



UNIVERSIDAD DE CHILE
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA MECÁNICA

FABRICACIÓN Y EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO DE UNA CELDA DE
COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO CON SOPORTE DE ÁNODO

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE
INGENIERO CIVIL MECÁNICO

ANDRÉS DANIEL MEJÍAS MUÑOZ

PROFESOR GUÍA:
ALI AKBARIFAKHRABADI

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:
MELANIE COLET LAGRILLE
RUBÉN FERNÁNDEZ URRUTIA

SANTIAGO DE CHILE
2019

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR
AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL MECÁNICO
POR: ANDRÉS DANIEL MEJÍAS MUÑOZ
FECHA: 2019
PROF. GUÍA: ALI AKBARIFAKHRABADI

FABRICACIÓN Y EVALUACIÓN DEL RENDIMIENTO DE UNA CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO CON SOPORTE DE ÁNODO

En el presente trabajo se aborda el proceso de fabricación y caracterización de una celda de combustible de óxido sólido SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) de tipo botón. Junto con ello se plantea el diseño de un módulo de medición intercambiable que permita realizar pruebas tanto de voltimetría como de espectroscopía de impedancia electroquímica en celdas de combustible, todo esto en base a los requerimientos y limitantes propias de los equipos a disposición en el laboratorio de materiales avanzados perteneciente al departamento de Ingeniería Mecánica de la Universidad de Chile.

El trabajo descrito en este documento detalla el proceso de fabricación de una celda de combustible de óxido sólido, conformada por un ánodo de óxido de níquel y circonia estabilizada con itria (NiO-YSZ), electrolito de circonia estabilizada con itria al 8% (YSZ-8), capa intermedia de barrera de ceria dopada con gadolinio $Gd_{0,10}Ce_{0,90}O_{2-\delta}$ (GDC), y cátodo de lantano-estroncio-cobalto-ferrita $(La_{0,6}Sr_{0,4})_{0,95}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ (LSCF). Debido a inconvenientes generados en las etapas de medición el cátodo fue reemplazado por praseodimio-barario-estroncio-cobalto-ferrita $PrBa_{0,5}Sr_{0,5}Co_{2-x}Fe_xO_{5+\delta}$ (PBSCF).

Para la fabricación de la celda se empleó el método de “*brush-printing*” o impresión por pincel, método utilizado en la aplicación de compuestos químicos en forma de solución sobre superficies específicas para un posterior sinterizado en horno.

Para llevar a cabo las mediciones electroquímicas de la celda se realizó el diseño y fabricación de un módulo de medición de celdas capaz de operar en un horno para tubos marca NABERTHERM modelo P330. Este módulo fue diseñado con el objetivo de dar un soporte a la celda de combustible, suministrar los gases necesarios para su operación y permitir la toma de datos del potencial generado. No obstante debido a la carencia de equipos y suministro de gases, se optó por la utilización del dispositivo presente en el laboratorio de electroquímica del departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales de la Universidad de Chile.

Se realizaron con éxito las pruebas de voltaje de circuito abierto (OCV) y de polarización para la celda con cátodo de PBSCF, no así para la celda de LSCF la cual sufrió una rotura que imposibilitaba su uso. Los resultados indican un valor aceptable del OCV de la celda en comparación con otros estudios similares. No obstante, las curvas de polarización obtenidas si bien muestran un comportamiento similar a otros estudios, sus valores no corresponden en magnitud.

Se concluye que la diferencia significativa de los datos obtenidos se debe a desperfectos en las conexiones primarias de la celda. Se descarta la presencia de procesos de degradación, ya que escapan del rango mínimo de tiempo y condiciones necesarias para estos ocurran.

Dedicado mi familia que siempre confió en mí

Agradecimientos

Primero que todo quisiera agradecer al profesor Ali Akbari por darme la oportunidad de trabajar con él en este proyecto, por haberme brindado apoyo y guía cuando lo requerí y por supuesto por darme la confianza de incursionar en un área atípica y poco conocida para la mayoría de las personas.

También quisiera agradecer a Isaac Diaz por haberme brindado su ayuda para la realización de las mediciones de una forma totalmente desinteresada. Por supuesto también a la profesora Melanie Colet por permitirme realizar las pruebas en su laboratorio.

A nuestros queridos “tíos” del taller de Molina, los cuales me ayudaron y guiaron en la fabricación de componentes para el desarrollo de este trabajo.

Tampoco puedo dejar de lado a la Universidad de Chile, la cual me abrió sus puertas hace ya varios años y permitió formarme no solo académicamente, sino también como persona.

A todos mis compañeros y amigos en la facultad con quienes conviví todo este tiempo y me brindaron su amistad.

Finalmente me gustaría dar gracias a mi familia, en especial a mi padre Sergio y mi hermano Pablo, los cuales siempre estuvieron ahí en los momentos más difíciles, sin su apoyo no sería quien soy hoy.

A todos muchas gracias.

Tabla de Contenido

Introducción	1
Objetivos	1
Alcances	2
1. Antecedentes Generales de las Celdas de Combustible	4
1.1. Origen y Descripción de Celdas de Combustible	4
1.2. Características Generales de las Celdas de Combustible	5
1.2.1. Configuración	5
1.2.2. Capacidad y Operación de las Celdas de Combustible	7
1.2.3. Pérdidas	9
1.2.4. Rendimiento	12
1.2.5. Ventajas y Desventajas de las Celdas de Combustible	13
2. Celdas de Combustible de Óxido Sólido SOFC	15
2.1. Características Generales	15
2.2. Materiales Presentes en Celdas SOFC	16
2.2.1. Electrolito	16
2.2.2. Cátodo	17
2.2.3. Ánodo	18
2.2.4. Capa Intermedia de Barrera	18

2.2.5.	Interconectores	19
2.3.	Diseño de Celdas SOFC	20
2.3.1.	Diseño Planar:	20
2.3.2.	Diseño Tubular	21
2.3.3.	Diseños Alternativos	21
2.4.	Tipo de Soporte de Celdas SOFC	22
3.	Diseño y Fabricación de Módulo de Medición Para Celdas de Combustible	24
3.1.	Requisitos y Restricciones del Módulo de Medición	24
3.2.	Diseño Propuesto	26
3.3.	Diseño de los Componentes	28
3.3.1.	Soporte Inferior de Inyección	28
3.3.2.	Soporte Superior de Extracción	29
3.3.3.	Cabezal Superior Fijo	30
3.3.4.	Cabezal Superior Desmontable	31
3.4.	Verificación del Suministro de Combustible	34
3.4.1.	Resultados de la Simulación	34
3.5.	Selección de Materiales y Componentes	37
3.5.1.	Selección de Materiales	37
3.5.2.	Selección de Componentes	38
3.6.	Etapas de Construcción y Consideraciones Varias	39
3.6.1.	Mecanizado de Piezas Metálicas	39
3.6.2.	Corte de Tubos de Alúmina y Rectificado	39
3.6.3.	Sellado de Componentes	40
3.6.4.	Ensamblaje Final	41
4.	Fabricación de Celda de Combustible	42

4.1. Requisitos de la Celda de Combustible	42
4.2. Selección de Materiales y Componentes	42
4.3. Metodología de Fabricación	44
4.4. Conexiones Eléctricas	48
5. Montaje, Mediciones y Resultados	50
5.1. Reemplazo del Módulo de Medición y Celda de Combustible	50
5.2. Montaje de Componentes y Pruebas de Funcionamiento	51
5.3. Resultados de las Mediciones	55
5.3.1. Voltaje de Circuito Abierto	55
5.3.2. Curvas de Polarización y Potencia	56
5.4. Microscopía Electrónica de Barrido SEM	60
5.4.1. Microscopía SEM Celda LSCF	60
5.4.2. Celda PBSCF	63
6. Discusión de los Resultados	65
6.1. Diseño y Fabricación del Módulo de Medición	65
6.2. Fabricación Celda de Combustible	66
6.3. Pruebas de Voltaje de Circuito Abierto y Curvas de Polarización	67
Conclusiones	72
Bibliografía	74
Anexos	77
.1. Plano Soporte Inferior Inyección	77
.2. Plano Soporte Superior de Extracción	79
.3. Plano Cabezal Superior Fijo	81
.4. Plano Cabezal Superior Desmontable	83

.5.	Plano de Tubos de Alúmina	85
.6.	Resultados Mediciones de Polarización a 750[°C]	87
.7.	Resultados Mediciones de Polarización a 800[°C]	88
.7.1.	Medición 1	88
.7.2.	Medición 2	89
.8.	Microscopía SEM	90
.8.1.	Celda LSCF	90
.8.2.	Celda PBSCF	92

Índice de Tablas

1.1. Entalpía de Formación Molar para la Reacción (1.1) [1]	8
5.1. OCV en Celdas SOFC NiO-YSZ/YSZ-8/GDC-PBSCF	55
5.2. Configuración Utilizada en las Mediciones de Polarización	56

Índice de Ilustraciones

1.1. Experimento de Grove [1]	5
1.2. Esquema de la Configuración de una Celda de Combustible	6
1.3. Caída de Voltaje de una Celda de Combustible [1]	9
1.4. Pila o "Stack" de Celda de Combustible [2].	13
2.1. Esquema del Principio de Operación de una Celda SOFC Alimentada con H_2	16
2.2. Conductividad Iónica en Función de la Temperatura de Varios Electrolitos [3]	17
2.3. Sección de una Celda de Combustible con Capa Intermedia de Barrera [3] . .	19
2.4. SOFC de Diseño Planar [6]	20
2.5. SOFC de Diseño Tubular [6]	21
2.6. SOFC de Diseño Plano-Tubular [8]	22
2.7. SOFC de Diseño Espiga-Campana [8]	22
2.8. Tipos de Soportes de Celda [8]	23
3.1. Horno Nabertherm P330	25
3.2. Costado Horno Nabertherm P330	25
3.3. Unidad de Medición Probostat	26
3.4. Vista en Corte del Diseño Propuesto	27
3.5. Flujo de Gases	27
3.6. Partes del Módulo de Medición	28
3.7. Soporte Base	29

3.8. Vista en Corte	29
3.9. Soporte Superior	29
3.10. Vista en Corte	29
3.11. Subconjunto Soporte	30
3.12. Cabezal Superior	31
3.13. Vista en Corte	31
3.14. Cabezal Superior	31
3.15. Vista en Corte	31
3.16. Despiece de Subconjunto Cabezal	32
3.17. Módulo de Medición	33
3.18. Velocidad de Gas de Combustible [m/s] para Tubo de Inyección a 40[mm] de Distancia de la Celda	34
3.19. Velocidad de Gas de Combustible [m/s] para Tubo de Inyección a 30[mm] de Distancia de la Celda	35
3.20. Velocidad de Gas de Combustible [m/s] para Tubo de Inyección a 20[mm] de Distancia de la Celda	35
3.21. Velocidad de Gas de Combustible [m/s] para Tubo de Inyección a 10[mm] de Distancia de la Celda	36
3.22. Velocidad de Gas de Combustible [m/s] para Tubo de Inyección a 5[mm] de Distancia de la Celda	36
3.23. Cable de Níquel	38
3.24. Soporte Superior Mecanizado	39
3.25. Soporte Inferior Mecanizado	39
3.26. Rectificado del Maquinado	40
3.27. Sellado del Soporte Inferior	40
3.28. Módulo de Medición Ensamblado	41
4.1. Celdas de Combustible Semi-Completa FuelCellMaterials [11]	43
4.2. Ejemplo de Conexión Eléctrica de Platino en Celda de Combustible [11]	44

4.3. Mezcla no Homogénea del Vehículo	44
4.4. Agitación de la Mezcla	45
4.5. Pintura LSCF	45
4.6. <i>Brush-Printing</i> Sobre Celda Comercial	46
4.7. Esquema Resumen del Proceso de Sinterizado Celda	46
4.8. Celda Completa Terminada	47
4.9. Celda Simétrica Terminada	47
4.10. Rejilla Pintada sobre el Cátodo de LSCF	48
4.11. Unión de Malla y Alambres de Platino [11]	48
4.12. Unión de Rejilla-Celda Cátodo	49
4.13. Unión de Rejilla-Celda Ánodo	49
5.1. Estado Final Celda LSCF	51
5.2. Módulo de Medición Libre	52
5.3. Módulo de Medición con Celda	52
5.4. Unión de Rejilla-Celda	53
5.5. Módulo de Medición en Operación	54
5.6. Voltaje de Circuito Abierto	55
5.7. Área Activa Celda	56
5.8. Curva de Polarización y Densidad de Potencia	57
5.9. Curva de Polarización y Densidad de Potencia: Jiang[15]	58
5.10. Curva de Polarización y Densidad de Potencia: Meng Li[16]	58
5.11. Eficiencia Real de la Celda	59
5.12. SEM Celda LSCF 300[μm]	61
5.13. SEM Celda LSCF 20[μm]	61
5.14. SEM Celda LSCF 5[μm] Toma 1	62
5.15. SEM Celda LSCF 5[μm] Toma 2	62

5.16. SEM Celda PBSCF 40[μm]	63
5.17. SEM Celda PBSCF 20[μm]	64
1. SEM Celda LSCF, Ánodo de NiO-YSZ	90
2. SEM Celda LSCF, Cátodo de LSCF	91
3. SEM Celda PBSCF, Ánodo NiO-YSZ	92
4. SEM Celda PBSCF, Cátodo PBSCF	93

Introducción

El desarrollo de las ciencias y la tecnología, el constante aumento de la demanda energética, entre muchos otros motivos, han impulsado la creación y desarrollo de diferentes medios de generación, tales como son la energía solar, eólica, hidráulica, etc. Las celdas de combustible son una de las tantas alternativas existentes, sin embargo, a diferencia de los métodos más tradicionales donde la energía es obtenida mediante la combustión de un compuesto, o bien aprovechando el movimiento continuo de algún fluido, aquí la producción de energía esta ligada a procesos electroquímicos que surgen al generarse la interacción entre ciertos compuestos específicos bajo determinadas condiciones. Dicho de otra forma, las celdas basan su método de generación en procesos que transforman la energía química del combustible en electricidad mediante la captación o utilización del flujo de electrones producidos en procesos de óxido-reducción.

