INFORME FINAL

Fundación Domingo Martínez. Ayudas a la investigación año 2017. Área de Materiales.

Proyecto: "Optimización del rendimiento de un sistema reversible SOFC-SOEC mediante la alteración de sus propiedades electroquímicas y la utilización de intercapas activas y graduales".

Investigador responsable: Domingo Pérez Coll (ICV-CSIC)

Miembros principales: Domingo Pérez Coll, Glenn C. Mather, Víctor Zapata Ramírez, Daniel Muñoz Gil

Resumen

El **hidrógeno** constituye un vector energético clave para un futuro sistema de generación de energía autosostenible y libre de emisiones contaminantes. Sin embargo, en la actualidad los métodos habituales de obtención de este combustible requieren del uso de hidrocarburos, lo que constituye una fuente de emisiones de CO_2. Mediante la utilización de sistemas reversibles basados en celdas de óxidos sólidos que puedan trabajar como **pila de combustible** y como **electrolizador**, se podría aprovechar el exceso de energía eléctrica durante los momentos de bajo consumo para producir hidrógeno, y luego producir electricidad mediante el uso de este combustible en los momentos de mayor demanda. Se cubrirían espacios de generación de **energía limpia**, y permitiría aprovechar la energía residual para almacenar en combustibles y así progresar hacia un futuro energético sin emisiones contaminantes y autosuficiente. **El proyecto** se ha focalizado en la optimización del rendimiento y estabilidad de los materiales para un **sistema reversible** que pueda actuar como **pila de combustible de óxido sólido** (SOFC) y **como electrolizador de óxido sólido** (SOEC). Dichos sistemas electroquímicos trabajan a alta temperatura y están formados por un ánodo, un cátodo y un electrolito, constituidos íntegramente por óxidos cerámicos con conducción eléctrica. Para obtener sistemas aplicables en la práctica, se requiere de materiales con bajos consumos energéticos durante los procesos eléctricos y electroquímicos globales. La optimización llevada a cabo en el proyecto se ha centrado en tres aspectos fundamentales que tienen incidencia directa en el rendimiento de los materiales cerámicos empleados en los dispositivos: **1)** la optimización de las **propiedades iónicas y electrónicas** de los materiales que conforman el electrodo de aire; **2)** la utilización de **intercapas activas**, y **3)** el uso de **multicapas graduales** que permitan un mejor acomplamiento térmico entre los diferentes componentes. Se ha preparado una muy amplia gama de composiciones como materiales de **electrodo de aire**, basadas principalmente en el sistema $\mathbf{SrCo_{1-x-y}M_xN_yO_{3-\delta}}$ **(M=Sb, Mo; N=Fe)**, utilizando métodos de síntesis avanzados como el método de Pechini modificado y la liofilización. Con estos métodos se ha conseguido que las fases cristalinas hayan sido obtenidas a temperaturas relativamente bajas y, como consecuencia, se han obtenido microestructuras con adecuados grados de porosidad y tamaño de grano. El estudio de la conducción eléctrica mostró que los materiales son conductores electrónicos mayoritariamente y que a medida que el Fe es introducido en la posición del Co, la conductividad electrónica disminuye, pero mejora la compatibilidad térmica. Los estudios de conductividad iónica por medio de un método avanzado de eficiencia faradaica, permitieron encontrar una relación directa entre el rendimiento como electrodo de aire y la conductividad iónica, a pesar de ser una componente minoritaria de este tipo de materiales. Se realizadon estudios de rendimiento electroquímico mediante espectroscopía de impedancias en el rango de temperatura de 500-900 ºC y además se analizó el efecto de actuar en un electrolizador o en una pila de combustible, mediante la polarización de los sistemas en modo anódico y catódico en condiciones de aire. Se introdujeron **multicapas graduales** entre el electrolito y el electrodo de aire, de forma que el coeficiente de expansión térmica entre ambos fue suavizándose, lo que mejora la estabilidad térmica a largo plazo. El rendimiento electroquímico de los nuevos sistemas mostró valores intermedios entre los materiales más eficientes y los de mejor compatibilidad térmica, siendo este un aspecto muy interesante para ser aplicado a los dispositivos. Se emplearon **intercapas activas** que permitieron obtener **rendimientos** electroquímicos muy superiores a los de los sistemas simples. La mejora de rendimiento fue muy notable sobre todo a **temperaturas intermedias**, donde se presentan las principales limitaciones para la obtención de desarrollos de potencia adecuados, ya que los procesos cinéticos y de transporte eléctrico son más resistivos en ese rango. La deposición de las multicapas graduales y las intercapas activas se realizó mediante diferentes metodologías, que requirieron estudios muy detallados. En concreto, se utilizó la **deposición por pintado**, por **"recubrimiento con giro"** y por **"pirólisis con rociado",** proporcionando este último método unos resultados muy prometedores y revelándose como una metodología preferencial para la preparación de intercapas delgadas. Se prepararon **celdas de combustible soportadas en el electrolito** y en el **electrodo de combustible**, para lo cual se requirió la optimización de los procesos de fabricación de cada componente, que permitiera tener los electrodos porosos y el electrolito denso. Las celdas de combustible soportadas en el electrolito produjeron desarrollos de potencia satisfactorios, con una esperable mejora a medida que se diminuye el espesor del soporte conductor iónico. El proceso de fabricación de las celdas soportadas en el ánodo fue optimizado, efectuándose la evaluación de la potencia desarrollada por las mismas en la parte final del proyecto. Los resultados del proyecto confirmaron que **la introducción de las intercapas activas** es una solución viable para la **mejora del rendimiento** de los sistemas **SOFC-SOEC** a temperaturas intermedias.

Desarrollo del Proyecto.

Objetivo 1. Síntesis y caracterización de los materiales de electrolito y de electrodos.

Tarea 1.1. Preparación de los materiales de electrolito y electrodo de aire

T.1.1.1. Electrolitos.

Se han preparado a partir de polvo comercial de **$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$** (CGO, Rhodia). La estructura cristalina analizada mediante difracción de rayos X (DRX), confirmó la presencia de la fase única de fluorita (**Fig. 1a**). Se prepararon también electrolitos modificados de **$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$+ 2mol%Co** mediante un proceso de impregnación y posterior calcinado a 650 ºC. Mediante DRX se confirmó que las muestras preparadas conservan la estructura única de fluorita que existía previamente (**Fig. 1b**) al nivel de resolución de esta técnica.

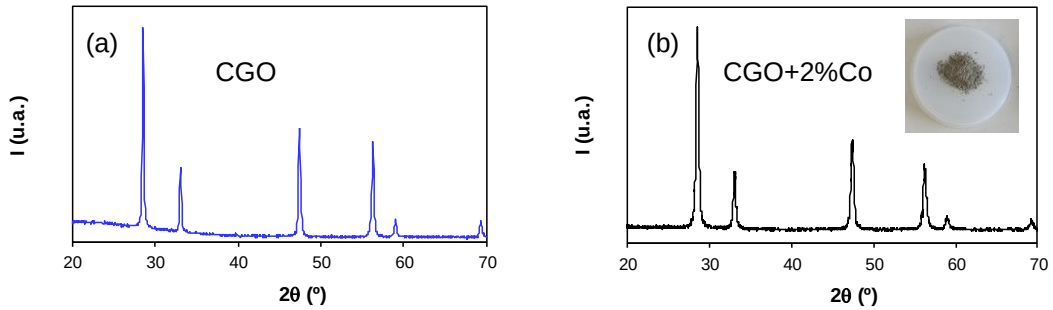

Fig. 1. Patrones de difracción de rayos X de los materiales de electrolito $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ (a) y $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$+ 2%Co (b).

