente que la estructura que denominamos pseudocúbica tiene en realidad una simetría más baja y por ello aparecen más señales de difracción. Después de comparar los resultados experimentales con la base de datos, se encontró una gran similitud con el patrón de referencia 1-088-0061, de simetría ortorrómbica (grupo espacial Pbnm) y composición $\text{La}_{0.875}\text{Sr}_{0.125}\text{MnO}_3$. Utilizando dicho patrón se han asignado todos los máximos de difracción a los índices $(h\ k\ l)$ correspondientes a planos de dicha estructura y los parámetros de red obtenidos para las tres muestras se recogen en la Tabla 4.2. Se observa que los parámetros de celda, **a**, **b** y **c** son muy próximos en los tres componentes.



El difractograma obtenido para el electrolito **LSGM** después de la sinterización se presenta en la Figura 4.4 y de la misma forma que ocurría en los electrodos, la anchura de los máximos de difracción se ha reducido bastante, indicando un aumento considerable en el tamaño del dominio cristalino (Tabla 4.2). La estructura cristalina se ha mantenido con simetría cubica (grupo espacial Pm-3m) y los máximos de difracción se asignan usando el mismo patrón de referencia que usamos en el difractograma obtenido para LSGM después de la molienda (Fig. 4.2). Sin embargo, es importante destacar que han aparecido unos pequeños picos de difracción correspondientes a la formación de una fase secundaria, de composición $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$, con estructura tetragonal y simetría P-421m (Patrón de referencia: 00-045-0637). En estudios publicados previamente por F. García et al. [27] se encontró que los tratamientos térmicos para sinterizar el material LSGM por encima de 900 °C daba lugar a dos fases secundarias, $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ y LaSrGaO_4 que producían una disminución de la conductividad iónica del electrolito. Sin embargo, dichos autores concluyeron que la temperatura de sinterización más adecuada para fabricar el electrolito es de 1400 °C, ya que se obtiene la mínima cantidad de la fase secundaria $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ y se elimina completamente la fase LaSrGaO_4 . Por ello en este trabajo el electrolito se ha sinterizado a dicha temperatura y se ha obtenido una pequeña cantidad de fase $\text{LaSrGa}_3\text{O}_7$ que, aunque puede disminuir un poco la conductividad del electrolito, sigue siendo efectivo para funcionar en una SOFC [27].

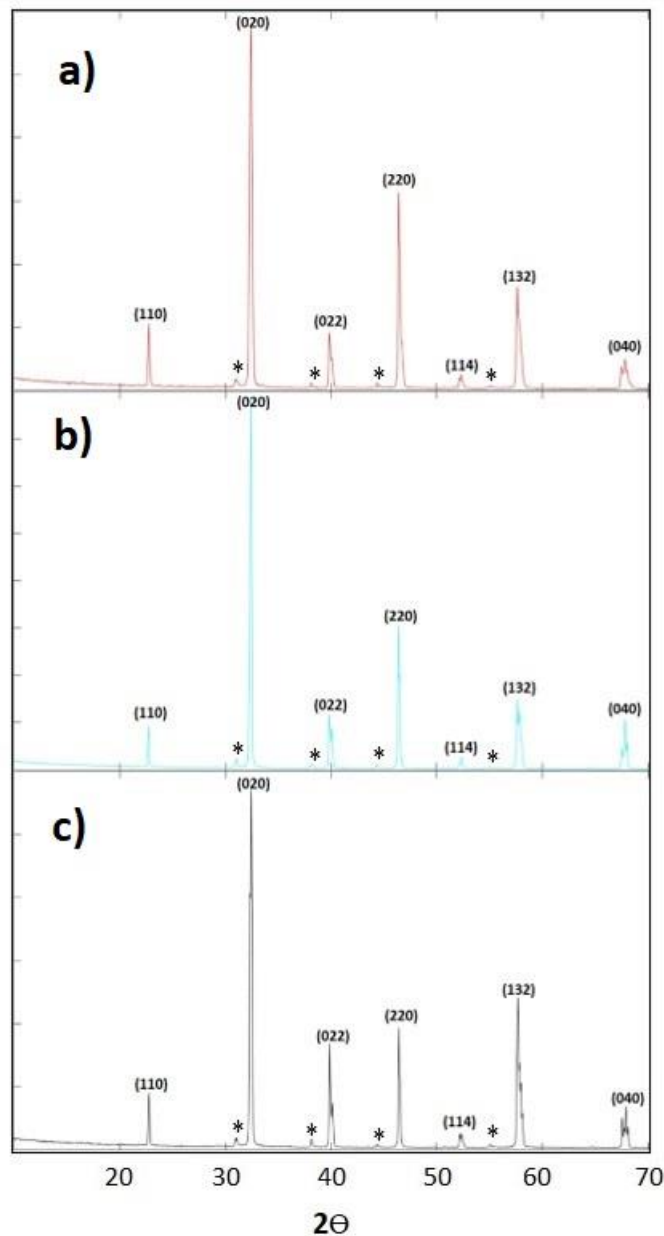


Figura 4.3: Diagramas de difracción de rayos-X de los electrodos sinterizados (a) LSTM (I), (b) LSTM (II) y (c) LSTMN.



Tabla 4.2: Resultados microestructurales de los electrodos y el electrolito después de la sinterización.