En general las celdas de combustible operan en su mayoría alimentadas con gases (oxígeno, hidrógeno o hidrocarburos) bajo ambientes de alta temperatura (generalmente sobre los 450[°C]). Sus características particulares de operación han impulsado la investigación y desarrollo de nuevos materiales y compuestos capaces de suplir con las necesidades requeridas (temperatura, compatibilidad con gases, conductividad iónica, conductividad eléctrica, etc). Sin embargo, esto ha encarecido y dificultado su aplicación en ciertos ámbitos, ya que se deben tener precauciones extras al operar empleando el uso de gases combustibles bajo condiciones de alta temperatura, pese a que el rendimiento de dichos dispositivos sea muy superior a los métodos tradicionales de generación de energía (superando incluso el 60 % de rendimiento) y su nivel de contaminación o generación de gases de invernadero sea ínfima o nula en algunos casos (esto dependiendo del tipo de combustible utilizado).

En el presente trabajo se pretende construir una celda de combustible de tipo botón, la cual se espera poder poner en funcionamiento y con ello realizar mediciones de curvas de polarización.

Objetivos

El principal objetivo de este trabajo consiste en la fabricación, puesta en funcionamiento y la realización de mediciones electroquímicas preliminares de una celda de combustible de óxido sólido (SOFC) con soporte en el ánodo de NiO-YSZ (50/80 % - 20/50 %), electrolito de $(ZrO_2)_{0,92}(Y_2O_3)_{0,08}$ (YSZ-8), capa intermedia de barrera de $Gd_{0,10}Ce_{0,90}O_{2-\delta}$ (GDC) y cátodo de $(La_{0,6}Sr_{0,4})_{0,95}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$ (LSCF).

Con el motivo llevar a cabo esta tarea, se exponen los siguientes objetivos específicos a desarrollar:

- Diseño y fabricación de un módulo de medición para celdas de combustible.
- Síntesis de los componentes para la fabricación de la celda simétrica.
- Puesta en funcionamiento de la celda, alimentada con $H_2^{(g)}$ y $O_2^{(g)}$.
- Evaluación y caracterización de la curva de polarización de la celda.

Alcances

La propuesta de trabajo presentada en este documento hace hincapié en el diseño, construcción y análisis de la capacidad de generación de electricidad de una celda SOFC, debido a ello hay ciertos aspectos que no serán estudiados ya que escapan de los alcances pactados en primera instancia:

- No esta contemplada la caracterización de las propiedades físicas específicas de los materiales utilizados en la construcción de la celda, tales como análisis de esfuerzo, deformación, dilatación, etc.
- No esta contemplado realizar una comparativa del desempeño de la celda en base al uso de diferentes combustibles.
- Tampoco se contempla la realización de otros estudios como la comparativa de materiales utilizados en cátodos, conductividad eléctrica por método de 4 puntas, entre otros.

Capítulo 1

Antecedentes Generales de las Celdas de Combustible

1.1. Origen y Descripción de Celdas de Combustible

Las celdas de combustible son dispositivos desarrollados para llevar a cabo la conversión de energía química a eléctrica mediante procesos electroquímicos. Estos procesos se basan en reacciones de óxido-reducción en los cuales los estados de oxidación de ciertos compuestos se ven afectados producto de la transferencia de electrones entre reactivos. Este paso de electrones genera un corriente constante la cual puede ser utilizada para la alimentación de un circuito.

El origen de estos dispositivos se remonta al siglo XIX. La primera demostración de este tipo fue llevada a cabo por el abogado y científico William Grove en el año 1839 [1]. El experimento de Grove tal como se aprecia en la Figura 1.1 consistía en dos electrodos sumergidos en agua los cuales estaban separados por cámaras independientes. Grove notó que en la medida en que se alimentaban a los electrodos por medio de una corriente eléctrica externa, se producía la electrolización del agua, separándose en O_2 y H_2 acumulándose en las cámaras donde estaban situados los respectivos electrodos. Por otro lado, si se eliminaba la fuente externa, se observaba que una pequeña corriente eléctrica empezaba a fluir, la cual era producida por la recombinación del hidrógeno con el oxígeno (Electrolisis Inversa). En resumen se estaba llevando a cabo la reacción de oxidación del hidrógeno, razón por la cual se dice que el hidrógeno es consumido o quemado siguiendo la siguiente reacción:



Cabe considerar que este experimento es solo una demostración del principio básico de funcionamiento de una celda de combustible. Para poder entender como se produce la corriente eléctrica, es necesario analizar y considerar las reacciones producidas en ambos electrodos. No obstante esta reacción global es la misma para todos los tipos de celdas, siempre y cuando estas sean alimentadas con H_2 , independientemente del material de electrolito utilizado y el

tipo de ion transportado.

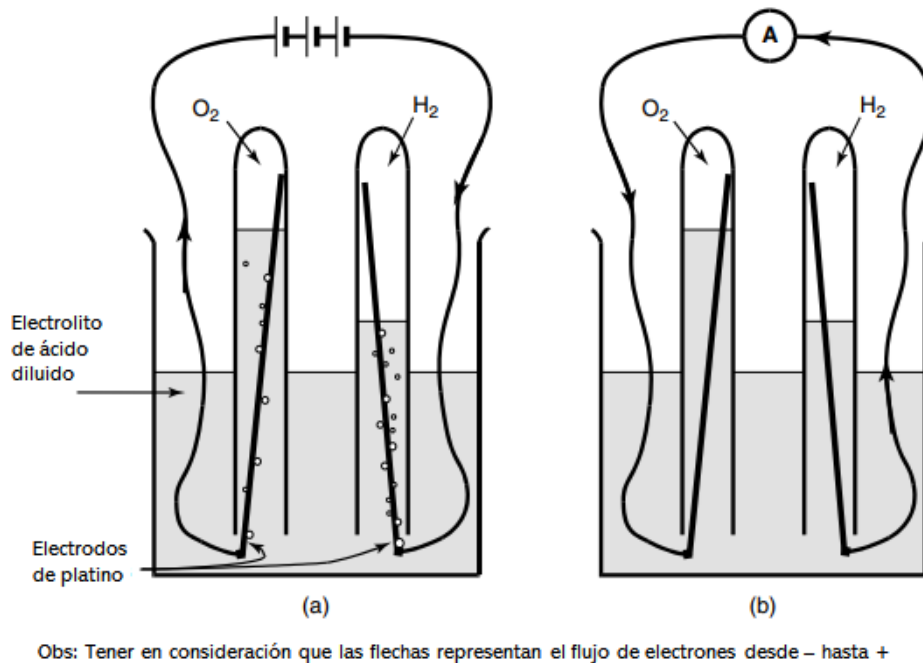


Figura 1.1: Experimento de Grove [1]

(a) Agua electrólizada debido al paso de corriente.

(b) Inversión de la electrólisis generando una corriente eléctrica.

1.2. Características Generales de las Celdas de Combustible

1.2.1. Configuración

Las celdas de combustible se conforman por tres componentes principales: dos electrodos y un electrolito. Los electrodos se separan en un electrodo positivo conocido como “cátodo”, el cual está sometido al contacto del agente oxidante (O_2), y uno negativo o “ánodo” el cual es expuesto al agente reductor (combustible, principalmente H_2). Ambos electrodos son separados por un electrolito, capa de material que tiene por objetivo separar los reactivos presentes en ambos electrodos permitiendo solamente el paso de iones, forzando el paso de electrones a través de un medio externo (independiente del electrolito) y así poder obtener una corriente eléctrica continua tal como se aprecia en la Figura 1.2. Es importante hacer notar que la convención respecto al flujo de electrones varía según el tipo de dispositivo, no obstante, para celdas de combustible se define al cátodo como la terminal positiva, a diferencia de los dispositivos más clásicos como baterías o pilas convencionales.

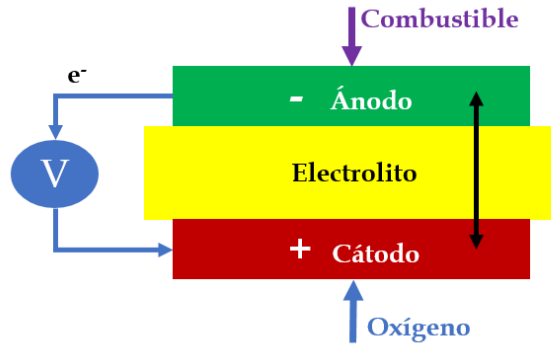


Figura 1.2: Esquema de la Configuración de una Celda de Combustible

La flecha de color negro en la Figura 1.2 simboliza el paso de iones desde el cátodo al ánodo o viceversa, orden determinado según el tipo de material electrolito utilizado. Un ejemplo de esto son las celdas de membrana de intercambio de protones PEMFC (Protón Exchange Membrane Fuel Cell), en las cuales los iones se desplazan desde el ánodo hacia el cátodo. A continuación a modo de ejemplificar se presenta su funcionamiento:

- **PEMFC de Electrolito Ácido:** En el ánodo de este tipo de celdas el gas de hidrógeno es ionizado liberando protones (H^+) y electrones (e^-):

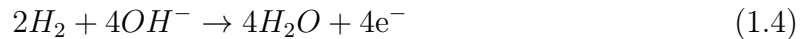


Por su parte en el cátodo el oxígeno reacciona con los electrones procedentes de la reacción en el ánodo, los cuales viajan a través de la conexión externa. Al mismo tiempo reacciona con los protones los cuales se desplazan a través del electrolito, con lo cual se genera una reacción que produce agua:



Esta reacción se produce continuamente, dando como resultado la reacción vista en una primera instancia por la Ecuación (1.1).

- **PEMFC de Electrolito Alcalino:** En el ánodo de este tipo de celdas el hidrógeno reacciona con hidroxilos (OH^-) produciendo agua y liberando electrones:



A su vez, en el cátodo el oxígeno reacciona con los electrones liberados produciendo los iones hidroxilos generando la reacción continua:



Cabe destacar que este es solo un ejemplo de las múltiples configuraciones existentes. No se realizará un análisis detallado de cada uno de los tipos existentes, pues escapa de los objetivos de este trabajo.

1.2.2. Capacidad y Operación de las Celdas de Combustible

A diferencia de los sistemas clásicos de generación de energía, en las celdas de combustible no es tan intuitivo el visualizar el equilibrio energético dado por la energía suministrada al sistema y la obtenida (sumado a las pérdidas presentes). Esto se debe a que entra en juego la energía potencial química de los compuestos utilizados en las reacciones.

Para poder definir el intercambio energético en las celdas de combustible, la energía libre de Gibbs toma un papel predominante. Esta se define como la energía disponible para realizar trabajo externo sin considerar aquel realizado producto del cambio de presión o volumen del sistema. En este caso, el trabajo externo implica el movimiento de electrones a través del circuito externo dado por la conexión entre los electrodos de la celda.

La exergía es todo el trabajo externo que puede ser extraído y/o utilizado, incluido el cambio de volumen y presión.

La entalpía por su parte corresponde a la suma de la energía libre de Gibbs más la energía ligada a la entropía.

Para realizar el paralelo con la energía potencial ordinaria de un sistema mecánico simple, se define el punto cero de energía de los componentes dadas las condiciones estándares de presión y temperatura (0,1[MPa] y 25[°C]). Se observa que se utiliza el termino “Energía libre de Gibbs de Formación” en lugar de “Energía libre de Gibbs” al adoptar dicha condición como referencia.

Se define el cambio de energía libre de Gibbs de formación del sistema como la diferencia entre la energía libre de Gibbs de los productos y los reactantes.

$$\Delta G_f = G_{f_{\text{Productos}}} - G_{f_{\text{Reactantes}}} \quad (1.6)$$

Cabe destacar que estos valores se pueden trabajar en función de sus cantidades molares.

$$\Delta G_f = n \times \bar{g}_f \quad (1.7)$$

Analizando la Ecuación (1.1) se obtiene que, para celdas basadas en combustible de hidrógeno, la energía de formación está dada por:

$$\Delta \bar{g}_f = \bar{g}_{f_{H_2O}} - \bar{g}_{f_{H_2}} - \frac{1}{2} \bar{g}_{f_{O_2}} \quad (1.8)$$

Este valor no es constante, pues depende tanto del estado como la temperatura de los componentes. Esto se aprecia en la Tabla 1.1

Tabla 1.1: Entalpía de Formación Molar para la Reacción (1.1) [1]

Estado del H_2O producida	Temperatura [°C]	$\Delta\bar{g}_f [K Jmol^{-1}]$
Líquido	25	-237,2
Líquido	80	-228,2
Gaseoso	80	-226,1
Gaseoso	100	-225,2
Gaseoso	200	-220,4
Gaseoso	400	-210,3
Gaseoso	600	-199,6
Gaseoso	800	-188,6
Gaseoso	1000	-177,4

Se observa que en la medida que aumenta la temperatura de operación, la energía disponible disminuye. No obstante, para poder llevar a cabo las reacciones de óxido-reducción se requiere operar en condiciones muy superiores a las del punto cero definido en un principio. Cabe destacar también que si el sistema se considera ideal o perfectamente reversible, toda la energía libre de Gibbs será convertida en energía eléctrica.

En el ejemplo para celdas tipo PEMFC, se observó que en la ionización del combustible de hidrógeno dada por la Reacción (1.2), cada mol libera un total de 2 electrones, los cuales pasan a través del circuito externo. De modo que, si consideramos el número total de electrones suministrados por un mol de combustible en función del número de Avogadro, la carga total suministrada por dicho mol de electrones en función de la constante de Faraday F está dada por:

$$-2Ne = -2F \quad [\text{coulomb}] \quad (1.9)$$

El trabajo eléctrico realizado por un mol de combustible puede calcularse como la carga total por el voltaje, dando como resultado:

$$\text{Trabajo Eléctrico} = \text{Carga} \times \text{Voltaje} = -2F \times E \quad [\text{Joules}] \quad (1.10)$$

Suponiendo que el sistema no tiene pérdidas, el trabajo eléctrico de un mol de combustible es equivalente a la energía libre de Gibbs de formación suministrada por la reacción de disociación del hidrógeno (1.8), de modo que:

$$\Delta\bar{g}_f = -2F \times E \quad (1.11)$$

Por lo cual el potencial eléctrico de una celda ideal alimentada con hidrógeno está dado por:

$$E = \frac{-\Delta\bar{g}_f}{2F} \quad (1.12)$$

De este resultado se puede desprender que el voltaje producido es cercano a 1,229[V] si se opera cerca del punto cero (según los datos de la Tabla 1.1).

1.2.3. Pérdidas

Las celdas de combustible al igual que todos los dispositivos de generación están sujetos a pérdidas, lo cual se ve reflejado en valores de voltaje obtenido mucho menores a los calculados teóricamente. La Figura 1.3 muestra el comportamiento típico del voltaje de una celda de combustible.