T.1.1.2. Electrodos de aire.

Se realizó la síntesis de los **materiales de electrodo de aire** mediante el método de **nitrato-citrato** (Pechini) de los compuestos a base de **$SrCo_{1-x-y}M_xN_yO_{3-\delta}$ (M=Sb, Mo; N=Fe)**. Este método de síntesis está constituido por diversas etapas que incluyen la utilización de agentes ligantes y complejantes que facilitan la obtención de las estructuras deseadas a temperaturas más bajas que las utilizadas en los métodos tradicionales. Algunas de las composiciones se prepararon también por **liofilización**, como método alternativo, mediante el cual las disoluciones estequiométricas fueron deshidratadas en un proceso de sublimación a baja presión.

El desarrollo de la fase cristalina durante la síntesis por estado sólido se fue controlando por DRX. Los compuestos sintetizados fueron desagregados en un molino de bolas para facilitar los procesos de adhesión de las diferentes composiciones con los materiales de electrolito y facilitar la densificación para la caracterización eléctrica. Se realizó la síntesis de las composiciones presentadas en la **Tabla 1.1** para ser usadas como **electrodo de aire** en los sistemas de pila/electrolizador.

Tabla 1.1. Principales composiciones preparadas como electrodos de aire con las combinaciones catiónicas de Sb, Mo, Fe y Co.

Sb	Mo
$SrFeO_{3-\delta}$	$SrFe_{0.95}Mo_{0.05}O_{3-\delta}$
$SrFe_{0.9}Sb_{0.1}O_{3-\delta}$	$SrFe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$
$SrFe_{0.45}Co_{0.45}Sb_{0.1}O_{3-\delta}$	$SrFe_{0.45}Co_{0.45}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$
$SrFe_{0.475}Co_{0.475}Sb_{0.05}O_{3-\delta}$	$SrCo_{0.475}Fe_{0.475}Mo_{0.05}O_{3-\delta}$
$SrFe_{0.5}Co_{0.5}O_{3-\delta}$	$SrCo_{0.95}Mo_{0.05}O_{3-\delta}$,
$SrCo_{0.9}Sb_{0.1}O_{3-\delta}$	$SrCo_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$

La **Fig. 2** muestra unos ejemplos de los patrones de difracción monofásicos obtenidos en algunas de las composiciones preparadas. Se realizó el refinamiento Rietveld de las fases cristalinas para determinar los parámetros característicos de las mismas.

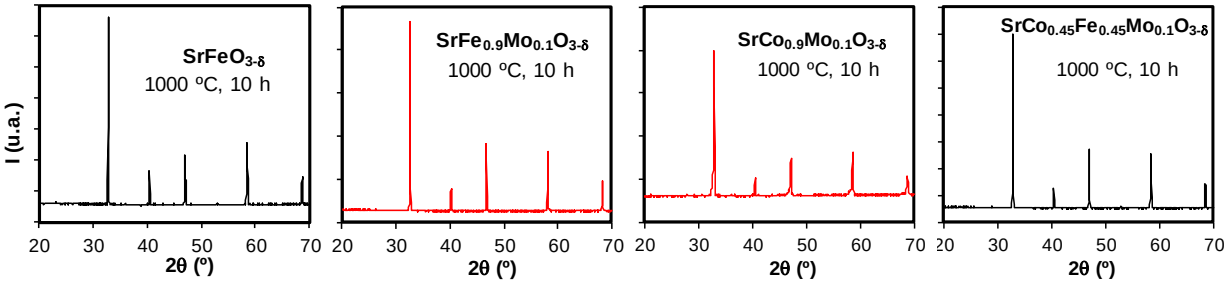

Fig. 2. Ejemplos de los patrones de difracción de rayos X de los compuestos policristalinos de electrodo de aire $SrFeO_{3-\delta}$, $SrFe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$, $SrCo_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ y $SrCo_{0.45}Fe_{0.45}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ tratados a 1000 ºC, 10 h.

Se realizó la preparación y caracterización por DRX de las composiciones de **$Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2-\delta}$, $Ce_{0.7}Pr_{0.3}O_{2-\delta}$, $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2-\delta}$+ 2 mol % Co y $Ce_{0.7}Pr_{0.3}O_{2-\delta}$+ 2 mol % Co** como materiales con altas prestaciones de conducción ambipolar para ser utilizados como material de **intercapa electroquímicamente activa** para el electrodo de aire.

Tarea 1.2. Preparación de los materiales de electrodo de combustible

T1.2.1. Se realizó la preparación de los polvos de composites de **NiO-$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$**, que se usaron como **electrodo de combustible** de las celdas reversibles pila/electrolizador, mediante un proceso de mezcla en un molino de bolas, en las proporciones respectivas de 50% en volumen de cada una de ellas. Mediante DRX se comprobó que cada una de las composiciones iniciales mantiene íntegra su estructura cristalina y que no se produce reacción entre las diferentes fases (**Fig. 3a**).

T1.2.2. Se prepararon muestras sinterizadas de NiO-$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ mediante un proceso de prensado uniaxial y sinterización a 1300-1500 ºC (**Fig. 3b**), para formar los sustratos porosos mediante los que se construyen las monoceldas de combustibles.

Las muestras inicialmente presentaron grados de porosidad intermedios (**Fig. 3c**) que fueron aumentados mediante un proceso de reducción de NiO a Ni en el electrodo del combustible. Para mejorar el proceso de difusión gaseosa, se utilizó un formador de poros, a base de almidón, durante el proceso de sinterización del electrodo de combustible, mostrando un gran aumento en el volumen de poros de las microestructuras (ver Tarea 5.1, donde se detalla la preparación de las monoceldas de combustibles).

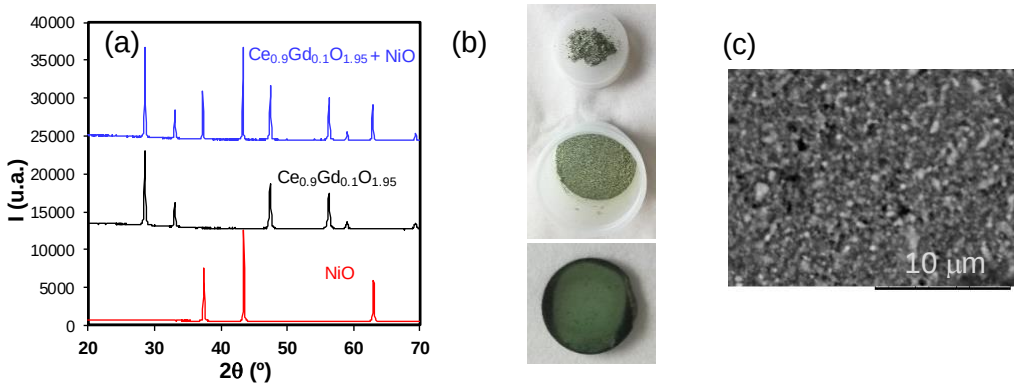

Fig. 3. Patrones de DRX correspondientes a NiO, CGO y al composite NiO+CGO tratado a 1000 ºC durante 10 horas (a); imagen óptica (b) y de microscopía electrónica de barrido (c) de una muestra de NiO+CGO prensada y sinterizada a 1300 ºC.