	Simetría cristalina (grupo espacial)	Patrón de referencia	Parámetros de red (Å)	Dominio cristalino (nm)
LSTM (I)	Ortorrómbica (Pbmn)	ASTM 1-088-0061	a = 0.5507 b = 0.5495 c = 0.7815	414
LSTM (II)	Ortorrómbica (Pbmn)	ASTM 1-088-0061	a = 0.5501 b = 0.5519 c = 0.7817	413
LSTMN	Ortorrómbica (Pbmn)	ASTM 1-088-0061	a = 0.5544 b = 0.5509 c = 0.7819	224
LSGM	Cúbica (Pm-3m)	ASTM 52-0022	a = b = c = 0.3896	204

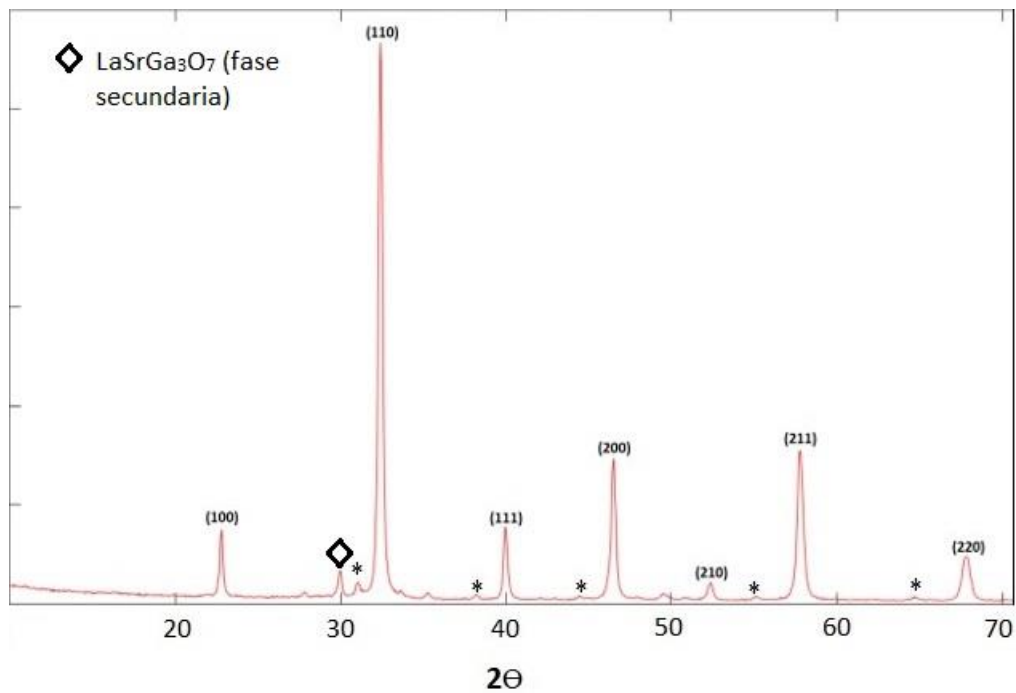


Figura 4.4: Diagrama de difracción de rayos-X del electrolito LSGM sinterizado.

4.3. Medidas de impedancia compleja

Entre los múltiples trabajos bibliográficos que versan sobre este tema, los cuales se han ido mencionado y citando a lo largo de este TFM, sobresalen a nuestro juicio los siguientes: *High valence transition metal doped strontium ferrites for electrode materials in symmetrical SOFCs* [9], *Ti-doped SrFeO3 nanostructured electrodes for symmetric solid oxide fuel cells* [8] y *Symmetric and reversible solid oxide fuel cells* [14]. Por este motivo, serán sendos trabajos los que usemos como referencias principales para estimar los valores que esperamos a priori en el caso de haber realizado las mediciones pertinentes a los componentes elaborados en este trabajo (ánodo, cátodo y electrolito). Estas **mediciones** de conductividad eléctrica suelen realizarse **haciendo circular por la celda diferentes gases** (aire, O₂, Ar, N₂ o 5% H₂), de cara a verificar estas propiedades de conductividad en **condiciones reductoras u oxidantes**.



Los resultados de mediciones de conductividad eléctrica suelen presentarse a través a través de dos tipos de gráficas.

- **Diagrama de Nyquist:** se representa la parte imaginaria multiplicada por -1 ($-Z''$), frente a la parte real (Z'). Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros.
- **Diagrama de Arrhenius:** se representa la conductividad total de los componentes usando la ecuación $\sigma = t/R \cdot S$, donde t y S son el espesor y la superficie del componente analizado respectivamente, y R es la resistencia total del elemento estudiado, respecto a un parámetro función de la temperatura.

Comenzando por el **electrolito**, como se describió en la introducción a materiales para electrolitos, la **LSGM** con estructura perovskita ha sido ampliamente caracterizada eléctricamente, obteniéndose los mejores resultados con el galato de lantano dopado.

En las Figuras 4.5 y 4.6 y en la Tabla 4.3 se representan los resultados a los que se llegó en el estudio *Sol-Gel Synthesis of a New Oxide-Ion Conductor Sr- and Mg-Doped LaGaO₃ Perovskite* [30], con la diferencia de que la síntesis del componente no se realizó a través de síntesis mecanoquímica.

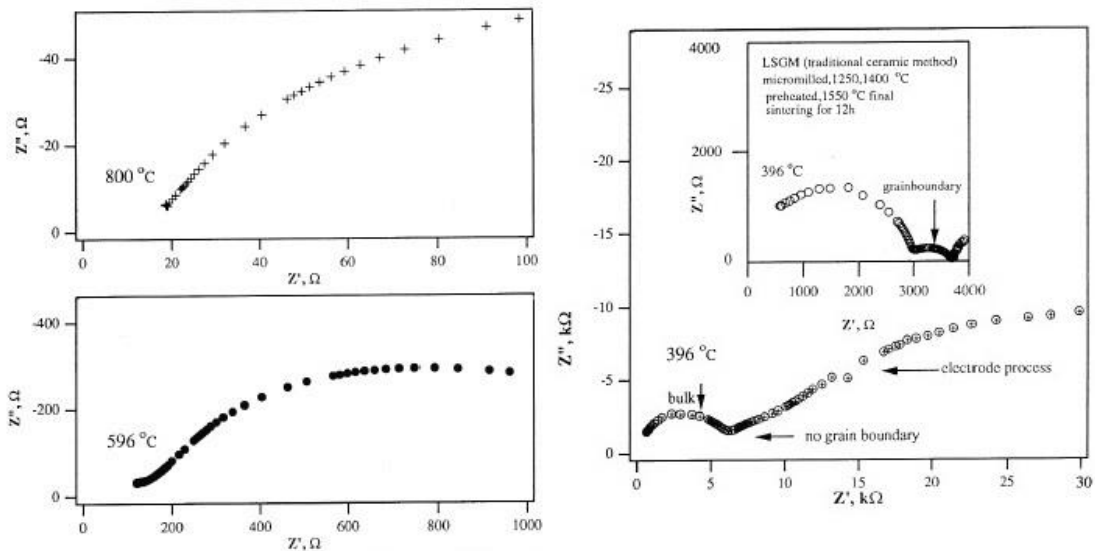


Figura 4.5: Espectros de impedancia de una muestra de LSGM sinterizada a 1370 °C durante 36 horas a tres temperaturas de operación [30].