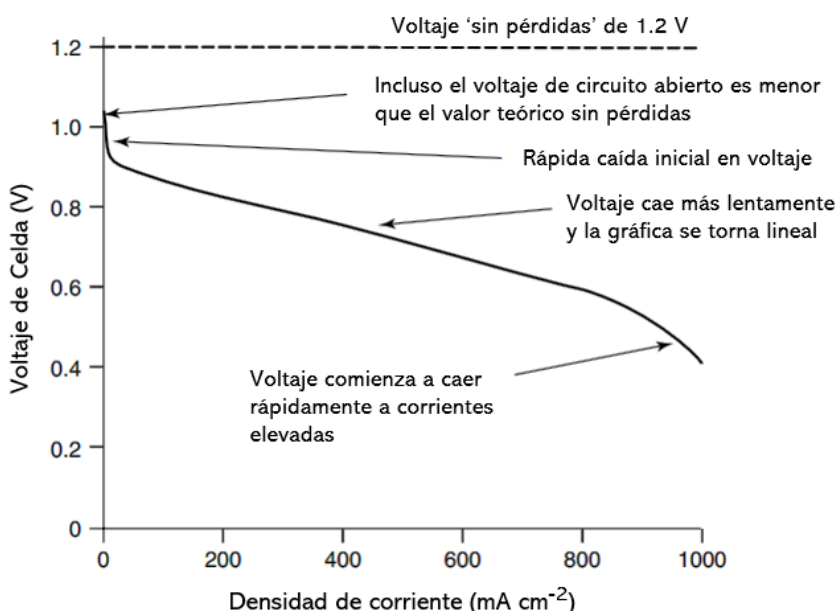


Figura 1.3: Caída de Voltaje de una Celda de Combustible [1]

En ella se observa un límite superior dado por el voltaje máximo teórico en el caso sin pérdidas. Un hecho relevante es que el voltaje de circuito abierto es menor que el límite superior, lo cual muestra un primer indicio de las pérdidas presentes en el sistema.

En la medida que aumenta la cantidad de carga demandada, se observa que el potencial disminuye, pasando de un estado lineal hasta producirse un descenso brusco del voltaje.

Existen cuatro principales tipos de pérdidas o irreversibilidades:

1. Pérdidas Óhmicas o de Resistividad:

Corresponde a las pérdidas asociadas a la resistencia de los componentes involucrados en el circuito al paso de corriente eléctrica. La ley de Ohm establece que la diferencia de potencial de un componente es equivalente a la intensidad de corriente por su resistividad al paso de dicha corriente, de modo que la caída de voltaje se expresa como:

$$V = I \times R \tag{1.13}$$

O equivalentemente en términos prácticos:

$$\Delta V_{ohm} = i [mAcm^{-2}] \times r [k\Omega cm^2] \quad (1.14)$$

Las formas más comunes para disminuir este tipo de pérdidas son:

- Usar electrodos hechos de materiales de alta conductividad.
- Reducir el grosor del electrolito.

2. Pérdidas de Activación:

Las pérdidas por activación son causadas por reacciones de baja velocidad que tienen lugar en la superficie de los electrodos de la celda. Esto se debe a una barrera de potencial, la cual debe superarse para llevar a cabo la reacción química.

Una parte del voltaje generado en la celda se pierde al producirse la reacción química que transfiere la carga desde un electrodo a otro.

En general, la barrera energética de disociación del oxígeno es mucho mayor que la de oxidación del hidrógeno, lo que se traduce en una reacción mucho más lenta. Esto trae como consecuencia que la densidad de corriente de intercambio i_o del cátodo es mucho menor que la del ánodo, razón por la cual se omite del análisis.

La diferencia de potencial de activación en el cátodo está dada por la ecuación de Tafel:

$$\Delta V_{Act} = \frac{RT}{2\alpha F} \ln \left(\frac{i}{i_o} \right) \quad (1.15)$$

Donde α es el coeficiente de carga de transferencia, cuyo valor depende del tipo de material con que está formado el electrodo (entre un rango de 0 a 1,0).

Las medidas para reducir este tipo de pérdida son:

- Operar la celda de combustible a alta temperatura, así se aumenta la energía del sistema. No obstante esto implica una baja en la energía libre Gibbs de formación de la reacción, tal como se explicita en la Tabla 1.1.
- Emplear el uso de materiales que catalicen las reacciones de óxido-reducción.
- Aumentar la rugosidad de los electrodos y por ende su área superficial.
- Incrementar la presión de operación de la celda, lo que trae como consecuencia un incremento de los sitios catalíticos de ocupación disponibles.

3. Pérdidas por Corrientes Internas y Cruce de Combustible:

Estas pérdidas están asociadas tanto al paso de electrones como de combustible a través del electrolito. Si bien el electrolito es un material diseñado para permitir solo el paso de iones que actúan en la reacción de óxido-reducción, puede darse el caso en que una pequeña porción de combustible atraviese la capa desde el ánodo al cátodo, lo que se traduce en una pérdida de voltaje, pues la reacción se realiza de manera directa con el oxígeno, por lo cual no se aprovecha el intercambio de cargas de la reacción.

Del mismo modo puede ocurrir que parte de los electrones atraviesen el electrolito en lugar del circuito externo, disminuyendo así el número de electrones disponibles.

En general tanto el flujo de combustible como de electrones que pasa a través del electrolito es mínimo durante la operación. No obstante dependiendo del tipo de celda estas pérdidas pueden ser considerables (principalmente para celdas de combustible de baja temperatura). Cabe destacar que si el circuito eléctrico se encuentra abierto o su demanda es poca, este tipo de pérdida puede verse maximizado.

La densidad de corriente interna puede redefinirse como:

$$i_{total} = \text{útil} + \text{pérdidas} = i + i_n \quad (1.16)$$

Por lo cual puede reescribirse la Ecuación (1.15) como:

$$\Delta V_{Act+Cru} = \frac{RT}{2\alpha F} \ln \left(\frac{i + i_n}{i_o} \right) \quad (1.17)$$

4. Pérdidas de Concentración y Transporte

Este tipo de pérdida es asociada al transporte difusional y gradiente de concentración referido a la reducción en la interacción de los reactantes sobre los componentes de la celda. En la medida que se suministra tanto el combustible como el oxígeno, parte de estos no logran interactuar completamente con la superficie de los electrodos. Esto puede provocar pérdida de presión parcial del gas en distintas zonas. En ambos casos esta pérdida de presión se traduce en una pérdida de voltaje.

Dada la complejidad del problema existen una serie de modelos propuestos. El modelo de Kim y Laurencelle es una buena aproximación empírica del problema:

$$\Delta V_{trans} = m \times e^{ni} \quad (1.18)$$

Donde m y n son constantes escogidas apropiadamente.

En general este tipo de pérdida es significativa en sistemas cuya alimentación continua no sea de fácil regulación.

5. Pérdidas Combinadas

Se puede definir una expresión que agrupe todas las pérdidas expuestas anteriormente. combinando las Ecuaciones (1.14), (1.17) y (1.18) se obtiene la siguiente expresión general:

$$V = E - \Delta V_{Ohm} - \Delta V_{Act+Cru} - \Delta V_{Trans} \quad (1.19)$$

$$V = E - i \times r - \frac{RT}{2\alpha F} \ln \left(\frac{i + i_n}{i_o} \right) - m \times e^{ni} \quad (1.20)$$

1.2.4. Rendimiento

A diferencia de otros sistemas, el rendimiento de una celda de combustible no resulta ser tan claro, ya que al ser un dispositivo electroquímico la relación energética entre la energía suministrada respecto a la utilizada no es directa como en un sistemas mecánicos más clásicos. Se pueden definir dos rendimientos:

1. **Rendimiento Máximo Disponible:** Es la relación entre la energía máxima disponible producida por mol de combustible en función de la energía calorífica disponible (ya sea poder calorífico superior o inferior).

$$\eta_{Disponible} = \frac{\Delta \bar{g}_f}{\Delta \bar{h}_f} \times 100 \% \quad (1.21)$$

2. **Rendimiento Real:** Esta relación considera el voltaje real obtenido por la celda en función del poder calorífico inferior. También se considera un coeficiente de utilización de combustible μ_f el cual relaciona el combustible utilizado en función del total suministrado.

$$\eta_{Real} = \mu_f \frac{V}{E} \times 100 \% \quad (1.22)$$

$$\mu_f = \frac{\text{Combustible Utilizado}}{\text{Combustible Suministrado}} \approx 0,95 \quad (1.23)$$

1.2.5. Ventajas y Desventajas de las Celdas de Combustible

Las celdas de combustible, a diferencia de las baterías tradicionales, no son dispositivos de almacenamiento de energía. Estas requieren ser alimentadas constantemente con combustible durante su operación, lo que crea ciertas limitaciones tanto en su diseño como en su versatilidad:

- En general se caracterizan por ser equipos fijos debido a las conexiones de gas combustible que requieren para poder operar.
- Al ser equipos que operan con combustible gaseoso se requiere de cuidados mucho más estrictos en lo que respecta a su sellado, de modo que celdas de combustible transportables son escasas.
- Dado que las celdas generan un bajo voltaje, se requiere de la utilización de un número considerable de estas para alcanzar el potencial adecuado para su uso. Es por esta razón que las celdas se agrupan en "pilas" o "stacks".

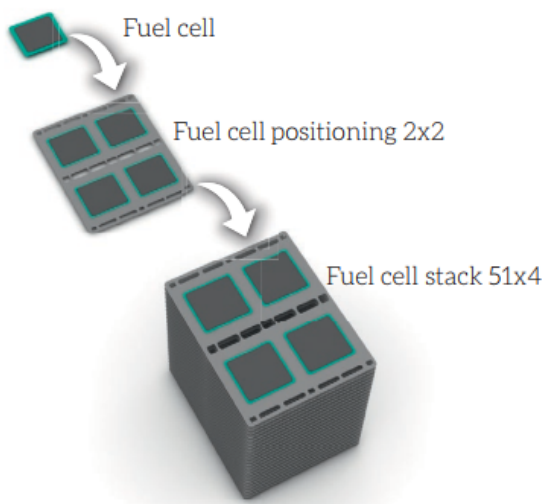


Figura 1.4: Pila o "Stack" de Celda de Combustible [2].

- Estos equipos requieren operar en condiciones adversas, de modo que la elección de materiales adecuados juega un papel preponderante:

1. **Elección de Electrolito:** Debe escogerse un material adecuado que cumpla con los siguientes requisitos:
 - Debe poseer una alta conductividad iónica (específica según el tipo de celda).
 - Debe poseer una baja conductividad eléctrica.
 - Debe soportar las temperaturas de operación.
 - Debe ser compatible con los electrodos.

2. **Elección de Electrodos:** Los electrodos por su parte deben satisfacer los siguientes requisitos:

- Debe poseer una alta conductividad iónica (para fomentar una mayor frontera de triple fase).
- Debe poseer una alta conductividad eléctrica.
- Debe soportar las temperaturas de operación.
- Debe ser compatible con el electrolito y los gases a los cuales son sometidos.
- Debe catalizar las reacciones de óxido-reducción.

No obstante, las celdas de combustible poseen una gama de ventajas respecto a otras tecnologías

- Se caracterizan por poseer una alta eficiencia, en general poseen rendimientos eléctricos cercanos al 60 %.
- Dado que son equipos que operan a elevadas temperaturas, el calor residual puede aprovecharse en ciclos de co-generación, lo cual puede generar rendimientos globales de hasta un 80 % [2].
- Poseen flexibilidad para el uso de diversos combustibles, no obstante los materiales seleccionados deben ser adecuados. en general la mayoría de los hidrocarburos clásicos son aptos para su uso, sin embargo las celdas aun son inestables a ciertos compuestos como el CO , CO_2 o S .
- Una de las principales características de estos dispositivos es que no emiten CO_2 si se utiliza H_2 como combustible, siendo H_2O el único producto.
- Se caracterizan además por ser equipos muy silenciosos, a diferencia de equipos de generación más tradicionales como motores de combustión o turbinas.

Capítulo 2

Celdas de Combustible de Óxido Sólido SOFC

2.1. Características Generales

Las celdas de combustible de óxido sólido SOFCs (Solid Oxid Fuel Cells) se caracterizan por estar constituidas por compuestos sólidos (principalmente mezclas de compuestos metálicos y cerámicos). En general están conformadas en su mayoría por ánodos de mezclas de óxidos de níquel y circonia estabilizada con itria (NiO-YSZ), cátodos de cermets tales como el LSM (lantano-estroncio-manganita) o LSCF (lantano-estroncio-cobalto-ferrita) y electrolitos de YSZ (irconia estabilizada con itria).

A diferencia de otras configuraciones, estas son mucho más simples, pues al existir solo dos estados (sólido y gaseoso) son más fáciles de implementar, sin embargo, requieren operar en un rango de temperaturas mucho más alto, el cual va desde los 600[°C] hasta los 1000[°C]. Otra de sus características es que pueden operar tanto con hidrógeno como con determinados hidrocarburos.

Este tipo de celdas, a diferencia de las celdas de tipo PEMFC expuestas en el ejemplo del Capítulo anterior, se caracterizan por permitir el paso de iones de oxígeno en lugar de protones o iones de hidrógeno.

El hidrógeno suministrado sobre el ánodo se descompone en protones y electrones debido al efecto catalizador del níquel presente y las altas temperaturas, lo que facilita la su oxidación con los iones de O^{-2} provenientes del cátodo.



Por su parte en el cátodo, el oxígeno reacciona con los electrones procedentes de la reacción en el ánodo, los cuales viajan a través de la conexión externa, generando la disociación del oxígeno en iones de O^{-2} .



Estos iones atraviesan el electrolito hasta llegar al ánodo, permitiendo así la oxidación del hidrógeno, produciendo H_2O como producto final de la reacción total.



Las reacciones involucradas y el diagrama de funcionamiento se aprecian en la Figura 2.1.