Objetivo 2. Estudio de las propiedades de transporte mixto de los materiales propuestos con el objetivo de identificar las distintas componentes de conducción eléctrica.

Tarea 2.1. Estudio de la conductividad electrónica e iónica de los compuestos preparados como electrodos de aire e intercapas activas.

T2.1.1. Las composiciones en estudio (preparadas en la Tarea 1.1) se prensaron en forma de barras rectangulares y se sinterizaron a 1200 ºC. Se colocaron electrodos con hilos y pasta de platino separados en cuatro contactos, seguido de un proceso de calentamiento a 950 ºC.

T2.1.2. Se realizaron las medidas eléctricas de **conductividad electrónica** mediante un proceso de **cuatro electrodos en corriente continua** de las composiciones preparadas en la Tarea 1.1 (**Tabla 1.1**), en el intervalo de temperatura de 150-900 ºC en gases de oxígeno, aire sintético y nitrógeno para determinar el tipo de componente eléctrica mayoritaria.

La Fig. 4a presenta un ejemplo de las curvas de corriente-voltaje en atmósfera de O_2 del material de $SrFeO_3$. A partir de estas curvas se determinaron los valores de **conductividad total**, que aumenta al cambiar la atmósfera de **N_2 a aire y a O_2 (atmósferas más oxidantes)** característico de la **conductividad electrónica por huecos (tipo p)**, **Fig. 4b.** La comparación de las composiciones en función de la temperatura en atmósfera de oxígeno, mostró que las conductividades aumentan al aumentar la temperatura hasta llegar a un máximo en el rango 250-450 ºC y luego disminuyen para temperaturas mayores. Para analizar el efecto de la temperatura sobre la conductividad se determinó el **contenido de oxígeno** de los materiales por **valoración redox y termogravimetría**.

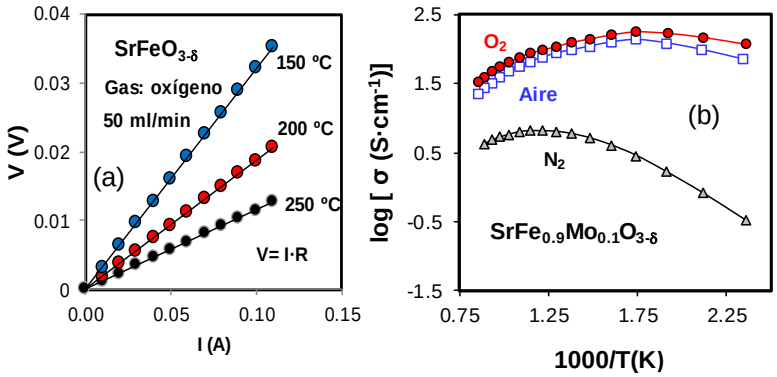

Fig. 4. (a) Curvas de corriente-voltaje obtenidas en la caracterización eléctrica en O_2 para $SrFeO_{3-\delta}$ a diferentes temperaturas; (b) conductividad electrónica frente a la inversa de la temperatura en diferentes atmósferas de N_2, aire y O_2 para $SrFe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$.

La Fig. 5 muestra la evolución del contenido de oxígeno de algunas de las muestras estudiadas en función de la temperatura de trabajo. El contenido de oxígeno se mantiene bastante estable desde temperatura ambiente hasta unos 400 ºC, mientras que para temperaturas superiores desciende drásticamente, produciendo la disminución de conductividad observada en la **Fig. 4b**, debido a la disminución de portadores electrónicos por huecos. La introducción de los dopantes de **Co, Mo y Sb** produce un aumento muy importante de la **conductividad electrónica**, con valores entre **2-6 veces superiores** a los de la composición sin dopar de **$SrFeO_3$** a 700 ºC. Las muestras **dopadas con Co** son las que presentan mayor conductividad electrónica, debido a que mantienen altos niveles de contenido de oxígeno, sin embargo los resultados mostraron valores de **expansión térmica** muy altos, que pueden resultar en procesos de delaminación cuando se utilizan con los electrolitos.

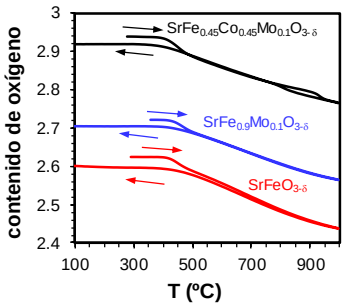

Fig. 5. Contenido de oxígeno en función de la temperatura para las composiciones $SrFeO_{3-\delta}$, $SrFe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ y $SrCo_{0.45}Fe_{0.45}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ en atmósfera de aire.

T.2.1.3. Se realizaron medidas de **conductividad iónica** de los materiales predominantemente electrónicos mediante **eficiencia faradaica** utilizando una celda electroquímica preparada específicamente en nuestro laboratorio. Los resultados (**Fig. 6a**) muestran unos números de transporte iónico del orden de 10^{-5} para T≈ 650-700 ºC, lo que confirma que la conductividad electrónica es la componente mayoritaria de conducción. Por otro lado, los números de transporte iónico aumentan en unos 2 órdenes de magnitud al subir la temperatura hasta 900 ºC, aumentando así el porcentaje de componente iónica a altas temperaturas.

Mediante los números de transporte iónico y la conductividad total se determinó la conductividad iónica, que aparece representada en función de la inversa de la temperatura en la **Fig. 6b** para las las composiciones $SrFeO_{3-\delta}$, $SrFe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$, y $SrCo_{0.45}Fe_{0.45}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$. La conductividad iónica aumenta con la temperatura, debido al claro aumento que se produce en la movilidad de las vacantes de oxígeno. El codopado de las composiciones con **Co y Mo** produce conductividades iónicas comparables a las de los típicos electrolitos a base de ceria (CGO) a altas temperaturas. Sin embargo, la disminución de la temperatura disminuye no sólo la movilidad de los portadores iónicos sino también la concentración de los mismos, debido al mayor contenido de oxígeno (**Fig. 5**), descendiendo drásticamente la conductividad iónica por vacantes de oxígeno (**Fig. 6b**).

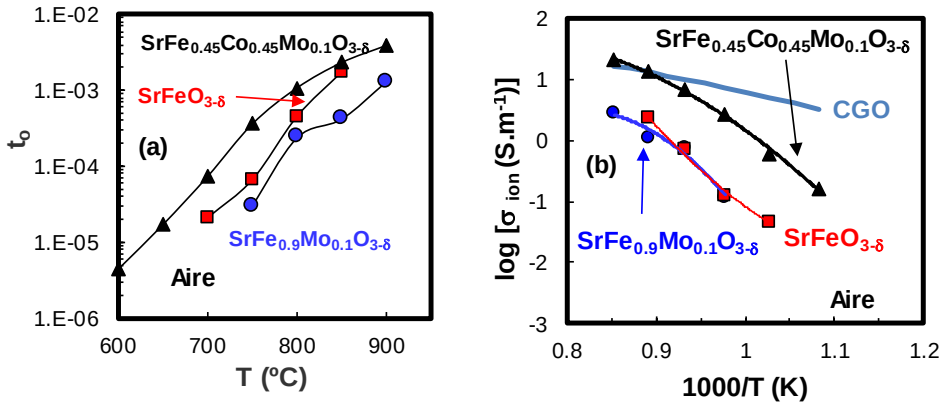

Fig. 6. (a) Números de transporte iónico y (b) conductividad iónica de las composiciones $SrFeO_{3-\delta}$, $SrFe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ y $SrCo_{0.45}Fe_{0.45}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ en función de la temperatura

Objetivo 3. Preparación de semiceldas electrodo-electrolito.