El análisis del espectro de impedancia compleja suele representar **semicírculos** como resultados en el plano complejo. Un semicírculo de **alta frecuencia** (izquierda del eje horizontal) se origina como consecuencia de conductividad **dentro del grano y procesos dieléctricos**. Un semicírculo de **media frecuencia** (centro del eje horizontal) proporciona información de la conductividad en el **borde de grano o resistencia a la conductividad iónica** por parte de impurezas creadas en la muestra. Un semicírculo de **baja frecuencia** (derecha del eje horizontal) se debe a la aparición de **conductividad en la interfase entre electrolito y electrodo**.

En la gráfica anterior, con un máximo de 13 MHz, el semicírculo de alta frecuencia no es accesible a los registros por encima de los 600 °C, debido a la alta conductividad de iones óxido. También es reseñable la ausencia de evidencias de fases secundarias e impurezas, siendo en este caso el método de preparación aquél a quien se responsabiliza como causante de lo anterior.

Otro resultado equiparable a lo que podía haberse obtenido en las mediciones del componente LSGM sinterizado en este trabajo sería la contenida en el trabajo *Construcción de una Pila Cerámica de Combustible a partir de Óxidos Mixtos, con Estructura Perovskita, sintetizados por vía Mecanoquímica* [27], recogida en la figura 4.6.

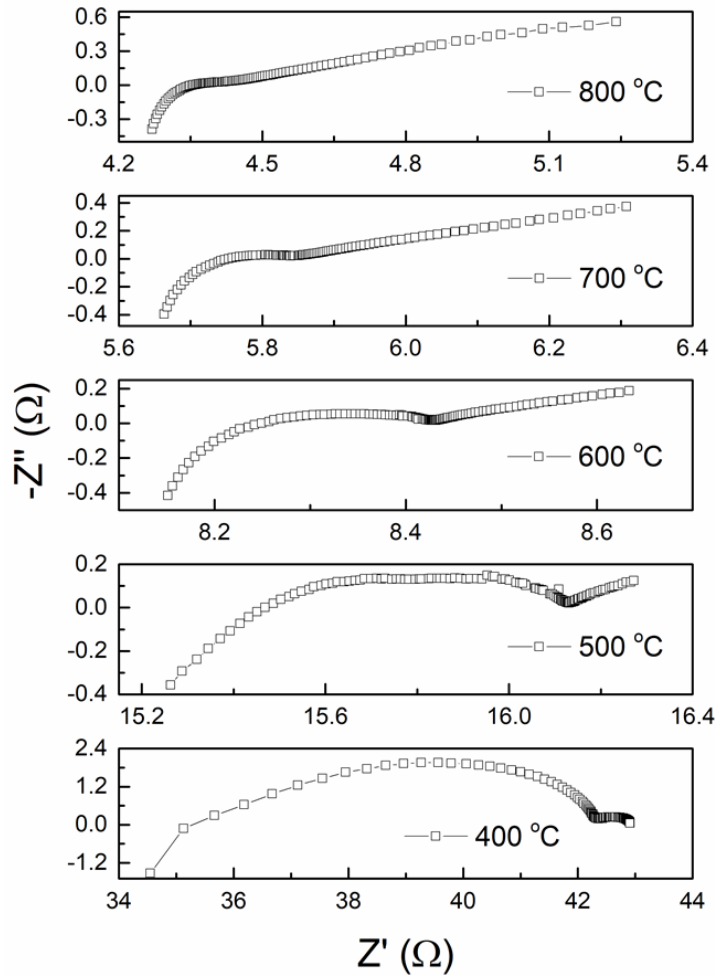


Figura 4.6: Espectro de impedancia de una muestra de LSGM a seis distintas temperaturas de operación [27].

En este estudio no se ha podido discernir la contribución de grano y de borde de grano. Esta conclusión se obtiene a través de factores como un tamaño de grano extremadamente grande, una incompleta compactación del material, es decir, de deficiencias en la fabricación del componente.

Tabla 4.3: Conductividades de una muestra de LSGM con distintas densidades [30].

$T(\sigma)$	$T(\rho) = 1300^{\circ}\text{C}$ 5.01*	1350 $^{\circ}\text{C}$ 6.01*	1400 $^{\circ}\text{C}$ 5.44*	1470 $^{\circ}\text{C}$ 4.72*	1370 $^{\circ}\text{C}$ 6.17* (vac)	1550 $^{\circ}\text{C}$ [†] 6.58*
800 $^{\circ}\text{C}$	4.74×10^{-2}	7.50×10^{-2}	6.48×10^{-2}	3.39×10^{-2}	1.07×10^{-1}	1.03×10^{-1}
702 $^{\circ}\text{C}$	1.03×10^{-2}	3.67×10^{-2}	3.35×10^{-2}	1.98×10^{-2}	5.06×10^{-2}	5.02×10^{-2}
595 $^{\circ}\text{C}$	5.44×10^{-3}	1.42×10^{-2}	1.12×10^{-2}	7.55×10^{-3}	1.54×10^{-2}	1.53×10^{-2}
492 $^{\circ}\text{C}$	7.07×10^{-4}	3.03×10^{-3}	2.31×10^{-3}	1.55×10^{-3}	2.39×10^{-3}	2.38×10^{-3}
396 $^{\circ}\text{C}$	6.84×10^{-5}	3.68×10^{-4}	2.68×10^{-4}	1.82×10^{-4}	2.15×10^{-4}	2.10×10^{-4}

*Denotes the density of that sample in g/cm^3 . [†]Sample made by conventional ceramic method, including several preheating cycles.