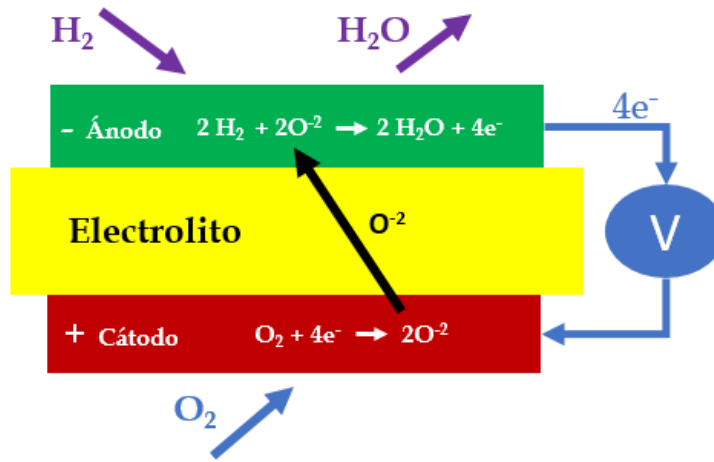


Figura 2.1: Esquema del Principio de Operación de una Celda SOFC Alimentada con H_2

2.2. Materiales Presentes en Celdas SOFC

Las celdas de combustible de óxido sólido se caracterizan por operar a altas temperaturas, eso sumado a sus características de funcionamiento han llevado al desarrollo e implementación de materiales de alta complejidad capaces de satisfacer los requerimientos de operación para estos dispositivos. A continuación se hace una revisión de cada uno de los componentes de la celda.

2.2.1. Electrolito

Este es un material cuya principal función es la conducción de iones. El movimiento de los iones de oxígeno se realiza a través de la red cristalina del material, para ello el ion debe ser activado térmicamente permitiéndole ocupar vacancias en la red del electrolito. Para que se produzca este movimiento, la estructura cristalina del electrolito debe poseer una cantidad importante de sitios desocupados en relación a los ocupados por la propia estructura, además la energía necesaria para producir la migración entre sitios debe ser ínfima (menor a un

eV [3]). Si bien el radio atómico de los iones de oxígeno es considerable en comparación con los elementos metálicos, existen estructuras cristalina donde los defectos de oxígeno son predominantes (principalmente en estructuras perovskitas tipo ABO_3).

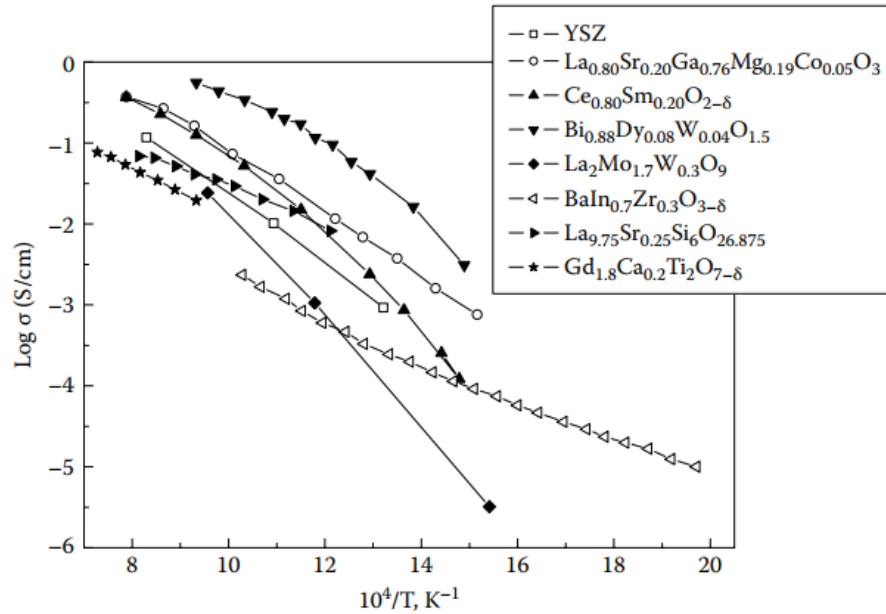


Figura 2.2: Conductividad Iónica en Función de la Temperatura de Varios Electrolitos [3]

En la Figura 2.2 se muestra una comparativa de una serie de materiales empleados como electrolitos, cuyos requerimientos específicos varían según el estado de operación específico.

Los principales requerimientos para estos materiales son :

1. Alta conductividad iónica.
2. Baja conductividad eléctrica.
3. Estructura densa y hermética al combustible.
4. Alta estabilidad a elevada temperatura, además su coeficiente de expansión debe ser acorde a los electrodos adosados.

En general los materiales más utilizados para esta aplicación son aquellos basados en circonio, siendo el más común la circonia estabilizada con Itria (YSZ). Si bien este material se caracteriza por su baja conductividad en comparación con el resto de los materiales (ver Figura 2.2), su bajo costo y su buena estabilidad térmica en largos periodos de operación a altas temperaturas lo han posicionado como el más utilizado, principalmente para aplicaciones cuya operación varía entre los $600[^\circ\text{C}]$ a $800[^\circ\text{C}]$.

2.2.2. Cátodo

El cátodo es un material cuya principal función es la reducción o disociación del oxígeno. Al igual que el electrolito este componente posee una serie de requerimientos:

1. Debe caracterizarse por una alta actividad catalítica en la disociación de las moléculas de oxígeno.
2. Debe poseer una alta conductividad eléctrica de modo que el paso de electrones a través del circuito externo sea apropiado.
3. Debe ser estable a las altas temperaturas de operación de la celda, esto implica tanto compatibilidad química y física con el electrolito en su interconexión. No deben formarse terceras estructuras y la expansión térmica debe ser compatible entre ambos materiales, de manera de evitar la ruptura del material.
4. Debe poseer una microestructura porosa estable que permita la difusión del oxígeno hasta la interfase con el electrolito.

En general los materiales más utilizados para este componente corresponden a óxidos perovskitas. En particular para celdas de temperatura intermedia destacan los LSM y LSCF. Cabe señalar que estos últimos poseen tasas de difusión de oxígeno más altas y una cinética de reducción mucho más rápida [4].

2.2.3. Ánodo

Este material tiene como principal función actuar como medio catalizador para la reacción de oxidación del combustible. Del mismo modo que el resto de los materiales, este debe cumplir con una serie de requerimientos:

1. Debe ser un material estable a altas temperaturas de operación de la celda, lo que implica un comportamiento mecánico adecuado en relación a su dilatación térmica.
2. Debe poseer una alta conductividad electrónica de modo de permitir el paso apropiado de electrones en el circuito externo.
3. Debe poseer una microestructura estable que permita la difusión de los gases hasta la interfaz del electrolito.
4. Dependiendo de las condiciones de operación, el material debe ser estable ante la presencia de impurezas en el combustible, como lo es el caso del azufre.

En general el material más utilizado para este tipo de celdas corresponde al cermet (metal-cerámico) NiO-YSZ. Este material se caracteriza por ser buen catalizador de la oxidación del hidrógeno [5].

2.2.4. Capa Intermedia de Barrera

La capa intermedia es un material (generalmente óxidos de ceria dopados con gadolina GDC) el cual se posiciona entre el electrolito y el cátodo (principalmente perovskitas basadas en cobaltita como el LSCF). Este material tiene como función principal el impedir la inter-difusión del cátodo en el electrolito [6].

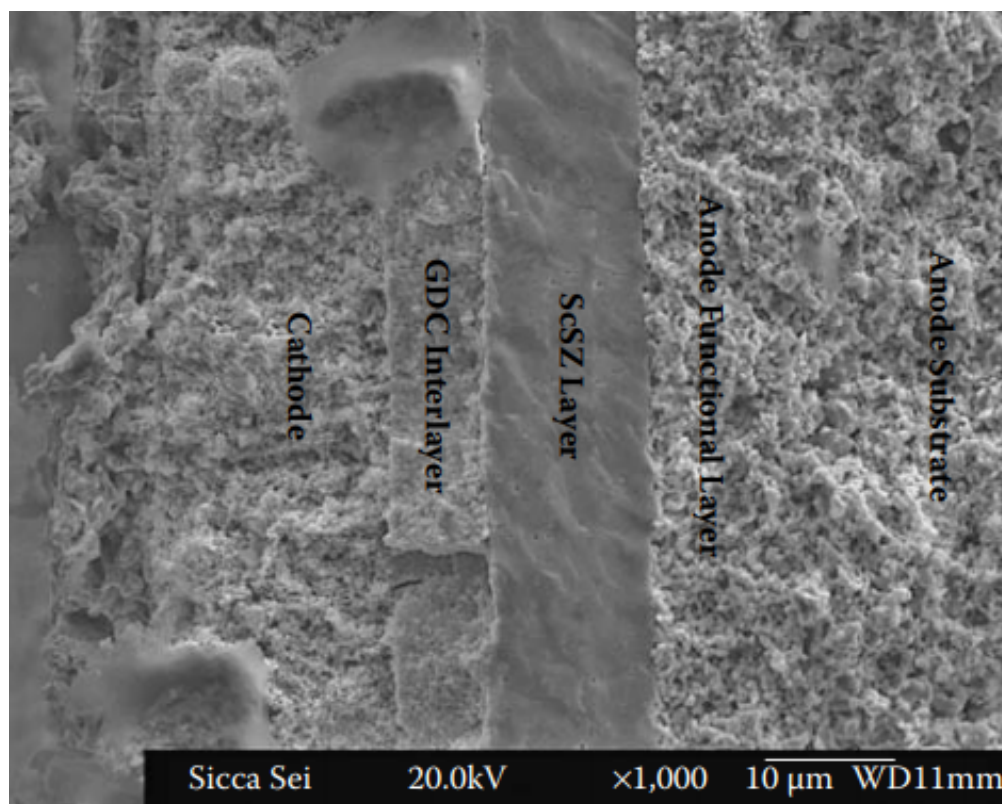


Figura 2.3: Sección de una Celda de Combustible con Capa Intermedia de Barrera [3]

Las perovskitas basadas en cobaltita reaccionan con el circonio presente en el electrolito en un rango cercano a los $800[^\circ\text{C}]$, lo que produce la formación de $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ y SrZrO_3 , componentes los cuales presentan una gran resistencia óhmica. Las capas intermedias de barrera de ceria dopada con gadolinio (GDC) son compatibles con las perovskitas de cobaltita en un rango de temperaturas elevadas de hasta $1.200[^\circ\text{C}]$, de modo que la aplicación de esta capa protectora entre los componentes de la celda impide la formación de estos compuestos, lo que se traduce en una mejora del rendimiento [3].

2.2.5. Interconectores

Los interconectores cumplen el rol de proporcionar la conexión eléctrica entre el conjunto de celdas (en el caso que se disponga de una “pila” o “stack”), y la separación de los gases. Estos materiales deben cumplir una serie de requerimientos:

1. Deben ser compatible con los componentes de la celda. Principalmente en lo que respecta a la expansión térmica de los componentes.
2. Deben poseer una alta conductividad eléctrica y baja conductividad iónica.
3. Alta conductividad térmica y resistencia mecánica.

En general para celdas de alta temperatura ($1.000[^\circ\text{C}]$) se utiliza materiales basados en lantano-cromo. Para celdas de temperatura intermedia (debajo de los $800[^\circ\text{C}]$) pueden utilizarse aleaciones metálicas resistentes a la oxidación [7].

2.3. Diseño de Celdas SOFC

A lo largo del desarrollo de las celdas de combustible de óxido sólido, dos tipos de diseños son los que han predominado:

2.3.1. Diseño Planar:

Este es el diseño más común y característico de las celdas de combustible de óxido sólido. Se basa en un diseño de placas superpuestas en el cual los distintos componentes de las celdas se encuentran dispuestos en laminas delgadas. Las celdas disponen de interconectores en forma de platillo, estos platillos poseen canaletas para el paso del aire o combustible (dependiendo del tipo de electrodo), los canales de cada interconector se orientan en un sentido dependiendo del electrodo, de modo de suministrar el reactivo en una sola dirección sin disponer de múltiples conectores.

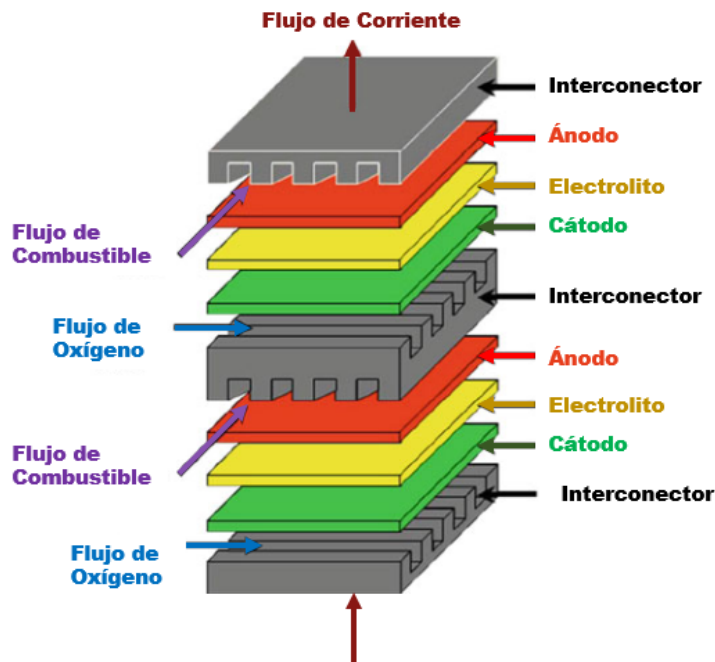


Figura 2.4: SOFC de Diseño Planar [6]

Este diseño se caracteriza por ser de fácil implementación, pues la fabricación de componentes para las celdas de combustible son de baja complejidad, lo que se traduce en una reducción de los costos de manufactura. Además el volumen ocupado por este tipo de celdas es bajo.

2.3.2. Diseño Tubular

Esta es una configuración que consiste en un diseño mucho más complejo que las celdas planares. Tal como su nombre lo especifica este se basa en celdas tubulares las cuales pueden ser dispuestas en cámaras.

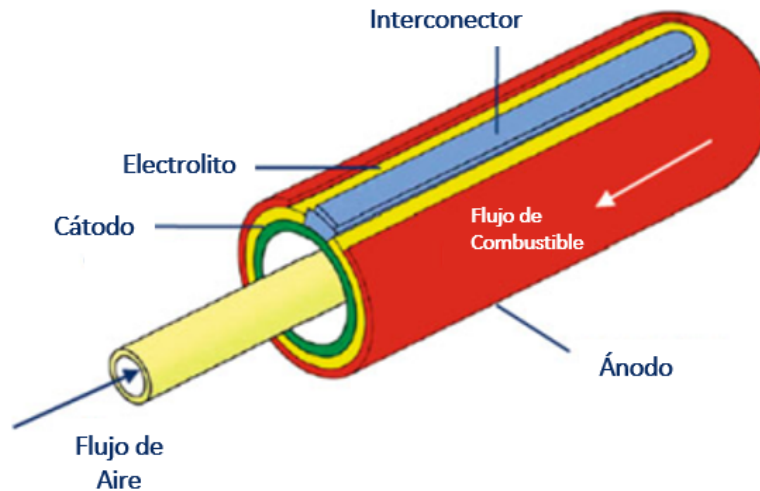


Figura 2.5: SOFC de Diseño Tubular [6]

Este diseño tiene la ventaja de que el suministro de los gases reactivos es mucho más homogéneo al aprovechar su diseño tubular, el cual permite inyectar aire o combustible de manera mucho más directa. Sin embargo, este diseño implica un gran trabajo de manufactura, en particular con aquellos materiales que no son fáciles de maquinar y/o fabricar, lo que se traduce en costos elevados.