Tarea 3.1. Preparación de electrolitos gruesos.

Se prepararon **electrolitos densos** (~ 95 %) de **$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ (CGO) y $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ + 2 mol% Co (CGO-2Co)** sinterizando a 1500 y 1100 ºC, respectivamente, obteniéndose tamaños de grano que van desde las 2-4 μm hasta los 500 nm para cada caso (**Fig. 7**). Se descartó el uso de electrolitos de $Zr_{0.84}Y_{0.16}O_{2-\delta}$ (YSZ) por ser un compuesto que presenta peores prestaciones que el CGO desde el punto de vista electroquímico.

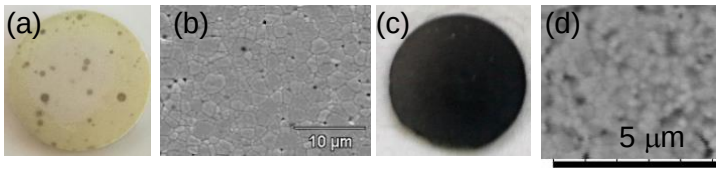

Fig. 7. Imagen óptica (a) e imagen de SEM (b) de una muestra de CGO sinterizada a 1500 ºC; imagen óptica (c) e imagen de SEM (d) de una muestra de CGO+2%Co sinterizada a 1100 ºC.

Tarea 3.2. Deposición de los materiales de electrodo de aire sobre los electrolitos.

Con el objetivo de obtener materiales compuestos con mejores propiedades electroquímicas que los materiales puros, se **combinaron las composiciones** de **$Sr(Fe,Co)_{0.9}(Sb,Mo)_{0.1}O_{3-\delta}$**, preparadas en la **Tarea 1.1**, con los compuestos de **$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ (CGO), $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ + 2%Co (CGO-2Co), $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2-\delta}$ (CPO20), $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2-\delta}$ + 2%Co (CPO20-2Co), $Ce_{0.7}Pr_{0.3}O_{2-\delta}$ (CPO30) y $Ce_{0.7}Pr_{0.3}O_{2-\delta}$ + 2%Co (CPO30-2Co)**. Para ajustar las propiedades iónicas y electrónicas de los sistemas, se han preparado diferentes combinaciones de las mezclas con distintas relaciones en masa. Mediante difracción de rayos X se comprobó que no se produce reacción indeseada entre los diferentes compuestos (**Fig.8**) y que cada uno mantiene la estructura cristalina anterior al proceso de mezclado, lo que permite aprovechar las propiedades independientes de cada uno de ellos. Los materiales preparados fueron depositados sobre los electrolitos densos de CGO y CGO-2Co preparados en la **Tarea 3.1**, dando lugar a un alto número de **celdas electroquímicas** que se presentan en la **Tabla 3.2.**

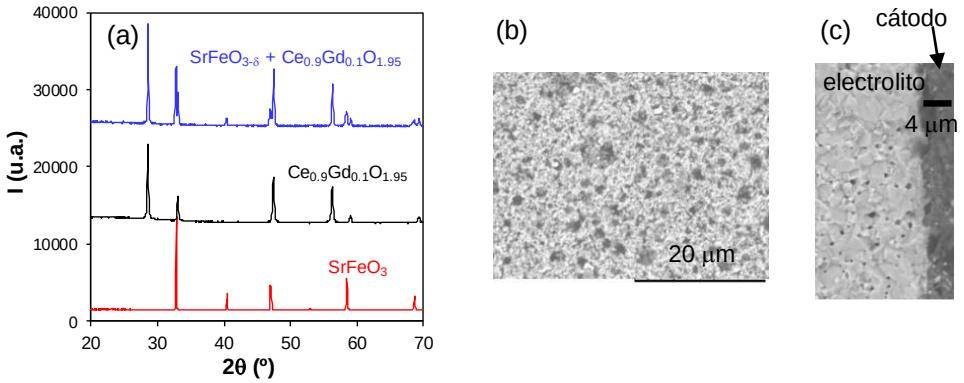

Fig. 8. Patrones de DRX de $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$, $SrFeO_{3-\delta}$ y de un composite formado por la mezcla de ambas composiciones (a); vista superior por SEM de un cátodo de 30%$SrFeO_3$-70%CGO (b); vista transversal de SEM de un cátodo de $SrFeO_3$ depositado sobre un electrolito de CGO (c).

Tabla 3.2. Celdas electroquímicas formadas por cátodo/electrolito en una configuración de 3 electrodos.Las abreviaturas empleadas en la tabla corresponden a las composiciones estequiométricas indicadas en el texto.

	Electrodo de aire	Electrolito		Electrodo de aire	Electrolito
1	**$SrFeO_{3-\delta}$ (SFO)**	**CGO**	16	**$SrFe_{0.45}Co_{0.45}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ (SFCMO)**	**CGO-2Co**
2	30% SFO + 70% CGO	CGO	17	50% SFCMO + 50% CGO	CGO-2Co
3	50% SFO + 50% CGO	CGO	18	70% SFCMO + 30% CGO	CGO-2Co
4	70% SFO + 30% CGO	CGO	19	70% SFCMO + 30% CGO-2Co	CGO-2Co
5	**$SrFeO_{3-\delta}$ (SFO)**	**CGO-2Co**	20	70% SFCMO + 30% CPO20	CGO-2Co
6	30% SFO + 70% CGO	CGO-2Co	21	70% SFCMO + 30% CPO20-2Co	CGO-2Co
7	50% SFO + 50% CGO	CGO-2Co	22	70% SFCMO + 30% CPO30	CGO-2Co
8	70% SFO + 30% CGO	CGO-2Co	23	70% SFCMO + 30% CPO30-2Co	CGO-2Co
9	**$SrFe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ (SFMO)**	**CGO**	24	**$SrFe_{0.9}Sb_{0.1}O_{3-\delta}$ (SFSbO)**	**CGO-2Co**

10	30% SFMO + 70% CGO	CGO	25	70% SFSbO + 30% CGO	CGO-2Co
11	50% SFMO + 50% CGO	CGO	26	**$SrFe_{0.45}Co_{0.45}Sb_{0.1}O_{3-\delta}$ (SFCSbO)**	**CGO-2Co**
12	70% SFMO + 30% CGO	CGO	27	70% SFCSbO + 30% CGO	CGO-2Co
13	**$SrFe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ (SFMO)**	**CGO-2Co**	28	**$SrCo_{0.95}Mo_{0.05}O_{3-\delta}$ (SCMO)**	**CGO-2Co**
14	50% SFMO + 50% CGO	CGO-2Co	29	70% SCMO + 30% CGO	CGO-2Co
15	70% SFMO + 30% CGO	CGO-2Co	30	**$SrFe_{0.475}Co_{0.475}Sb_{0.05}O_{3-\delta}$**	CGO-2Co

Tarea 3.3. Deposición de capas activas y multicapas graduales.

***T.3.3.1.* Recubrimiento con giro**

Se trabajó intensivamente en la preparación **de capas activas y multicapas** mediante un procedimiento de **recubrimiento con giro** ("spin coating"). Este proceso requirió de una optimización exhaustiva de las propiedades de las suspensiones que luego fueron depositadas. Se realizó una visita de una semana a la **Universidad de Aveiro** para tratar de superar algunos de los problemas surgidos durante la experimentación. Se pusieron en común algunos pormenores de la técnica y se realizaron diversos procesos experimentales de recubrimiento de materiales de electrodo y de electrolito (**Fig. 9**). El proceso de deposición de los materiales para la preparación de **las capas activas y las multicapas** fue **optimizado en el ICV** y se consiguió depositar, tanto material de electrolito sobre un sustrato de ánodo, como material de electrodo sobre el sustrato formado por el electrolito.