De esta última tabla puede extraerse que a mayor densidad de la muestra, mayor es la conductividad del volumen.

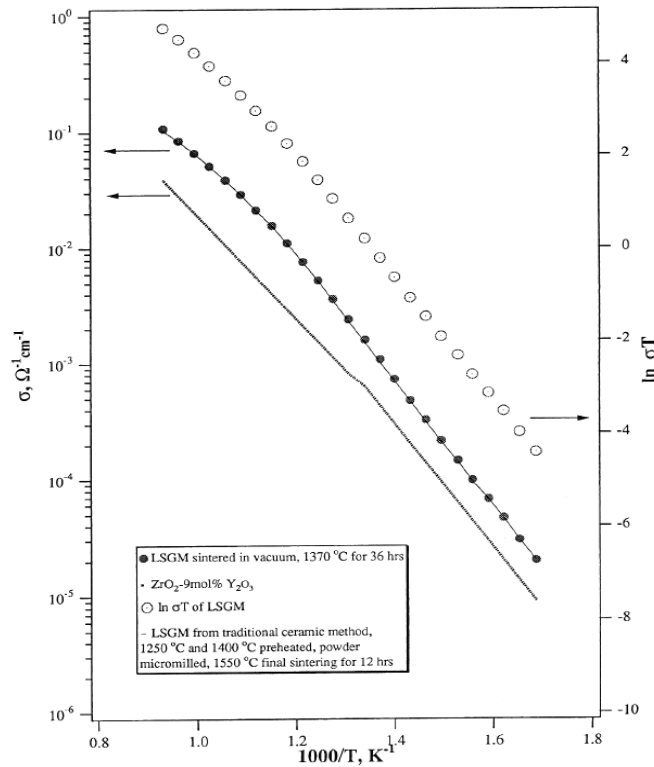


Figura 4.7: Diagrama de Arrhenius comparando una muestra de LSGM conformadas por dos métodos distintos con muestra de YSZ [30].

Como se desprende del estudio, la LSGM es mejor conductor de iones óxidos que la YSZ a todas las temperaturas registradas. Además, la LSGM es un mejor candidato para formar parte de pilas de óxidos sólidos que operen a temperaturas bajas de operación.

En lo que respecta a los **electrodos simétricos**, el hecho de combinar aspectos de materiales como la manganita de lantano (LaMnO₃, como base del componente) con la de titanato de estroncio (SrTiO₃, como dopantes de los anteriores) permite a estos componentes **combinar aspectos ventajosos** de ambos elementos y eliminar, o al menos **paliar**, los **defectos** en términos de conductividad eléctrica que estos materiales poseen.

Por una parte, la **manganita de lantano** pura tiene una **conductividad** principalmente en **condiciones oxidantes** debido a la formación de vacantes catiónicas. El material presenta una conductividad eléctrica de 0.1 mS/cm a temperatura ambiente y 0.1 mS/cm a 700 °C. Además, esta conductividad se mejora notablemente con cationes de valencia inferior en cualquiera de los sitios A y/o B de la estructura de la perovskita, como puede ser el níquel, el estroncio o el titanio, elementos que se han usado en los tres electrodos en distintas proporciones.

Para un valor de concentración de dopante inferior al 20% la conductividad del material aumenta con la temperatura y con la concentración de Sr a temperaturas inferiores a 1000 °C. Por encima de 1000 °C la conductividad se vuelve casi constante con la temperatura. La Figura 4.8 prueba las afirmaciones anteriores.

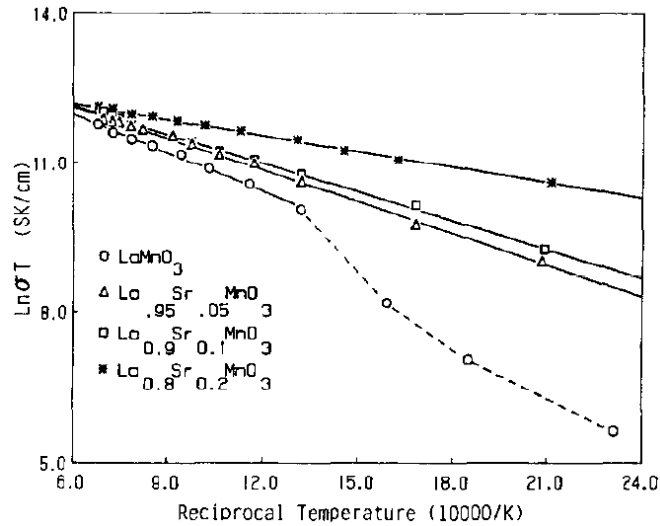


Figura 4.8: Conductividad eléctrica de la manganita de lantano sin dopar y dopada con Sr [13].

El **dopaje** con elementos como el **titanio** posibilita aumentar la **conductividad eléctrica** en **condiciones reductoras**, de manera que sirve de compensación con lo que aporta por sí sola la manganita de lantano. Como se describió en apartados anteriores, el titanato de estroncio en condiciones oxidantes es prácticamente dieléctrico, su conductividad es extremadamente baja, siendo necesario compensarlo introduciendo elementos como el hierro. Prueba de ello es lo obtenido en el espectro de impedancia de la Figura 4.9.