2.3.3. Diseños Alternativos

Existen otras configuraciones geométricas las cuales no son tan comunes y han sido desarrollados por empresas particulares:

1. Diseño Plano-Tubular

Este diseño es la combinación del diseño planar y tubular. Se caracteriza por mantener las ventajas de sellado del diseño tubular y además mantiene la capacidad de apilamiento del diseño planar.



Figura 2.6: SOFC de Diseño Plano-Tubular [8]

2. Diseño Espiga-Campana:

Este diseño particular es una variación del diseño tubular, permite apilar una serie de celdas en forma continua.

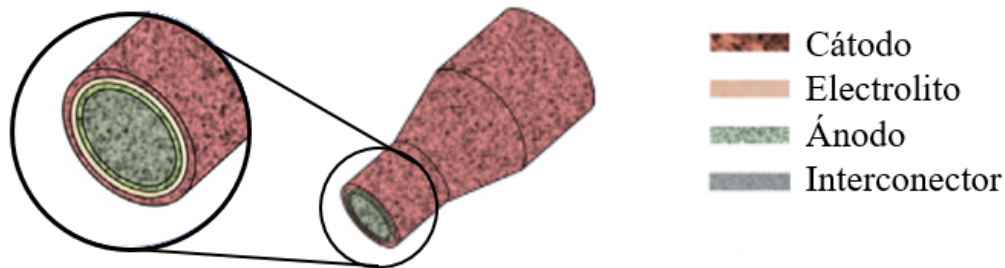


Figura 2.7: SOFC de Diseño Espiga-Campana [8]

2.4. Tipo de Soporte de Celdas SOFC

El diseño de las celdas de combustible involucra no solo la disposición de los componentes y su interacción con el medio en el que operará, si no que también debe considerar la optimización de los componentes de la misma, esto implica definir el grosor adecuado para maximizar tanto el rendimiento como su vida útil, minimizando la sobretensión en el equipo y con ello también reducir los costos de fabricación [8].

En general solo una de las capas es usada como apoyo o cimiento de las demás, esto quiere decir que es donde se depositará el resto de los componentes, esto implica inevitablemente el aumento del grosor de dicha capa.

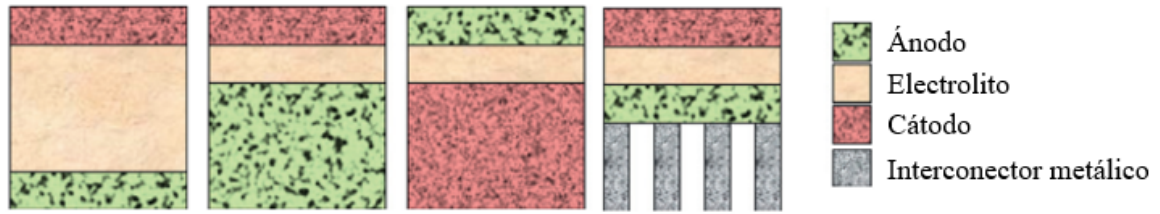


Figura 2.8: Tipos de Soportes de Celda [8]

Esta capa más gruesa se denomina "soporte", y suele darse como referencia de la constitución de la celda, por ejemplo: "celda con soporte de electrolito", "celda con soporte de ánodo", etc.

Existen implementados diseños de soporte para cada una de las capas de la celda, sin embargo el cátodo es el menos común dado el aumento significativo de los costos de los materiales en su implementación [8].

Capítulo 3

Diseño y Fabricación de Módulo de Medición Para Celdas de Combustible

3.1. Requisitos y Restricciones del Módulo de Medición

Para realizar el estudio de celdas de combustible de óxido sólido se requiere que estas operen bajo ciertas condiciones específicas y que además se cumplan con determinados requisitos técnicos. A continuación se enumeran los principales requerimientos necesarios básicos con el objetivo de realizar el trabajo descrito en primera instancia:

1. La celda debe operar en un ambiente de alta temperatura, en específico un rango mínimo de $650[^\circ\text{C}]$ a $800[^\circ\text{C}]$.
2. La celda debe estar alimentada tanto por oxígeno como por combustible. El suministro debe ser de tal manera que sean independientes uno del otro, manteniendo la separación de ambos gases y evitando que se mezclen, alimentando cada uno ellos solo a su electrodo correspondiente.
3. Los gases a utilizar en una primera instancia en el laboratorio de materiales avanzados (AmLab) serán oxígeno de pureza 99 %, y como combustible se utilizará una mezcla de hidrógeno H_2 al 5 % y Nitrógeno N_2 al 95 %.
4. La celda debe contar con su respectiva conexión eléctrica aplicada a cada electrodo por separado, a su vez ambas conexiones deben estar aisladas de cualquier elemento presente en el módulo de medición, de modo de evitar la creación de circuitos cerrados con otros componentes que impidan la toma de datos.
5. La celda deberá operar en el horno marca NABERTHERM modelo P330, Cuyo espacio interior consta de un tubo de largo de $40[\text{cm}]$ y diámetro interno de $4[\text{cm}]$, tal como se aprecia en la Figura 3.1.



Figura 3.1: Horno Nabertherm P330

En el exterior cuenta con dos aberturas del mismo diámetro situadas en ambos extremos. Cabe destacar que estas aberturas se encuentran a una distancia del piso de unos 36[cm] aproximadamente (ver Figura 3.2).

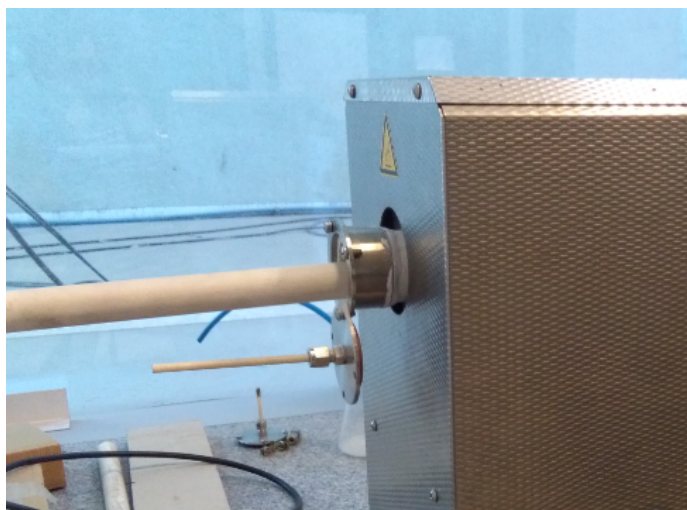


Figura 3.2: Costado Horno Nabertherm P330

Dado los requisitos mencionados anteriormente, se generan una serie de restricciones al diseño del módulo de medición:

1. Los materiales utilizados para la construcción del módulo de medición deben ser capaces de soportar las altas temperaturas de trabajo, esto incluye tanto los elementos de aislación entre los componentes del módulo como también los cables de las conexiones eléctricas.
2. Estos materiales además deben ser compatibles con los gases de trabajo a utilizar.

3. Dado que se requiere que las conexiones eléctricas se encuentren aisladas, se debe optar por el uso de materiales no conductores de corriente eléctrica, específicamente en la zona donde se depositará la celda.
4. El largo del módulo de medición debe ser de al menos un mínimo de 20[cm] de manera que la celda se sitúe en el centro del compartimiento interior del horno.
5. El gas de combustible suministrado debe alimentar el ánodo de la celda, al mismo tiempo debe generarse una vía de escape que permita la extracción del gas sobrante no utilizado en el proceso de óxido-reducción, todo ello bajo la restricción de espacio presente en el horno.
6. Por otro lado la celda debe estar paralelamente alimentada con el gas de oxígeno, de modo que debe existir la abertura adecuada en la zona del cátodo que permita su alimentación.
7. Los componentes del módulo de medición deben ser extraíbles y desarmables, de modo que este pueda ser utilizado en más de una ocasión y al mismo tiempo poder situar en ella diferentes tipos de celdas.

3.2. Diseño Propuesto

Teniendo en consideración todos los requisitos y restricciones mencionados en la sección anterior, se propone el siguiente diseño basado en la unidad de medición Probostat (equipo de carácter comercial utilizado en la medición de celdas, ver Figura 3.3)



Figura 3.3: Unidad de Medición Probostat



Figura 3.4: Vista en Corte del Diseño Propuesto

Debido a las características del horno en el cual se realizarán las mediciones, se opta por un diseño de carácter cilíndrico, por lo cual se contempla el uso de tubos coaxiales para el suministro del combustible y el escape del gas sobrante (ver Figura 3.5).

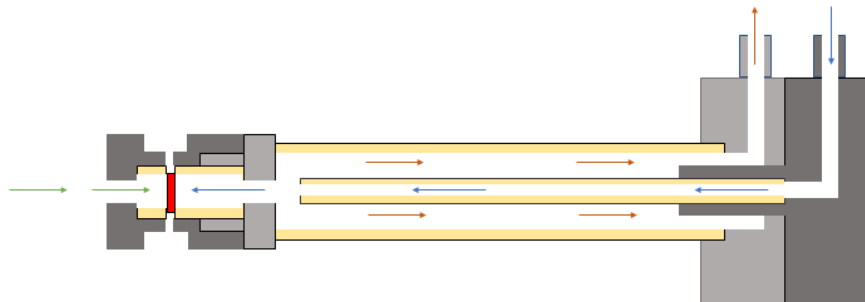


Figura 3.5: Flujo de Gases

Este diseño además implementa un cabezal fijo en el extremo donde se depositará la celda en un compartimiento aislado. La idea principal de esto es reducir al máximo el número de elementos presentes en el mismo permitiendo un armado y fijaciones más sencillas de implementar.

A continuación se enumeran las principales zonas y componente del módulo de medición:

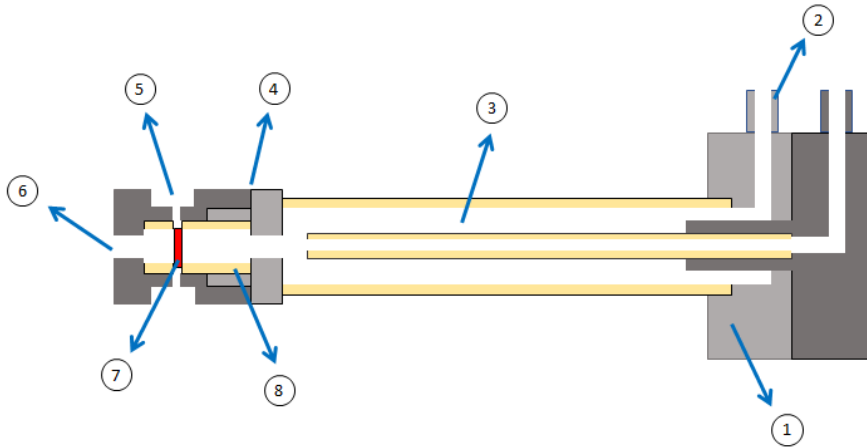


Figura 3.6: Partes del Módulo de Medición

1. Soportes desarmables para tubos e inyección de combustible.
2. Niples de inyección y salida de combustible.
3. Tubos coaxiales de inyección y salida de combustible.
4. Cabezal fijo desarmable.
5. Abertura del cabezal para conexiones eléctricas.
6. Abertura para la alimentación de oxígeno en la celda.
7. Celda de combustible.
8. Soporte interno del cabezal para fijación de la celda.

3.3. Diseño de los Componentes

Cada uno de los componentes del módulo de medición fue diseñado con el objetivo de poder replicarse fácilmente mediante métodos tradicionales de mecanizado, por lo cual se evitó la implementación de geometrías complejas que requieran el uso de equipos especializados. A continuación se detallan las características principales de las piezas diseñadas:

3.3.1. Soporte Inferior de Inyección

Esta pieza cumple con dos funciones: servir como base de apoyo para el módulo completo y al mismo tiempo ser la vía de inyección para el combustible de la celda.

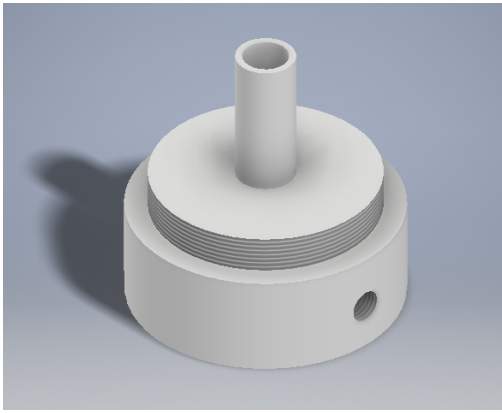


Figura 3.7: Soporte Base

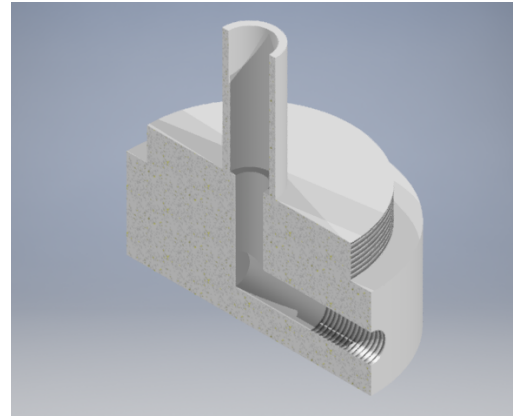


Figura 3.8: Vista en Corte

El soporte inferior posee una manga central en la cual se acopla el tubo interno de inyección de combustible. A su vez esta va conectada a un conducto interno el cual posee una salida por el costado en forma perpendicular. Cabe destacar que la manga posee la rebaba adecuada para que el tubo interno pueda sostenerse, sin que bloquee el paso del conducto. La salida del conducto posee un hilo con el cual puede acoplarse una boquilla o niple comercial.