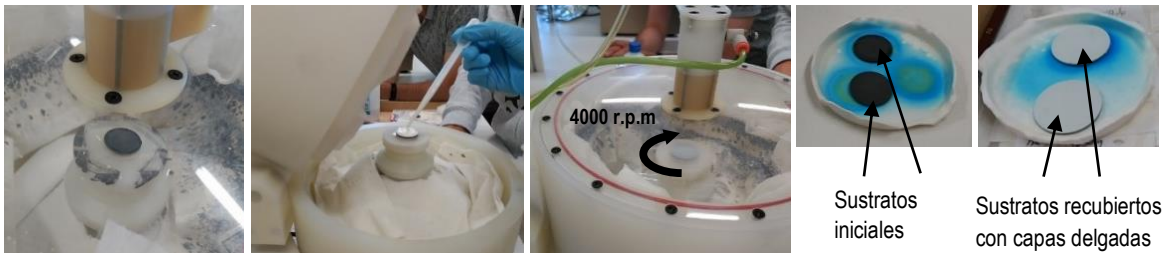

Fig. 9. Proceso de deposición de capas delgadas realizado por recubrimiento con giro (spin coating).

***T.3.3.2.* Recubrimiento por pirólisis con rociado**

Se implementó la metodología de pirólisis por rociado ("spray pyrolysis") para realizar de manera simultánea los procesos de síntesis y deposición en forma de capa muy delgada de los materiales que actúan como capas activas y multicapas.

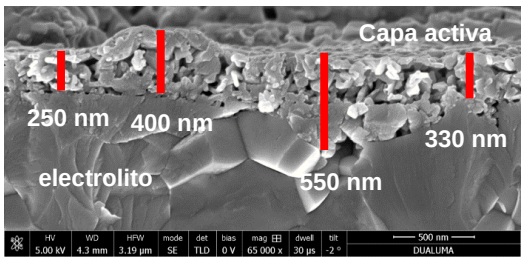

Fig. 10. Imagen de una capa activa depositada por pirolisis por rociado sobre un electrolito.

Para ello, se utilizó un sistema que se basa en un dispersor que rocía las soluciones estequiométricas deseadas sobre los sustratos de nuestros electrolitos, que se encuentran a temperaturas suficientemente altas para producir

la pirólisis (250-450 ºC). El proceso de aprendizaje de la técnica se realizó mediante una estancia en la Universidad de Málaga. A lo largo del proyecto se ha ido perfeccionando la metodología para poder usarla de manera totalmente autónoma en nuestro propio laboratorio. Las capas activas preparadas empleando el método de **pirólisis con rociado**, mostraron unos resultados muy satisfactorios, con espesores inferiores a 1 μm, mostrando una excelente adherencia con los electrolitos y una adecuada homogeneidad y morfología (**Fig. 10**). Se aprecia que la capa activa tiene un espesor inferior a los 500 nm y está muy bien adherida al electrolito, lo que facilita la buena interconexión entre el cátodo y el electrolito para la reacción electroquímica de la pila de combustible. Los estudios de microanálisis por espectroscopía de energía dispersiva de rayos X confirmaron la composición de cada una de las capas y mostraron cómo los elementos de la intercapa activa no difunden a lo largo del electrolito.

Este tipo de deposición por pirólisis con rociado se realizó de forma exitosa para diferentes materiales que actúan como capa activa, para analizar el efecto de las propiedades de los mismos en el rendimiento del electrodo de aire en las pilas de combustibles. En las tareas posteriores se muestran los resultados obtenidos desde el punto de vista de rendimiento electroquímico.

T.3.3.3. Recubrimiento por pintado.

Se realizó la deposición de diferentes multicapas por un proceso de pintado de las diferentes suspensiones preparadas con los aglomerantes y algutinantes adecuados, para disminuir las tensiones entre los diferentes componentes, principalmente entre el electrolito y los componentes del electrodo. Un ejemplo fue el de construir una semicelda utilizando un electrolito de CGO2Co, una capa porosa de CGO y un electrodo de $SrFe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$, con el objetivo de mejorar la transición entre los materiales de electrodo y electrolito, debido a las diferentes porosidades de los mismos. Otro tipo de deposición realizada fue la de combinar los materiales de electrodo con diferentes coeficientes de expansión térmica (CET), para que haya una transición lo más suave posible desde el electrolito hasta el electrodo. En este caso, el electrodo con menor CET se situó más próximo al electrolito, mientras que el que tiene mayor CET se depositó por encima en una segunda capa. Las diferentes celdas preparadas con estas multicapas fueron evaluadas en las tareas posteriores, con el objetivo de analizar tanto el rendimiento electroquímico como la estabilidad de los sistemas.

Objetivo 4. Evaluación de las propiedades electroquímicas de las interfases electrodo/electrolito.

Tarea 4.1. Estudio de las propiedades electroquímicas de las semiceldas electrodo de aire-electrolito.

T.4.1.1. Medidas electroquímicas de composites con diferentes composiciones.

El estudio de las propiedades electroquímicas de las semiceldas presentadas en la **Tabla 3.2** se realizó mediante **espectroscopía de impedancias** en configuración de **3 electrodos** con electrodo de referencia.

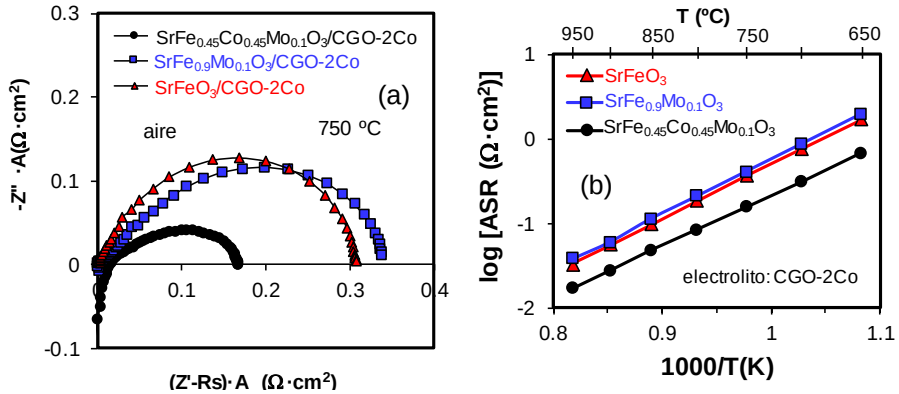

Fig. 11. Comparación de los espectros de impedancia a 750 ºC (a) y resistencia de polarización de electrodo en función de la inversa de la temperatura (b), para diferentes cátodos sobre un electrolito de CGO-2Co.

Este tipo de celda nos permitió hacer la caracterización cuando el material trabaja como cátodo en una pila de combustible y cuando lo hace como ánodo en un electrolizador. Se realizaron estudios en condiciones oxidantes en función de la temperatura en el rango de 400-950 ºC, para analizar los procesos electroquímicos asociados al proceso electroquímico del oxígeno en el electrodo de aire.