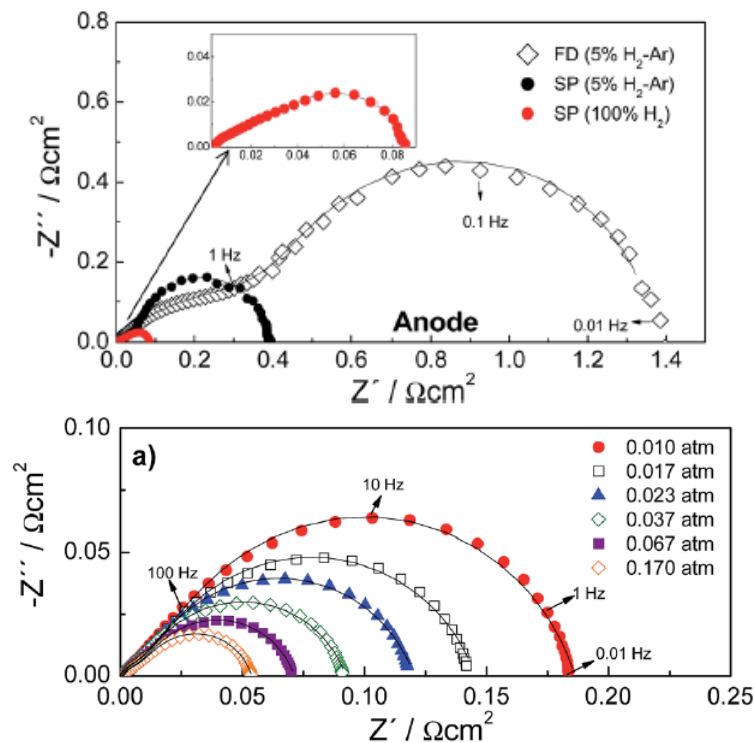


Figura 4.9: Espectro de impedancia de una muestra de titanato de estroncio en atmósferas reductoras y oxidantes [8].

De esta forma, las **fortalezas y debilidades** de cada uno de ellos son **compensadas**, estableciéndose así un componente que en el aspecto de conductividad eléctrica e iónica es robusto y polivalente, compromiso ineludible en una pila simétrica.



4.4. Medidas de propiedades mecánicas

Las propiedades mecánicas de una SOFC soportadas en el electrolito vienen determinadas principalmente por las propiedades mecánicas del mismo. Por ello, este apartado se va a centrar en las propiedades mecánicas de $\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.8 \leq x \leq 0.9$), que es el material para usar como electrolito en este tipo de SOFCs. Por ello, y entre otros artículos existentes en la bibliografía científico-técnica, se va a utilizar como referencia principal el estudio siguiente: *A review of doped lanthanum gallates as electrolytes for intermediate temperature solid oxides fuel cells: From materials processing to electrical and thermo-mechanical properties* [23]. De estos estudios, se estimarán los resultados que se hubieran producido en las mediciones sobre el componente de electrolito elaborado en este trabajo. En dicho informe se compilan distintos estudios que agrupan composiciones diversas de electrolitos, en la que se varían la composición de estos y las técnicas empleadas en realizar las mediciones.

Dentro de las propiedades mecánicas, se van a distinguir entre mediciones a **temperatura ambiente** y a la **temperatura de servicio** del componente analizado.

- **Temperatura ambiente**

En lo referente a las propiedades elásticas, la Tabla 4.4 muestra los distintos valores medidos de **módulo de Young**, **coeficiente de Poisson** y el **módulo de cizalladura** reportados en varios estudios para materiales de este tipo: $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM1020) y $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM2020). Los valores obtenidos oscilan entre los **175-190 GPa**, los **0.27-0.34** y los **70 GPa** para cada una de las propiedades mencionadas anteriormente. Además es interesante destacar que la composición del LSGM tiene influencia casi nula en el valor del módulo de Young, justo al contrario que el coeficiente de Poisson, que sí depende considerablemente de la composición. Esto puede deberse a la influencia que ejerce los dopantes en la relación entre la deformación longitudinal y transversal del electrolito. Es razonable que los valores del LSGM conformado en este TFM se sitúe entre los umbrales mencionados en la tabla 4.4 para el LSGM2020.

Tabla 4.4: Propiedades elásticas a temperatura ambiente [23].

Composition	Elastic modulus (GPa)		Shear modulus (GPa)	Poisson's ratio
	Resonance test	Bending test		
LSGM1020	~190	-	-	-
LSGM2020	175 ± 4	176	-	-
LSGM1020	176	-	69	0.27
LSGM2020	~195	-	~70	0.34

En cuanto a la **resistencia a la flexión**, la Tabla 4.5 refleja las mediciones registradas sobre dicho parámetro. De acuerdo con las conclusiones obtenidas en análisis anteriores, este parámetro es **función de la densidad** del espécimen (**porosidad**), siendo indiferente el tipo de técnica empleada en su medición, a pesar de que habitualmente las técnicas de ball-on-ring o sobre tres puntos presentan valores superiores que sobre cuatro puntos debido a la mayor superficie testeada durante la prueba. Diversos estudios han reportado que la resistencia a flexión de LSGM es independiente de la composición de este, mientras que sí que varía significativamente la presencia de porosidad, es decir la densidad de este, sin duda relacionada con el tamaño microscópico y el porcentaje de dopaje de cada catión. El rango de valores comprende entre los **183.7 MPa** y los **113 MPa**, ubicándose entre ellos el valor esperado del LSGM de este TFM.



Tabla 4.5: Resistencia a flexión a temperatura ambiente [23].

Composition	σ (MPa)	Test method
LSGM1020	162 ± 14	Ring-point orball-on-3-ball
LSGM1020	~120	3-Point bending
LSGM1020	~150	4-Point bending
LSGM2010	157 ± 15	3-Point bending
LSGM2015	140 ± 20	3-Point bending
LSGM2020	113 ± 8	3-Point bending
LSGM2020	180 ± 16	3-Point bending

En lo que respecta a los ensayos de dureza, la Tabla 4.6 presenta los resultados obtenidos en electrolitos basados en LSGM con diferentes composiciones y presencia de cationes dopantes en A.

Tabla 4.6: Medidas de dureza a temperatura ambiente [23].