Por otro lado el soporte en su cara superior posee un escalonamiento en el cual se halla un hilo, el cual permite conectarse al soporte superior de extracción.

Las dimensiones de esta pieza se encuentran especificadas en el plano Anexo .1.

3.3.2. Soporte Superior de Extracción

Esta pieza tiene como principal función otorgar una vía de escape del gas sobrante y al mismo tiempo permitir dar soporte al tubo de extracción externo el cual a su vez permite soportar el cabezal fijo superior.

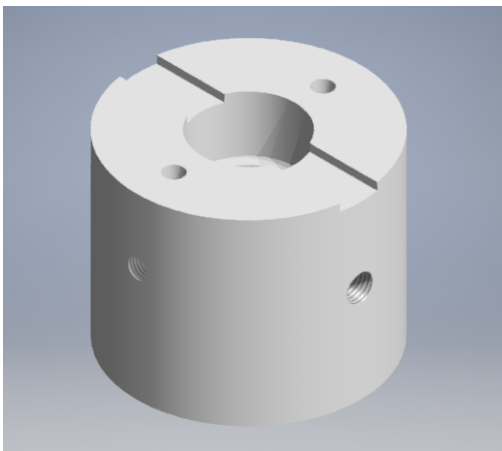


Figura 3.9: Soporte Superior

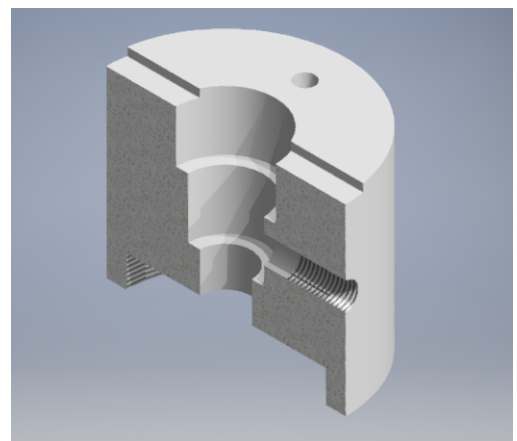


Figura 3.10: Vista en Corte

Esta pieza posee una perforación central escalonada en tres etapas: La primera y más pequeña ubicada en la zona inferior permite acoplar la manga de sujeción del soporte base inferior de inyección y al mismo tiempo fijarlo con el hilo complementario ubicado en la parte inferior. El segundo escalón ubicado en el centro de la perforación central permite que el gas sobrante escapar por un conducto perpendicular ubicado en el centro de la misma, el que a su vez posee un hilo en su extremo que permite acoplar una boquilla o niple del mismo tamaño a utilizar en el soporte inferior. Finalmente el escalón superior y de mayor tamaño permite acoplar el tubo externo, evitando el bloqueo del conducto de salida del escalón central.

Esta pieza cuenta también con un canal superior rectangular, el cual tiene como propósito de servir de guía en caso de futuras modificaciones en caso que se requiera adaptar a otro equipo o permitir el acople de otra pieza. Por otro lado posee dos perforaciones ubicadas en la cara superior y en el costado, con la cual se pretende fijar cables de medición o bien acoplar nuevos tubos en caso que se desee implementar su uso en hornos de dimensiones mayores.

Las dimensiones de esta pieza se encuentran especificadas en el plano Anexo .2.

En la Figura 3.11 se aprecia la vista el corte de ambos soportes acoplados con sus respectivos tubos de inyección y extracción.

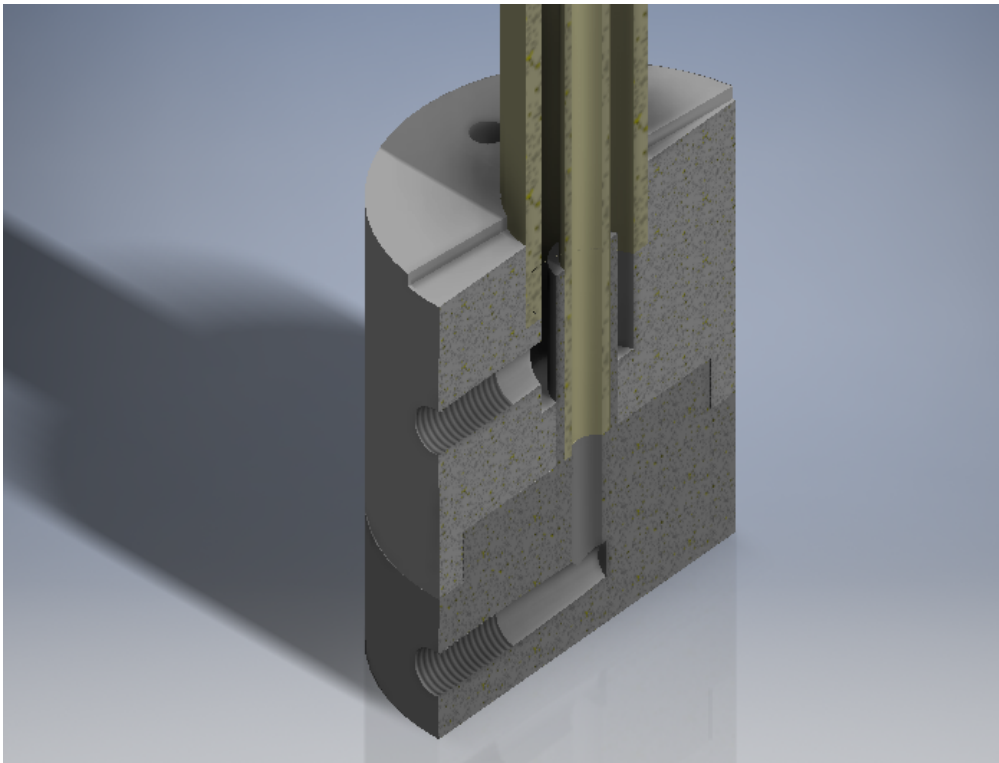


Figura 3.11: Subconjunto Soporte

3.3.3. Cabezal Superior Fijo

Esta pieza contempla tanto el sistema de apoyo y sujeción de la celda como el de inyección de combustible.

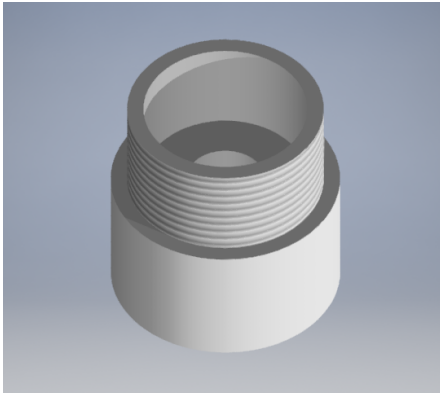


Figura 3.12: Cabezal Superior

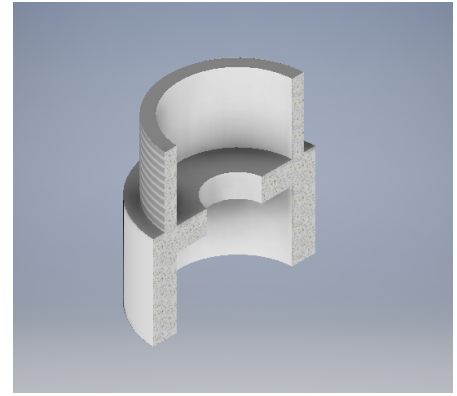


Figura 3.13: Vista en Corte

Consta de dos zonas principales, un acople inferior que permite situarla en el extremo libre del tubo de extracción hasta un cierto límite. Por otro lado en la parte superior se encuentra un compartimiento que permite posicionar el soporte interno de la celda, este compartimiento posee un hilo, el cual permite acoplarse al cabezal superior, facilitando así su desmonte. Entre ambas zonas se halla una abertura que permite el paso del combustible hasta el soporte de la celda.

Las dimensiones de esta pieza se encuentran especificadas en el plano Anexo .3.

3.3.4. Cabezal Superior Desmontable

Esta Pieza contempla el sistema de sujeción de la celda de combustible y su suministro de oxígeno.

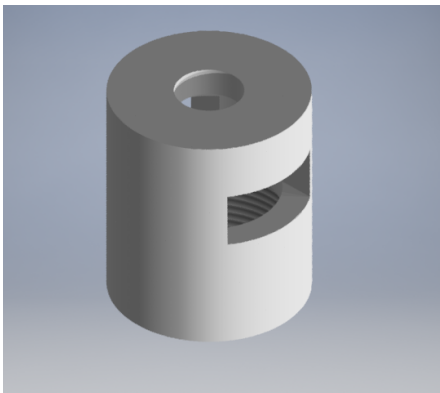


Figura 3.14: Cabezal Superior

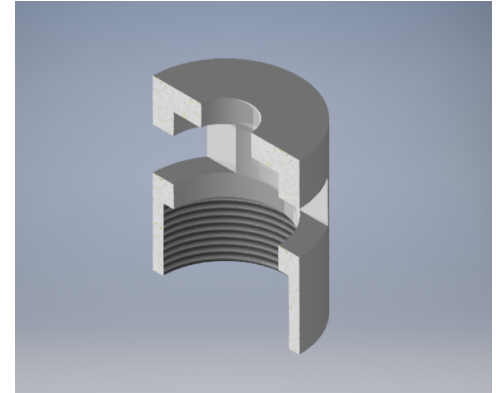


Figura 3.15: Vista en Corte

Consta de un compartimiento el cual posee un hilo inferior complementario al cabezal fijo. Posee además un espacio extra que permite el acople del sistema de sujeción de la celda, junto con esto posee dos aberturas las cuales tienen por objetivo permitir el paso de las conexiones eléctricas del sistema. En la parte superior se aprecia una abertura, la cual permite el paso del oxígeno hasta la celda.

Las dimensiones de esta pieza se encuentran especificadas en el plano Anexo .4.

Para más detalle se adjunta un plano despiece 3D del subconjunto cabezal en el cual se aprecia el orden de montaje de cada uno de los elementos presentes.

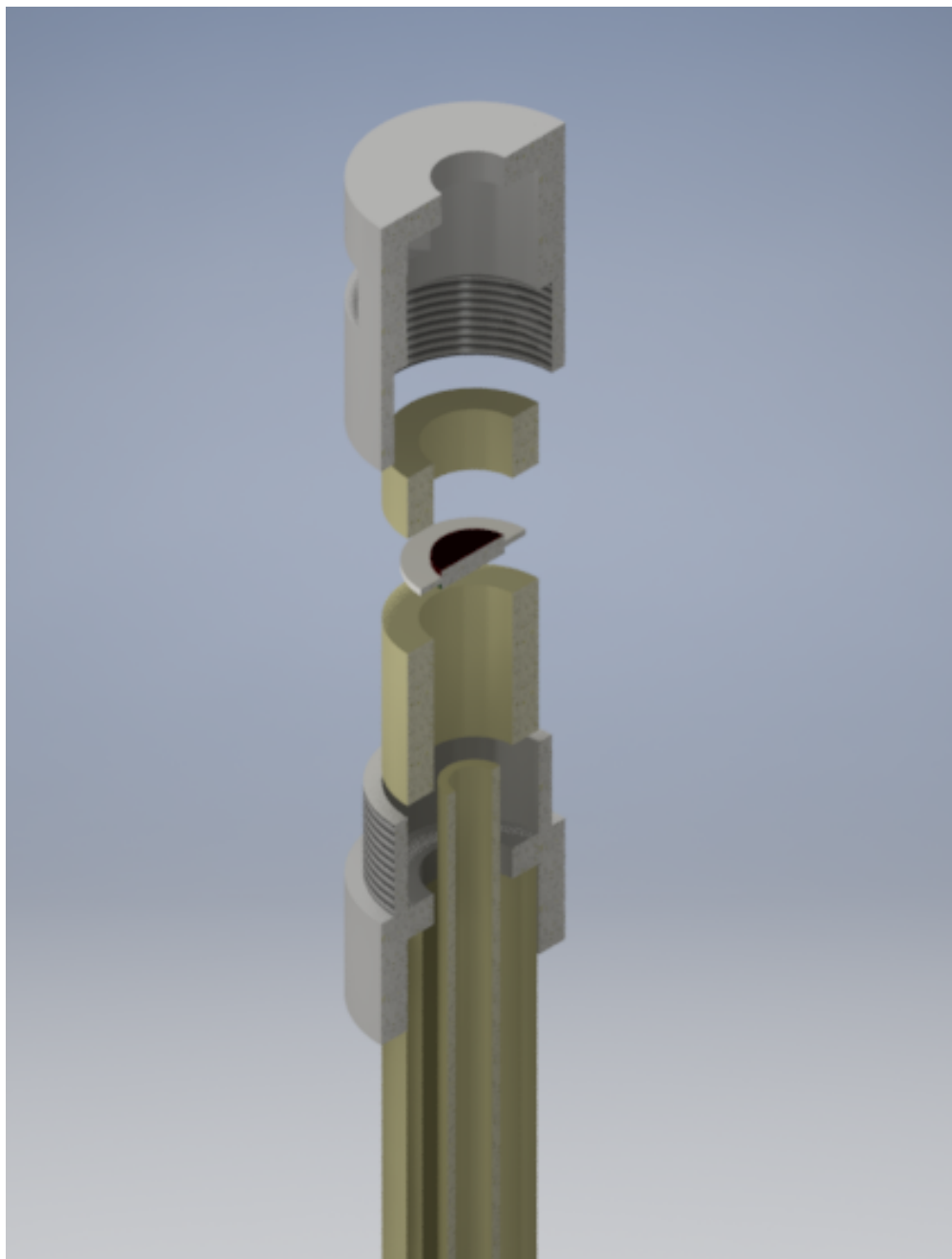


Figura 3.16: Despiece de Subconjunto Cabezal

Finalmente se adjunta una vista del modelo CAD del módulo de medición completo.