La **Fig. 11a** muestra unos ejemplos de los espectros de impedancias obtenidos a 750 ºC para las celdas formadas por los cátodos $SrFeO_3$, $SrFe_{0.9}Mo_{0.1}O_3$ y $SrFe_{0.45}Co_{0.45}Mo_{0.1}O_3$ sobre un electrolito de CGO-2Co, mostrando los procesos electroquímicos asociados a la interfase de cátodo/electrolito. **El ajuste de los espectros de impedancias** mediante **circuitos equivalentes** nos permitió determinar la resistencia asociada al proceso electroquímico del cátodo, que aparece representada en la **Fig. 11b** en función de la temperatura de medida. Los resultados mostraron un mejor rendimiento al subir la temperatura, pero además que el cátodo con pequeños contenidos de Co mejora considerablemente la reacción de reducción de oxígeno en el electrodo. Este tipo de medidas y ajustes se realizaron para todas las celdas electroquímicas presentadas en la **Tabla 3.2**.

Los **composites** se prepararon con el propósito de cambiar las propiedades iónicas-electrónicas del material de cátodo y tratar de mejorar el rendimiento electroquímico de las celdas de combustible. En todos los casos se observó que los materiales presentan rendimientos muy diferentes en función de la composición de los mismos. Además, la utilización de composites no siempre produjo la mejora de las prestaciones respecto al electrodo puro, sino que en casa caso hubo que encontrar la relación adecuada entre los contenidos de la fase iónica y la electrónica.

El **procesado de los composites** para los cátodos resultó fudamental a la hora de obtener buenos rendimientos. Durante la experimentación se realizaron diversos procedimientos de procesado con el objetivo de ampliar los sitios electroquímicamente activos para la reacción electroquímica de reducción, que se resumen en la **Tabla 4.1**.

Tabla 4.1. Modificación del procesado durante la preparación de los composites para el cátodo.

1	mezclado + molienda + deposición
2	mezclado + molienda + tamizado + deposición
3	mezclado + molienda + tamizado + deposición de varias capas
4	infiltración + molienda + tamizado + deposición de varias capas

El estudio de las propiedades electroquímicas de las celdas preparadas mediante las diferentes metodologías mostró que el proceso de **tamizado** y **deposición de varias capas** mejora las propiedades electroquímicas globales de las celdas, mientras que el proceso de **infiltración** no dio buenos resultados.

T.4.1.2. Medidas electroquímicas en función del modo de operación: pila y electrolizador.

Con el objetivo de estudiar los materiales de electrodo como **electrodos reversibles de aire en modo de pila de combustible y de electrolizador**, se realizó la evaluación de las propiedades electroquímicas bajo condiciones catódicas y anódicas en las presiones oxidantes del aire. En la **Fig. 12** se muestran unos ejemplos de la variación que sufren los espectros de impedancia con el valor de la corriente continua que circula por el sistema, mejorando el rendimiento electroquímico como **cátodo** a medida que la corriente del dispositivo es más alta (**Fig. 12a**).

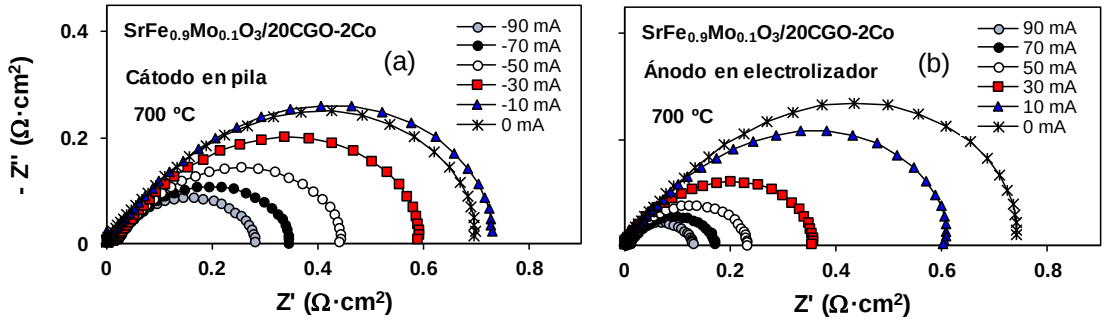

Fig. 12. Efecto de la circulación de corriente en modo catódico (a) y anódico (b) sobre el rendimiento electroquímico del electrodo de aire $SrFe_{0.9}Mo_{0.1}O_3$ sobre un electrolito de CGO+2%Co.

Por otro lado, los materiales funcionan de manera muy similar en **polarización anódica**, lo que es un buen indicativo de su uso no sólo como cátodo en las **pilas de combustible**, sino también como ánodo en los **electrolizadores** (**Fig. 12b**). En la comparativa de 3 materiales diferentes de electrodo, **$SrFeO_{3-\delta}$, $SrFe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$, y $SrFe_{0.45}Co_{0.45}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$**, sobre los que se hizo el estudio del rendimiento electroquímico como ánodo y como cátodo en un electrolizador y una pila, respectivamente, se obtuvo un rendimiento ligeramente mayor tras la introducción de pequeños contenidos de Co. Por otro lado, al aumentar la corriente que circula por el sistema los rendimientos de todos los materiales tienden a ser muy similares. Este resultado confirma que si bien los materiales sin Co presentan peor rendimiento en condiciones de baja circulación de corriente, cuando las condiciones de operación son adecuadas pueden presentar un rendimiento muy similar a los compuestos con Co. Esto **facilita el uso de electrodos de aire con mejores compatibilidades térmicas** con el electrolito en condiciones reales de operación de los sistemas reversibles SOFC-SOEC.

T.4.1.3. Medidas electroquímicas con intercapas activas y multicapas graduales.

Se realizaron medidas de semiceldas formadas por diferentes combinaciones de **capas activas** entre el electrodo y el electrolito, preparadas de acuerdo a las metodologías previamente explicadas en la **Tarea 3.3**. El objetivo fundamental fue el de introducir como capas activas materiales con diferentes propiedades electrónicas e iónicas. En la **Fig. 13** se muestra un ejemplo de los espectros de impedancia obtenidos a diferentes temperaturas para un electrodo de $SrFe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ con capas activas de $SrFe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ (SFM), $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ (CGO) y $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2-\delta}$ (CPO) sobre un electrolito de $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ + 2%Co (CGO2Co).

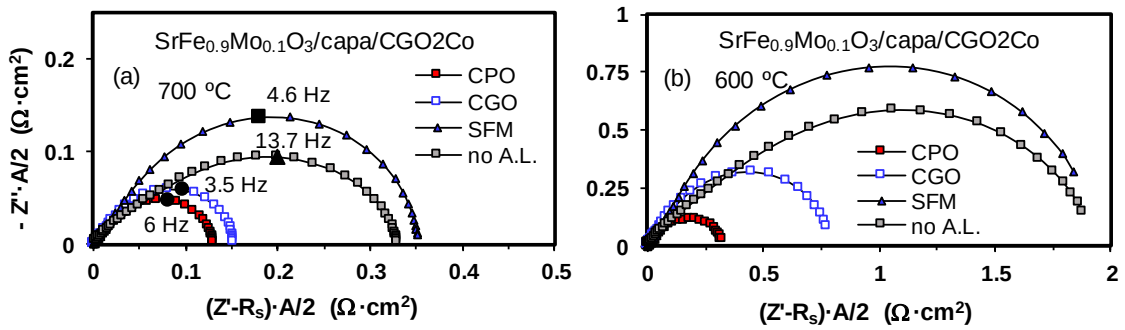

Fig. 13. Espectros de impedancia obtenidos a 700 ºC (a) y 600 ºC (b) para un electrodo de $SrFe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ sin capa activa (no A.L.) y con capas activas de $SrFe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ (SFM), $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ (CGO) y $Ce_{0.8}Pr_{0.2}O_{2-\delta}$ (CPO) sobre un electrolito de $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ + 2%Co (CGO2Co).