Composition	Hardness (GPa)	Resistance to indentation (MPa \sqrt{m})
La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ} (LSGM1015)	-	~1.63
La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ} (LSGM1020)	-	~1.28
La _{0.9} Ba _{0.1} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ} (LBGM1020)	8.4 ± 0.2	0.76 ± 0.07
La _{0.9} Ca _{0.1} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ} (LCGM1020)	8.6 ± 0.2	0.68 ± 0.14
La _{0.9} Sr _{0.1} Ga _{0.8} Mg _{0.2} O _{3-δ} (LSGM1020)	7.0 ± 0.2	0.93 ± 0.10
La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.9} Mg _{0.1} O _{3-δ} (LSGM2010)	8.2 ± 0.2	1.00 ± 0.06
La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.85} Mg _{0.15} O _{3-δ} (LSGM2015)	7.8 ± 0.4	1.11 ± 0.10
La _{0.8} Sr _{0.2} Ga _{0.8} Mg _{0.1} O _{3-δ} (LSGM2020)	-	1.22 ± 0.06
LaGaO ₃	~9.4	~0.7

La **dureza** de las distintas composiciones de LSGM oscila entre **7-8.2 GPa** y la **resistencia a la indentación** alrededor de **0.9-1.1 MPa \sqrt{m}** , siendo estos números indicativos acerca del valor que presentaría el LSGM de este TFM.

La resistencia a la indentación de las composiciones sustituidas por bario y calcio son significativamente menores que la resistencia de LSGM1020 (>20%), que sugieren que la sustitución de estroncio por otras tierras alcalinas no ofrece ninguna ventaja al menos en términos de integridad mecánica. Además, la resistencia a la indentación notificada y la dureza del galato de lantano de un solo cristal (LaGaO₃) son alrededor de 0.7 MPa \sqrt{m} y 9.4 GPa, respectivamente. Por lo tanto, la resistencia a la hendidura para el LSGM1020 policristalino es significativamente mayor que la de LaGaO₃ de un solo cristal, pero la dureza más baja del LSGM policristalino en comparación con el monocristal indica la disminución de la resistencia a la penetración en un conjunto policristalino.

Por último, en recientes estudios también se ha investigado la **relación entre las propiedades eléctricas y mecánicas** en el LaGaO₃ dopado con Sr y Mg en términos de dureza y conductividad iónica.

Mientras que el efecto de las diferentes microestructuras en las propiedades eléctricas de los electrolitos LSGM se determinó mediante espectroscopia de impedancia, la influencia de la dureza se extrajo mediante la técnica de indentación instrumentada en el desplazamiento máximo en la superficie de 2000 nm o hasta alcanzar una carga máxima aplicada de 650 mN (Figura 4.10).

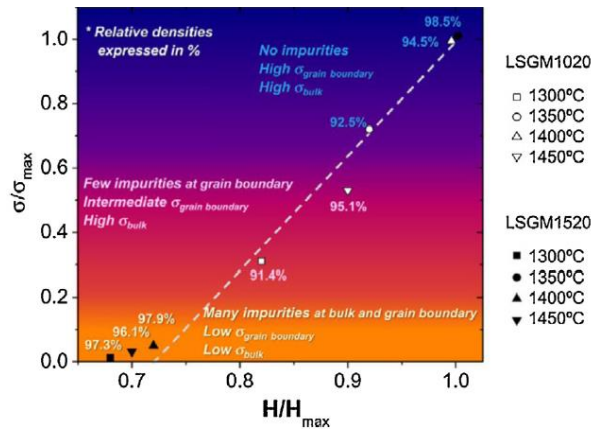


Figura 4.10: Relación entre la conductividad iónica y la dureza [23].

Los resultados mostraron una **correlación lineal** entre la dureza y la conductividad iónica en el rango de temperatura de 500-660 °C, indicando así que ambas propiedades estaban **fuertemente influenciadas por la densidad relativa y la pureza** de las muestras.

Puede deducirse que tanto las propiedades eléctricas como las mecánicas están afectadas por propiedades microestructurales como la densidad relativa y la presencia de las **fases secundarias** como $LaSrGaO_4$ y $LaSrGa_3O_7$. Por lo tanto, se obtiene la **conductividad iónica más alta y la dureza máxima** para las muestras con **una sola fase de perovskita** (sin impurezas) y **alta densidad relativa**. Por el contrario, las muestras con una segregación significativa de las fases secundarias en los límites del grano dieron lugar a una fuerte caída en la conductividad de los límites de grano y la dureza, disminuyendo así la conductividad iónica total. Por tanto, estas propiedades se limitan principalmente por la cantidad de fases secundarias en los límites de grano.

- **Temperatura de operación**

Ni que decir tiene que determinar las propiedades mecánicas de LSGM a temperaturas de operación es vital para fabricar SOFCs que sean lo más fiable posible desde el punto de vista mecánico. Como en el apartado anterior, vamos a extraer conclusiones valiéndonos de resultados experimentales anteriores publicados en revistas científico-técnicas sobre electrolitos de LSGM1020 ($La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-\delta}$), que nos permitan anticipar o extraer en modo alguno conclusiones válidas para nuestro electrolito. Para ello, tomaremos como guía el estudio realizado por Okamura y colaboradores [121 del artículo], quienes determinaron las propiedades elásticas (módulo de Young, coeficiente de Poisson y el módulo de cizalladura) de electrolitos LSGM1020 a diferentes temperaturas en el rango de temperatura ambiente a 1100 °C. Estos valores se resumen en la Tabla 4.7, que se muestra a continuación.

Tabla 4.7: Propiedades elásticas entre temperatura ambiente (RT) y 1100 °C (1373 K) [23].

Temperature (K)	Elastic modulus (GPa)	Shear modulus (GPa)	Poisson's ratio	Internal friction ($\times 10^{-3} Q^{-1}$)
RT	176	69.0	0.27	0.9
373	174	68.4	0.27	1.0
473	165	65.0	0.28	3.0
573	155	60.6	0.30	2.5
673	142	54.9	0.35	3.0
773	130	48.3	0.39	5.5
873	121	43.6	0.25	3.5
973	125	50.0	0.30	2.0
1073	136	52.3	0.33	1.9
1173	141	53.1	0.34	1.8
1273	142	53.1	0.34	1.9
1373	140	52.2	0.34	2.0

Tal y como puede apreciarse, el módulo elástico muestra un **comportamiento anómalo en el rango de temperatura**. Disminuyó rápidamente en el rango de temperatura de 200 a 400 °C, luego aumentó en el rango de temperatura de 600 a 900 °C, y finalmente disminuyó de nuevo. El **módulo de cizalladura** también exhibió el **mismo comportamiento** que el módulo elástico, y el **coeficiente de Poisson**, que mostró una variación



notable alrededor de 600 °C. Estas variaciones se atribuyen a **cambios estructurales sucesivos** de la LSGM en el rango de temperatura intermedio.