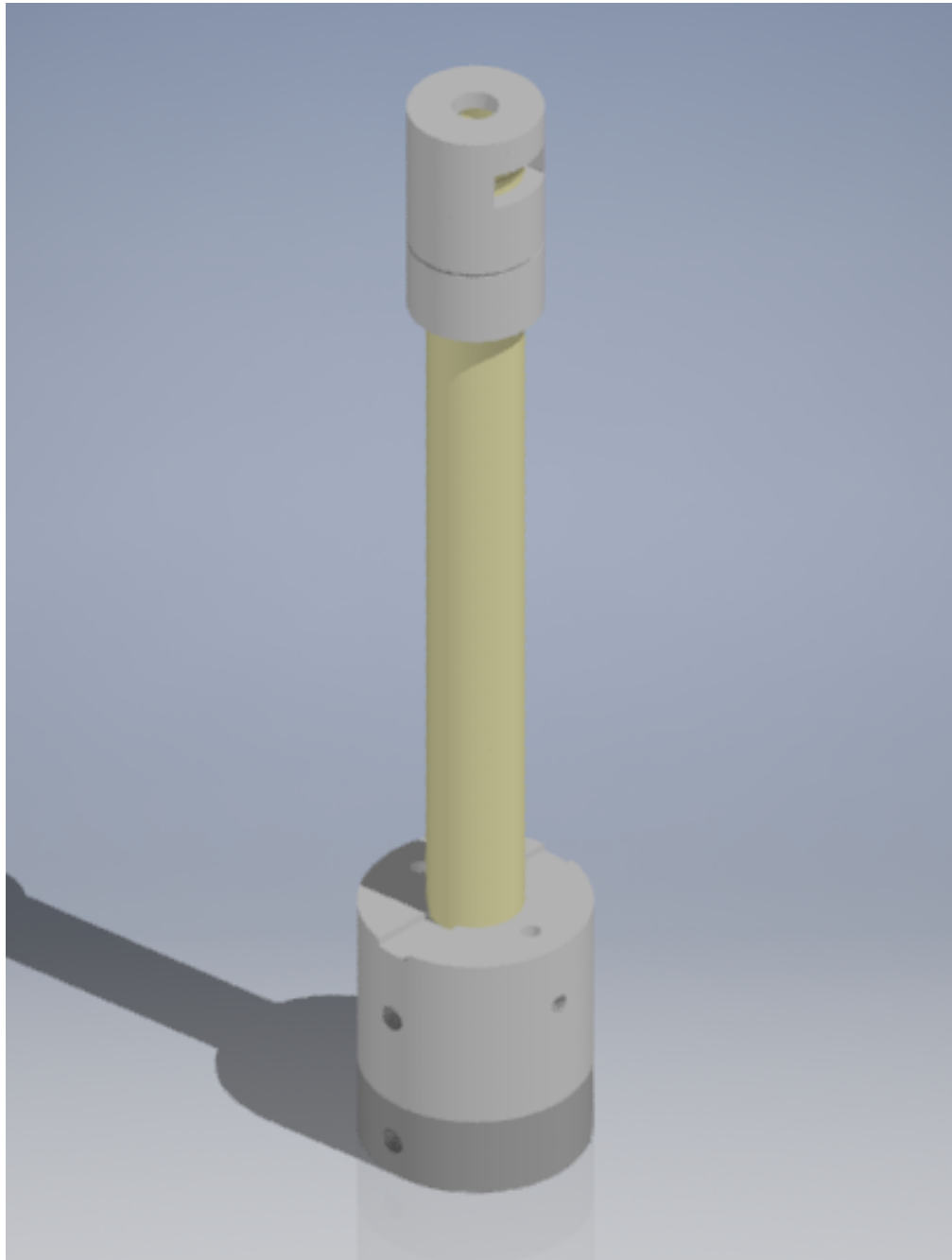


Figura 3.17: Módulo de Medición

Cabe destacar que cada uno de los gráficos CAD adjuntos en este capítulo fueron realizados en el software Autodesk Inventor Professional 2017. De igual forma que los planos generados adjuntos en los Anexos.

3.4. Verificación del Suministro de Combustible

Una de las mayores incertidumbres sobre el diseño del módulo es su efectividad en el suministro de combustible sobre la celda, esto considerando cada uno de los componentes por los cuales debe atravesar dicho gas. Debido a la incapacidad de realizar pruebas prácticas, se opta por la realización de una simulación computacional mediante el método de elementos finitos. El objetivo principal es verificar que el gas de combustible entra en contacto con el ánodo de la celda. Para la realización de la simulación se tomaron las siguientes consideraciones:

- La modelación del sistema contempla solo el conjunto celda, soporte interno, cabezal superior fijo y tubos coaxiales.
- El modelo CAD utilizado corresponde solo al gas de combustible inserto en el conjunto seleccionado durante la operación.
- Para verificar el correcto desempeño del suministro de gas sobre la celda se modifican solo las dimensiones del tubo de inyección, fijándolo a una distancia de 40, 30, 20, 10 y 5[mm] respecto a la superficie del ánodo.
- Para la simulación se utilizó el programa Ansys-Fluent 2019 con licencia académica.
- Las condiciones de borde de la simulación contemplan un flujo promedio de hidrógeno de 100[ml/min] y una temperatura promedio del sistema de 750[°C].

3.4.1. Resultados de la Simulación

A continuación se muestran los resultados obtenidos de las simulación, y en específico la velocidad promedio del combustible para cada uno de los casos propuestos:

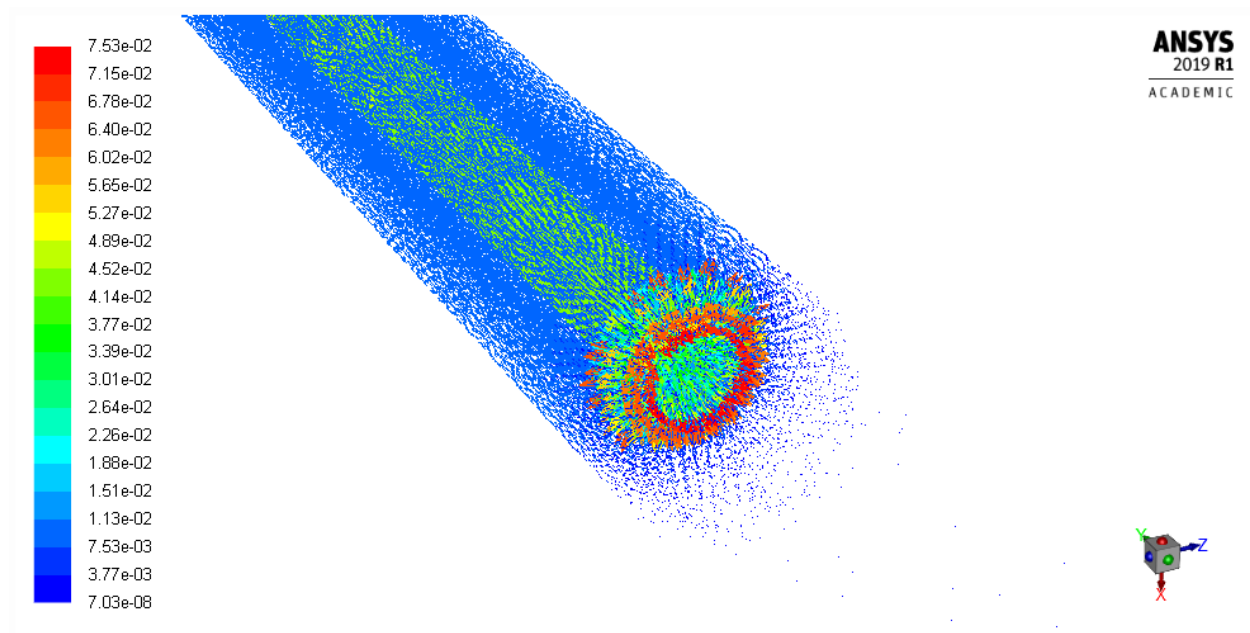


Figura 3.18: Velocidad de Gas de Combustible [m/s] para Tubo de Inyección a 40[mm] de Distancia de la Celda

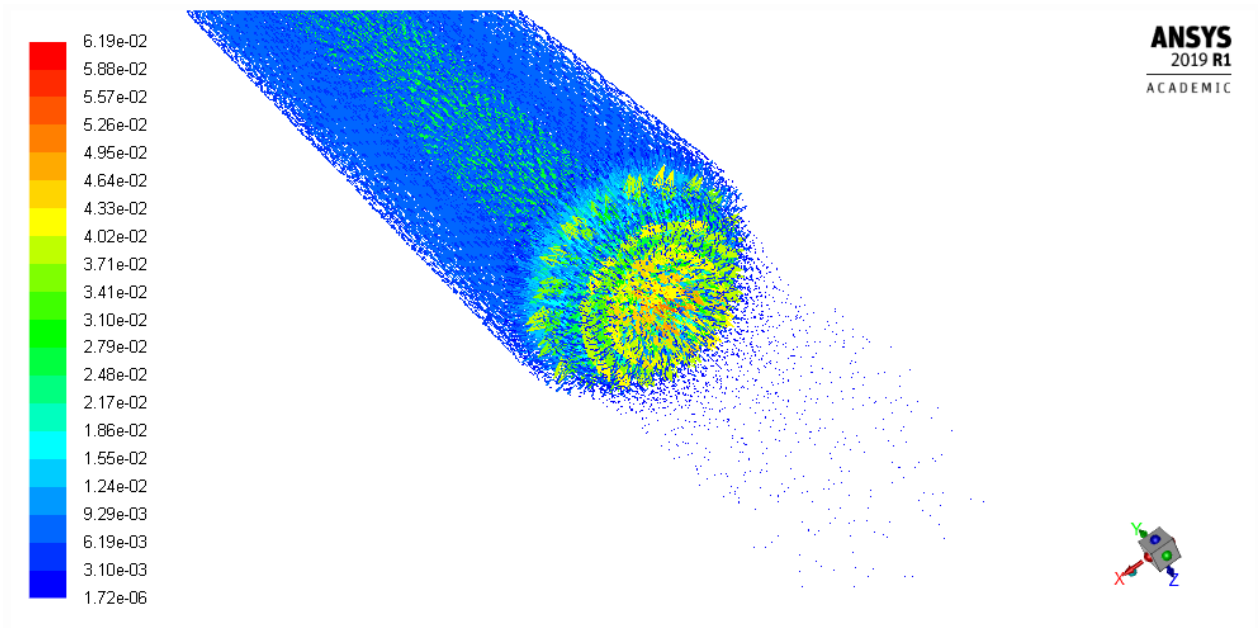


Figura 3.19: Velocidad de Gas de Combustible [m/s] para Tubo de Inyección a 30[mm] de Distancia de la Celda

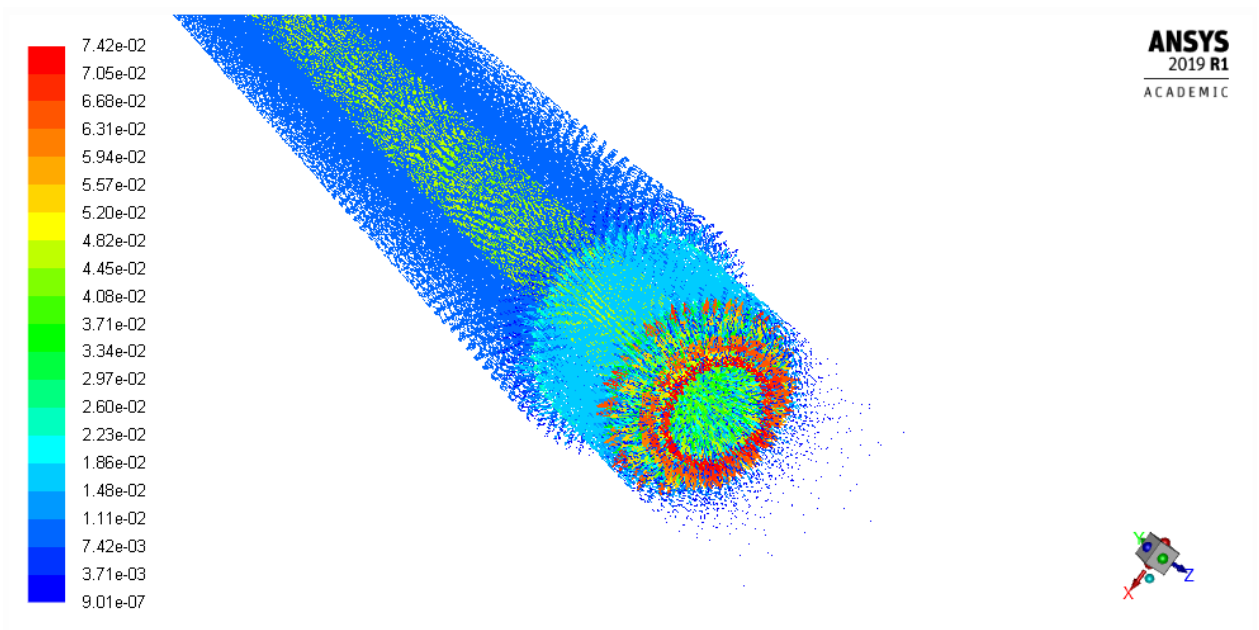


Figura 3.20: Velocidad de Gas de Combustible [m/s] para Tubo de Inyección a 20[mm] de Distancia de la Celda

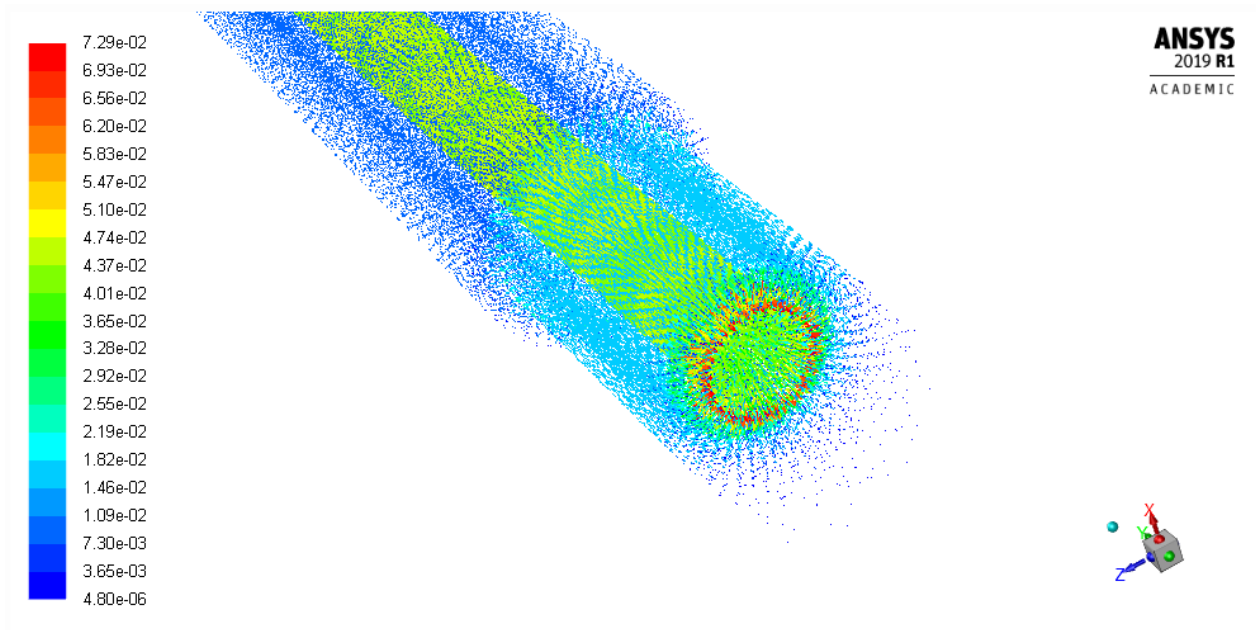


Figura 3.21: Velocidad de Gas de Combustible [m/s] para Tubo de Inyección a 10[mm] de Distancia de la Celda