Los resultados de la **Fig. 13** confirman que la presencia de las **capas activas** preparadas por **pirólisis con rociado** producen el efecto de aumentar considerablemente el rendimiento electroquímico del electrodo de aire. Además, la introducción de una intercapa activa con alta conducción mixta iónica-electrónica, produce un rendimiento muy superior en la zona de temperaturas más bajas (600 ºC), como se aprecia en la menor resistencia de polarización de la **Fig. 13b**. El estudio del comportamiento con la temperatura mostró que en la zona de altas temperaturas las capas activas producen un menor efecto en el rendimiento del sistema, pero que en las bajas temperaturas mejora no solo el rendimiento electroquímico, sino también la resistencia óhmica de todo el sistema.

La presencia de una alta conductividad iónica-electrónica en la capa activa hace que ésta participe en la reacción electroquímica del oxígeno, por lo que aumentan considerablemente los sitios electroquímicamente activos, disminuyendo así la resistencia electroquímica de oxígeno y la resistencia óhmica del sistema total.

La modelización de los sistemas electroquímicos de acuerdo con circuitos equivalentes permitió realizar el ajuste de los espectros de impedancia para poder identificar la contribución asociada al electrodo de aire y a la intercapa activa.

Los ajustes realizados mostraron que el modelo teórico se ajusta muy bien a los resultados experimentales, confirmando que las propiedades electroquímicas de la capa activa tienen un efecto fundamental en el aumento

de los sitios electroquímicamente activos, y como consecuencia en el rendimiento del electrodo de aire. El estudio de la evolución de cada componente con la temperatura, confirmó que en la zona de altas temperaturas la reacción electroquímica total viene gobernada por el material de electrodo, pero en la zona de temperaturas intermedias la mejora de las propiedades iónicas y electrónicas de la capa activa hace que su influencia en el rendimiento sea muy importante.

Otro aspecto estudiado fue el del uso de **multicapas graduales**, que permitió ajustar el coeficiente de expansión térmica entre el electrolito y los materiales de electrodo, mediante la deposición de diferentes composiciones con coeficientes de expansión térmica que van aumentando progresivamente. La capa de electrodo con expansión térmica más próxima al electrolito se deposita directamente sobre éste, y a continuación, sobre la capa de electrodo anterior, se deposita otra capa de electrodo de una composición con mayor coeficiente de expansión térmica, pero a su vez con mayor rendimiento electroquímico.

Tras introducir las multicapas de electrodo de aire en comparación con los sistemas con las capas simples, se observó que la resistencia de polarización asociada al compuesto con menor rendimiento, pero mejor ajuste térmico con el electrolito, puede mejorarse considerablemente tras la introducción de la multicapa gradual, formada por un compuesto más eficiente depositado sobre el anterior. El rendimiento de esta multicapa se acerca al del electrodo más eficiente depositado individualmente, pero además, mejora de forma considerable el ajuste térmico con el electrolito, debido a que la capa en contacto directo con este último no posee cobalto dentro de su estructura. Se observó además, que la mejora del rendimiento de la multicapa se produce sobre todo en la zona de temperatura intermedia, siendo una solución muy adecuada para las pilas de combustible que trabajan en el rango de temperatura de 600-750 ºC.

Objetivo 5. Fabricación y estudio de celdas de combustibles de óxidos sólidos. Celdas soportadas en el electrolito y celdas soportadas en el electrodo de combustible.

Tarea 5.1. Fabricación de celdas soportadas en electrolito y en el electrodo de combustible.

T.5.1.1.. Se realizó la fabricación de **celdas de combustible soportadas en electrolitos** de 10CGO y de YSZ, mediante un proceso de prensado de los electrolitos y presinterizado a 1000 ºC. A continuación se realizó un proceso de pulido hasta que los electrolitos tienen unos espesores de unos 400-500 μm y un posterior sinterizado a 1500 ºC. El resultado son electrolitos con altos niveles de densificación y con espesores del orden de 300-400 μm para las pilas SOFC. A continuación se realizó la deposición de una selección de los materiales preparados en la **Tabla 1.1** como electrodos de aire, mediante un proceso de pintado con el correspondiente compuesto orgánico que actúa como aglomerante. Como material de electrodo de combustible se utilizó el composite de NiO-$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$, que fue llevado a un proceso de reducción en H_2 cuando finalmente se introdujo en la propia celda de combustible. Tanto el electrodo de aire como el de combustible fueron sinterizados sobre los electrolitos a 1000 ºC y posteriormente recubiertos por un colector de corriente poroso de Pt o de Au.

T.5.1.2. Se realizó la fabricación de **celdas de combustible soportadas en el electrodo de combustible** mediante un **proceso de coprensado en seco**. Se utilizaron electrolitos de $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ y $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ + 2 %Co y los electrodos de NiO-$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$. Con los electrolitos de $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ puros se consiguió obtener las semiceldas de manera adecuada. Se prepararon también electrolitos depositados por **recubrimiento con giro**, obteniendo resultados bastante satisfactorios, con algunos problemas para obtener altos grados de densificación. El método más ampliamente desarrollado para la preparación de las **celdas soportadas en el electrodo** de combustible consistió en la **preparación muestras porosas de NiO-$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$** mediante un proceso de prensado y sinterizado a 1000 ºC. Para obtener los grados de porosidad adecuados, fue necesaria la utilización de formadores de poros a base de almidón durante el proceso de sinterizado del soporte anódico. A continuación se realizó la deposición del material de electrolito (10CGO) en diferentes etapas de pintado y sinterizado. Se requirió de un proceso de optimización relativamente largo para vencer los inconvenientes surgidos durante la

preparación de las monoceldas, principalmente relacionados con la densificación del ánodo durante la fabricación del electrolito depositado sobre el mismo.

La **Fig. 14** muestra unos ejemplos de microscopía SEM en los que se observa la buena porosidad del soporte anódico y la adecuada densificación del electrolito. Además, se aprecia que la capa de electrolito está perfectamente adherida sobre el soporte basado en el electrodo de combustible, formando una interfase totalmente homogénea y continua. La porosidad residual que existe en el electrolito se encuentra cerrada y no permite la difusión gaseosa a través del mismo, por lo que las monoceldas son adecuadas. Los soportes anódicos se prepararon con diferentes espesores, tras realizar los adecuados procesos de pulido, obteniendo valores en el rango de 300-600 μm, mientras que el espesor de los electrolitos también fue modificado mediante la aplicación de diferentes etapas de pintado y sinterizado, comprendiendo el rango de 40-150 μm.