En un comportamiento habitual y lógico, la **fricción interna del LSGM debe aumentar monótona y gradualmente** con el aumento de la temperatura, siempre y **cuando no haya cambios internos** (es decir, cristalográficos o microestructurales) en los materiales. Sin embargo, la variación de la fricción interna muestra dos picos visibles según la Tabla 4.7: uno es alrededor de 200 °C y el otro es alrededor de 500 °C. Esto puede deberse a que se registró un **cambio en la estructura cristalina de pseudo-ortorrómbica a pseudo-romboédrica** a una temperatura entre 250 y 500 °C, y se transformó a **romboédrica** a una temperatura entre 500 y 750 °C.

Las transformaciones de fase de la LSGM en el rango de temperatura de 300-600 °C y los cambios resultantes en el comportamiento interno también van acompañadas de una **disminución significativa de la resistencia a flexión**.

Según Baskaran et al., la resistencia medida de la LSGM1020 fue más baja a temperaturas elevadas que a temperatura ambiente, en el rango de 600 a 1000 °C, alcanzando una meseta de resistencia de 100 MPa para este rango de temperaturas. En comparación, Drennan et al. informan de una resistencia muy baja medida en flexión biaxial para la LSGM1020 a 900 °C, fue sólo alrededor de 55 MPa.

Por el contrario, otros autores llegan a que la resistencia de la LSGM2020 se mantuvo casi constante de 121 MPa a 126 MPa evaluados a temperatura ambiente y a 800 °C. Podría por tanto asemejarse a este valor el esperado en la muestra de este trabajo de acuerdo con la similitud en la composición del electrolito.



5 CONCLUSIONES

A lo largo de esta memoria se ha realizado el proceso de elaboración y mediciones de los componentes de una pila simétrica SOFC. Algunos aspectos que destacar durante este desarrollo son los siguientes:

- Se ha utilizado un procedimiento para elaborar los materiales en polvo a partir de los reactivos poco usado en esta disciplina, como es la síntesis mecanoquímica. Con esta técnica se pretende, entre otros aspectos, el ahorro eficiente de energía térmica y sintetizar materiales nanoestructurados con alta homogeneidad.
- Se han elaborado hasta tres modelos de electrodos y un modelo de electrolito, con el objetivo de ampliar las opciones de análisis y viabilidad del concepto de pila simétrica con componentes de distinta composición.
- Se ha realizado la caracterización de la pila simétrica a través de tres áreas: la caracterización microestructural mediante la técnica de difracción de rayos-X, la caracterización eléctrica a través de la técnica de medidas de impedancia compleja y la caracterización mecánica a través de las técnicas de nanoindentación instrumentada y ensayo de flexión. Estas dos últimas caracterizaciones no han podido llevarse a la práctica debido a los acontecimientos de la pandemia de COVID-19, por lo que se ha optado a una descripción del estado del arte, es decir, relacionar a partir de trabajos semejantes anteriores que podría haberse obtenido en la realidad de haberse llevado estas caracterizaciones.
- Los resultados de la caracterización microestructural, en consonancia con lo previsto, muestra que se ha obtenido un electrolito con estructura perovskita del tipo LSGM y tres electrodos con ciertas variaciones en su estructura microscópica del tipo LSM y que muestran compatibilidad con el electrolito, que redundaría en la práctica a una pila de combustible simétrica viable.
- De acuerdo con trabajos anteriores, la caracterización eléctrica de la pila de combustible conlleva la afirmación de que se hubiera registrado en dicha caracterización las características adecuadas de conductividad en los electrodos de acuerdo con lo buscado en su concepción. Esto se debe al hecho de combinar las propiedades conductoras tanto en medios reductores como en medios oxidantes, de manera que se posibilite el funcionamiento de dichos electrodos como cátodo y como ánodo, haciendo válido el concepto de simetría. En cuanto al electrolito, las características eléctricas serán semejantes a otros electrolitos LSGM de trabajos previos, según la extensa bibliografía aportada.
- Finalmente, en lo que respecta a la caracterización mecánica, el electrolito LSGM se encuentra suficientemente estudiado en los recursos bibliográficos presentados, tanto en aspectos de composición como en las técnicas empleadas, por lo que las propiedades mecánicas del elaborado en este trabajo deben encontrarse en los rangos medidos de dichas fuentes.



BIBLIOGRAFÍA

- [1] ADLER, STUART B., 2004, Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes. *ChemInform*. 2004. Vol. 35, no. 50. DOI 10.1002/chin.200450217. Wiley.
- [2] ALVARADO-FLORES, J. y ÁVALOS-RODRÍGUEZ, L., 2013, Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). *Revista Mexicana de Física*. 2013. Vol. 59, p.66-87.
- [3] BHALLA, A.S., GUO, RUYAN and ROY, RUSTUM, 2000, The Perovskite Structure—a review of its role in ceramic science and technology. *Materials Research Innovations*. 2000. Vol. 4, no. 1, p.3-26. DOI 10.1007/s100190000062. Informa UK Limited.
- [4] BP, 2019, Statistical Review of World Energy [online]. [Consultado el 10 de febrero 2020]. Disponible en: <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf>.
- [5] BURMEISTER, CHRISTINE FRIEDERIKE y KWAEDE, ARNO, 2013, Process engineering with planetary ball mills. *Chemical Society Reviews*. 2013. Vol. 42, no. 18, p.7660. DOI 10.1039/c3cs35455e. Royal Society of Chemistry (RSC).
- [6] CARTA GONZÁLEZ, JOSÉ ANTONIO, 2009, Centrales de energías renovables. Madrid: Pearson Prentice Hall.
- [7] CONTRERAS LÓPEZ, ALFONSO y MOLERO MENESES, MARIANO, 2006, Ciencia y tecnología del medioambiente. Madrid: UNED - Universidad Nacional de Educación a Distancia.
- [8] DOS SANTOS-GÓMEZ, L., PORRAS-VÁZQUEZ, J. M., LOSILLA, E. R. y MARRERO-LÓPEZ, D., 2015, Ti-doped SrFeO₃ nanostructured electrodes for symmetric solid oxide fuel cells. *RSC Advances*. 2015. Vol. 5, no. 130, p. 107889-107895. DOI 10.1039/c5ra23771h. Royal Society of Chemistry (RSC).
- [9] FERNÁNDEZ-ROPERO, A.J., PORRAS-VÁZQUEZ, J.M., CABEZA, A., SLATER, P.R., MARRERO-LÓPEZ, D. y LOSILLA, E.R., 2014, High valence transition metal doped strontium ferrites for electrode materials in symmetrical SOFCs. *Journal of Power Sources*. 2014. Vol. 249, p. 405-413. DOI 10.1016/j.jpowsour.2013.10.118. Elsevier BV.
- [10] FISCHER-CRIPPS, ANTHONY C, 2011, Nanoindentation. New York: Springer.
- [11] ISHIHARA, TATSUMI, 2009, Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells. Boston, MA: Springer-Verlag US.
- [12] LASIA, ANDRZEJ, 2014, Electrochemical impedance spectroscopy and its applications. New York: Springer.
- [13] RUIZ MORALES, JUAN CARLOS, 2008, Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC). La Laguna: Centro de la Cultura Popular Canaria.
- [14] RUIZ-MORALES, JUAN CARLOS, MARRERO-LÓPEZ, DAVID, CANALES-VÁZQUEZ, JESÚS e IRVINE, JOHN T. S., 2011, Symmetric and reversible solid oxide fuel cells. *RSC Advances*. 2011. Vol. 1, no. 8, p. 1403. DOI 10.1039/c1ra00284h. Royal Society of Chemistry (RSC).
- [15] S.L. REIS, E.N.S. MUCCILLO, 2015, "Phase composition, densification and electrical conductivity of La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{3-δ} consolidated by the two-stage sintering method" *Ceramic International* 41, 14299-14305.
- [16] S.L. REIS, E.N.S. MUCCILLO, 2016, "Microstructure and electrical conductivity of fast fired Sr- and Mg-doped lanthanum gallate" *Ceramic International* 42, 7270-7277.
- [17] Y.C. WU, M.Z. LEE, 2013, "Properties and microstructural analysis of La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-δ} solid electrolyte ceramic" *Ceramic International* 39, 9331-9341.
- [18] P. DATTA, P. MAJEWSKI, F. ALDINGER, 2007 "Structural studies of Sr- and Mg-doped LaGaO₃" *J. of Alloys and Compounds* 438, 232-237
- [19] P.S. CHO, S.Y. PARK, Y. HO CHO, S.J. KIM, Y.C. KANG, T. MORI, J.H. LEE, 2009, "Preparation of LSGM



powders for low temperature sintering” *Solid State Ionics* 180, 788-791.

[20] R.C. BISWAL, K. BISWAS, 2013 “Synthesis and characterization of Sr²⁺ and Mg²⁺ doped LaGaO₃ by co-precipitation method followed by hydrothermal treatment for solid oxide fuel cell application” *J. of the European Ceramic Society* 33, 3053-3058.

[21] R. MORICHE, D. MARRERO-LÓPEZ, F.J. GOTOR, M.J. SAYAGUÉS, 2014, “Chemical and electrical properties of LSM cathodes prepared by mechanosynthesis” *J. of Power Sources* 252, 43-50.

[22] M.J. SAYAGUÉS, J.M. CÓRDOBA, F.J. GOTOR, 2012, “Room temperature mechanosynthesis of the La_{1-x}Sr_xMnO_{3±δ} (0≤x≤1) system and microstructural study” *J. of Solid State Chemistry* 188, 11-16

[23] MORALES, M., ROA, J.J., TARTAJ, J. and SEGARRA, M., 2016, A review of doped lanthanum gallates as electrolytes for intermediate temperature solid oxides fuel cells: From materials processing to electrical and thermo-mechanical properties. *Journal of the European Ceramic Society*. 2016. Vol. 36, no. 1, p. 1-16. DOI 10.1016/j.jeurceramsoc.2015.09.025. Elsevier BV

[24] K. YAMAJI, T. HORITA, M. ISHIKAWA, N. SAKAI, H. YOKOKAWA, 1999 “Chemical stability of the La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85} electrolyte in a reducing atmosphere” *Solid State Ionics* 121, 217-224.

[25] SARAVANAN, RAMACHANDRAN, 2018, *Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) Materials*.

[26] SHETTY, DINESH K., ROSENFELD, ALAN R., MCGUIRE, PAULA, BANSAL, GIRAJ K. y DUCKWORTH, WINSTON H., 1980, Biaxial Flexural Tests for Ceramic. *Ceramic Bulletin*. 1980. Vol. 59, no. 12.

[27] TANG, YUNQING, 2018, Construcción de una Pila Cerámica de Combustible a partir de Óxidos Mixtos, con Estructura Perovskita, sintetizados por vía Mecanoquímica. Sevilla: Escuela Internacional de Posgrado, Universidad de Sevilla.

[28] TAO, SHANWEN and IRVINE, JOHN T.S., 2004, Discovery and Characterization of Novel Oxide Anodes for Solid Oxide Fuel Cells. *The Chemical Record*. 2004. Vol. 4, no. 2, p. 83-95. DOI 10.1002/tcr.20003. Wiley.

[29] WASEDA, YOSHIO, MATSUBARA, EIICHIRO and SHINODA, KOZO, 2011, X-ray diffraction crystallography. Berlin: Springer Verlag.

[30] HUANG, KEQIN, FENG, MAN y GOODENOUGH, JOHN B., 1996, Sol-Gel Synthesis of a New Oxide-Ion Conductor Sr- and Mg-Doped LaGaO₃ Perovskite. *Journal of the American Ceramic Society*. 1996. Vol. 79, no. 4, p. 1100-1104. DOI 10.1111/j.1151-2916.1996.tb08554.x. Wiley.