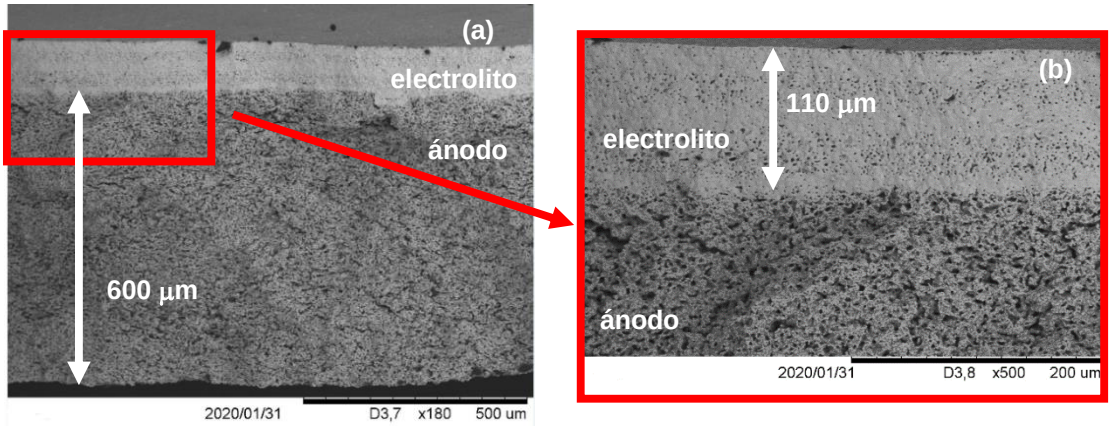

Fig. 14. Imágenes de microscopía electrónica de barrido (SEM) de una monocelda soportada en el electrodo de combustible, mostrando el ánodo poroso de NiO-10CGO y el electrolito denso de 10CGO depositado sobre el mismo.

Una vez los soportes de ánodo-electrolito fueron preparados, se realizó la deposición de los materiales de cátodo para estudiar las monoceldas de combustibles.

Tarea 5.2. Preparación de celdas mediante *deposición física en fase vapor* sobre el electrodo de combustible.

Se realizó el proceso de **deposición física en fase vapor (PVD)** del electrolito de $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$ sobre sustratos de silicio y sobre el electrodo del combustible, formado por NiO-$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$, mediante la técnica de "Magnetron Sputtering" en el Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (**Fig. 15**) con el Profesor Carlos Prieto, integrante del proyecto actual. Aunque se consiguió preparar electrolitos sobre los sustratos de silicio y sobre los ánodos porosos de NiO-$Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$, el proceso se quedó paralizado en un punto intermedio, debido a la gran dificultad en conseguir electrolitos con espesores muy superiores a 1 μm (**Fig. 15b**).

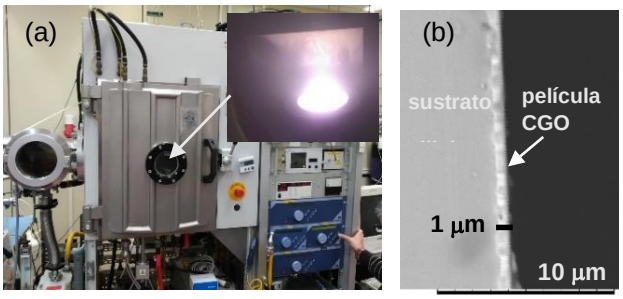

Fig. 15. Equipo de preparación de capas delgadas por PVD (a); ensayo preliminar de película delgada del electrolito de CGO depositada sobre un sustrato de silicio (b).

Tarea 5.3. Estudio del rendimiento de las monoceldas de combustibles.

Para estudiar el rendimiento de las monoceldas de combustible, es necesario utilizar una celda electroquímica donde se pueda suministrar el gas de combustible al ánodo y el gas oxidante el cátodo, de forma que no se mezclen entre ellos. Además, la celda debe permitir el estudio eléctrico y electroquímico en las condiciones de temperatura adecuadas. Para eso, debe ser introducida en un horno de alta temperatura con las conexiones eléctricas apropiadas, que permitan llevar los hilos de Pt desde el exterior hasta la monocelda, y disponer de un termopar junto a la misma para modificar la temperatura de trabajo de acuerdo a nuestras necesidades.

Se realizó el estudio del rendimiento de **monoceldas soportadas en el electrolito**, con resultados bastante satisfactorios. La preparación de monoceldas con electrolitos de 10CGO de 400 μm dieron resultados que fueron evolucionando en la parte final del proyecto. La **Fig. 16** muestra un ejemplo de los resultados obtenidos en una monocelda formada por un electrolito de 10CGO de 400 μm, sobre la que se depositaron el ánodo de Ni-10CGO y el cátodo de $SrCo_{0.95}Sb_{0.05}O_{3-\delta}$. El voltaje de la pila diminuye a medida que aumenta la densidad de corriente del sistema, debido a la resistencia interna (**Fig. 19a**). Se obtuvieron densidades de potencia de unos 250 mW/cm^2 a 900 ºC (**Fig. 16b**), que son valores bastante apropiados para ser una celda soportada en el electrolito, pero que pueden ser mejorados, porque la celda tiene una resistencia interna relativamente alta. El estudio del rendimiento con el tiempo para diferentes valores de corriente mostró que la celda presenta una buena estabilidad eléctrica en ensayos a corto plazo (**Fig. 16c**).

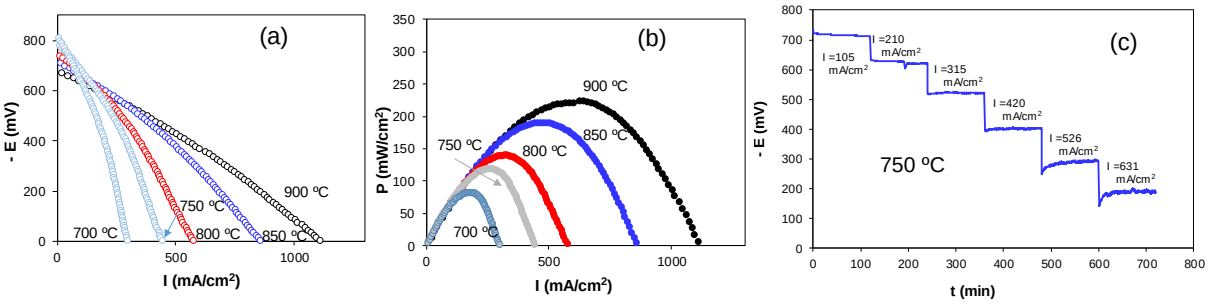

Fig. 16. Estudio electroquímico de una celda de combustible soportada en un electrolito de 10CGO de 400 μm, con ánodo de Ni-10CGO y con cátodo de $SrCo_{0.95}Sb_{0.05}O_{3-\delta}$. Voltaje útil de la monocelda (a) y densidad de potencia (b) en función de la densidad de corriente para diferentes temperaturas de trabajo. Estabilidad de voltaje para diferentes densidades de corriente a 750 ºC (c).

Una **optimización** en la preparación de las monoceldas permitió obtener densidades de potencia similares a las obtenidos en el caso anterior (250 mW/cm^2), pero a temperaturas de 700 ºC, lo que supuso una gran mejora en el rendimiento del dispositivo a temperatura intermedia, gracias a la mejora en el rendimiento electroquímico.

Con la intención de mejorar considerablemente el rendimiento de los dispositivos, se realizó el estudio de las **monoceldas soportadas en el ánodo**. Se obtuvieron monoceldas con electrolitos inferiores a 100 μm de espesor, que alcanzaron densidades de potencia superiores a los 500 mW/cm^2 a la temperatura de 750 ºC.

Así pues, se obtuvo una evolución muy significativa de los resultados de potencia y de corriente desarrolladas por las mismas a medida que se fueron perfeccionando las metodologías, llegando a alcanzar finalmente valores muy competitivos de potencia y corriente, a valores de temperaturas cada vez más bajos, demostrando la viabilidad práctica de la propuesta realizada.