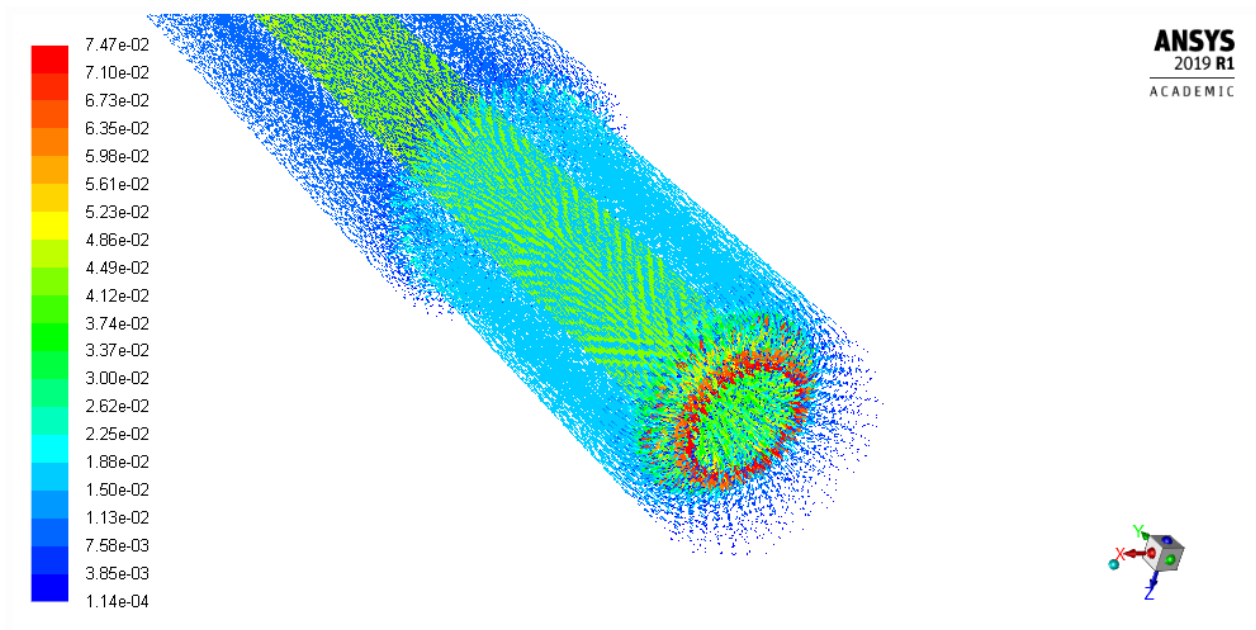


Figura 3.22: Velocidad de Gas de Combustible [m/s] para Tubo de Inyección a 5[mm] de Distancia de la Celda

Basándose en los resultados se observa que, para asegurar un suministro adecuado del combustible sobre el ánodo de la celda para un flujo promedio estándar de 100[ml/min] se requiere que el tubo de inyección se encuentre situado a una distancia mínima de 10[mm] (idealmente 5[mm]). Se comprueba además que el diseño no presenta estancamientos o zonas de obstrucción que afecten la circulación del combustible.

3.5. Selección de Materiales y Componentes

3.5.1. Selección de Materiales

Los materiales a utilizar en la fabricación del módulo de medición se han escogido teniendo en consideración los requisitos y restricciones especificados en primera instancia:

- **Acero Inoxidable 304**

Este es un acero de tipo austenítico. Se caracteriza por no ser magnético ni ser endurecido mediante tratamiento térmico. Es un acero muy dúctil lo cual lo califica para la fabricación de piezas con geometrías complejas, además de poseer una excelente soldabilidad. Una característica fundamental por la cual se escogió este material es por su gran resistencia a temperaturas elevadas, siendo superior a la de los aceros inoxidable ferríticos y martensíticos [9]. Suele utilizarse en equipos que trabajan a temperaturas inferiores a los 925[°C] en servicios continuos tales como equipos de laboratorio, tuberías, intercambiadores, etc.

Las piezas seleccionadas a fabricar con este material son:

- **Soportes Superior e Inferior:** Dado que ambos tienen como función principal conducir el gas de combustible, no representan mayor complicación en su uso ya que no está involucrado el sistema de conducción de corriente eléctrica de la celda, además dada la compleja geometría de ambas piezas el material se adecua para ser trabajado con las técnicas de maquinado clásicas. Por otro lado la temperatura a la cual serán sometidas estas piezas es inferior a la temperatura máxima de trabajo a la cual opera la celda, pues ambas se situarán en el exterior del horno.
- **Cabezal Superior Fijo y Desmontable:** A diferencia de los soportes superior e inferior, ambos cabezales se dispondrán en el interior del horno, por lo cual estarán sometidos a temperaturas de hasta 750[°C], lo cual se encuentra dentro del rango de funcionamiento estable para este material. Además dada la geometría de ambas piezas su fabricación es fácil de implementar si se mecaniza en acero de esta índole. Cabe destacar que si bien este material es conductor y ambas piezas están involucradas en el soporte de la celda, su geometría está diseñada para evitar contacto directo con el circuito eléctrico de la misma.

- **Alúmina de Pureza 95 %**

El óxido de aluminio Al_2O_3 (también conocido como alúmina) es un material cerámico que goza de una serie de propiedades físicas que lo hacen óptimo en una serie de aplicaciones. Este material se caracteriza por poseer una alta dureza, resistencia a altas temperaturas (hasta 2000[°C]) y ser aislante eléctrico.

Las piezas seleccionadas a fabricar con este material son:

- **Tubos de Inyección y Salida de Combustible:** Se opta por tubos de este material debido a su alta resistencia térmica, esto dado que la mitad de ambos tubos deben posicionarse en el interior del horno al momento de las pruebas. Por otro lado al ser un material no conductor este puede utilizarse como guía en caso de la implementación de conexiones externas. Además el hecho de utilizar tubos

de alúmina aminora considerablemente el contacto del combustible con el acero (no lo elimina por completo), reduciendo así la posible contaminación con óxidos de cromo u otros [10].

- **Soporte Interno del Cabezal para Celda de Combustible:** Dado que se requiere mantener aislada eléctricamente la celda para evitar fugas del circuito, se opta por el uso de la alúmina dada su capacidad aislante, además no presenta problemas al someterse a las altas temperaturas de operación de la celda.

3.5.2. Selección de Componentes

La selección de componentes comerciales a utilizar en la fabricación del módulo de medición se realizó teniendo en consideración los requisitos y restricciones especificados en primera instancia:

- **Cable de Alta Temperatura**

Dado que las conexiones eléctricas requieren estar sometidas en un ambiente que sobrepasa los $700[^\circ\text{C}]$, se opta por el uso de cable de níquel reforzado con funda de vidrio siliconada, capaz de soportar hasta los $750[^\circ\text{C}]$. Se optará por el de menor sección de área disponible comercialmente, la cual es de aproximadamente $2[\text{mm}^2]$.



Figura 3.23: Cable de Níquel

- **Sellador Ceramabond 552:**

Las conexiones entre los tubos de alúmina y los soportes inferior, superior y cabezal fijo deben ser de tal forma que impidan el paso del gas suministrado, además deben resistir las condiciones de temperatura a las cuales va ser sometido el equipo. Es por ello que se opta por el uso del sellador Ceramabond 552, el cual corresponde a un adhesivo cerámico capaz de soportar altas temperaturas (hasta $1700[^\circ\text{C}]$). Este sellador es ideal para realizar conexiones en componentes cerámicos como la alúmina, y además tiene la característica de ser aislante a la corriente eléctrica, por lo cual puede utilizarse como complemento en la sujeción en ciertas conexiones eléctricas.

- **Niple de Acero Inoxidable:**

Para las conexiones de gas al módulo de medición se opta por el uso de niple de 1/4 de pulgada con espiga para conexiones de gas mediante mangueras o flexibles de acople rápido. Esto permite flexibilidad en la elección del componente, pues es intercambiable con otras medidas en caso de incompatibilidad de la conexión de suministro primario.

3.6. Etapas de Construcción y Consideraciones Varias

Para llevar a cabo la construcción del módulo se plantean las siguientes etapas en forma ordenada.

3.6.1. Mecanizado de Piezas Metálicas

La primer etapa del proceso de fabricación consiste en el mecanizado de los componentes metálicos. Para ello se dispone del uso de material en bruto con dimensiones mayores a las especificadas en los planos de fabricación adjuntos en el Anexo. Se recomienda el uso de piezas de material base cuyos largos sobrepasen los 25[mm], de este modo se asegura la existencia de un apoyo para las sujeciones en las etapas de cilindrado.

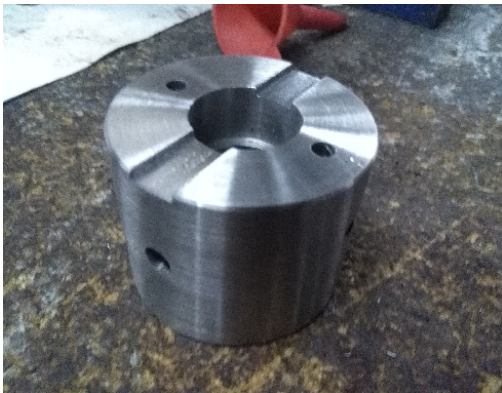


Figura 3.24: Soporte Superior Mecanizado



Figura 3.25: Soporte Inferior Mecanizado

En esta etapa se recomienda el uso de torno CNC, o en su defecto torno simple y fresadora.

3.6.2. Corte de Tubos de Alúmina y Rectificado

Los tubos de alúmina deben cortarse según las especificaciones de los planos en el Anexo .5. Para ello se recomienda el uso de sierra diamantada a una velocidad de corte relativamente baja (inferior a las 1.500[rpm]), esto debido a la alta dureza del material.

Una vez realizados los cortes se debe verificar que las tubos son capaces de introducirse en sus respectivas orificios, en caso contrario debe realizarse el rectificado de las piezas metálicas.

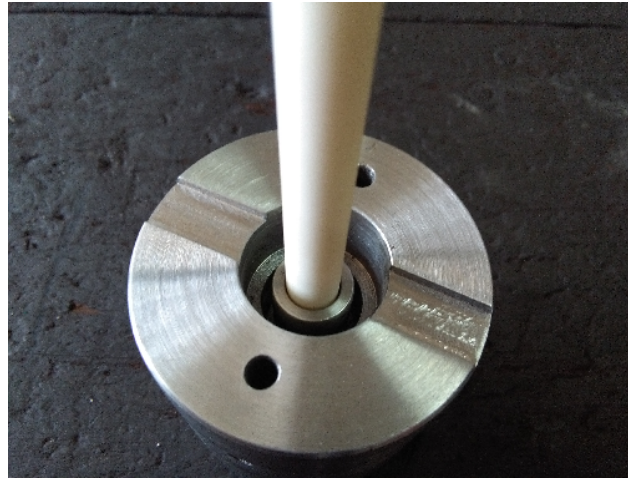


Figura 3.26: Rectificado del Maquinado

3.6.3. Sellado de Componentes

El sellador Ceramabond 552 debe aplicarse a temperatura ambiente mediante el uso de un pincel. Debe procurarse que el sellante se encuentre bien distribuido por toda la conexión. Una vez aplicado debe someterse a tratamiento térmico según se especifica en el producto. En general suele realizarse un secado primario de 4[h] a 93[°C] para luego finalizar con uno de 2[h] a 260[°C].



Figura 3.27: Sellado del Soporte Inferior

3.6.4. Ensamblaje Final

Una vez realizados los procesos de fabricación, se procede al ensamblaje de los componentes previamente tratados, Se añaden además los niples de inyección y extracción en los soportes bases y se verifica que todas las uniones se encuentren en óptimas condiciones.



Figura 3.28: Módulo de Medición Ensamblado

Capítulo 4

Fabricación de Celda de Combustible

4.1. Requisitos de la Celda de Combustible

El diseño y fabricación de la celda de combustible requiere de una serie de características que permitan cumplir con los objetivos especificados en primera instancia:

1. La celda fabricada debe ser de temperatura intermedia, requiere ser operada en un rango de temperaturas entre los 650[°C] y los 800[°C].
2. La celda debe ser ánodo-soportada.
3. La forma de la celda debe ser circular y su diámetro de 25[mm].
4. El ánodo deberá estar conformado por NiO-YSZ (óxido de níquel-circonia estabilizada con itria) a una relación en peso de 50/80 % NiO y 20/50 % YSZ.
5. El electrolito deberá estar conformado por circonia estabilizada con itria al 8 % (YSZ-8) con capa intermedia de ceria dopada con gadolinio (GDC) entre el cátodo y el electrolito.
6. El cátodo estará conformado por lantano-estroncio-cobalto-ferrita (LSCF) de composición $(La_{0,6}Sr_{0,4})_{0,95}Co_{0,2}Fe_{0,8}O_{3-\delta}$.
7. Parte de la celda debe ser fabricada implementando algún método de manufactura como *brush-printing* o en su defecto *screen-printing*.
8. Las conexiones eléctricas primarias (aquellas en contacto con los electrodos de la celda) deben ser de un material adecuado que resista las temperaturas de operación. Además estas deben permitir el paso de los gases de alimentación de la celda.

4.2. Selección de Materiales y Componentes

En función de los requisitos expuestos en la sección anterior se seleccionaron los siguientes materiales y componentes:

- **Celda de Combustible Semi-completa FuelCellMaterials**

La empresa FUELCELLMATERIALS provee de celdas de combustibles prefabricadas orientadas para la investigación científica y usos educativos. Estas ya disponen de ciertos componentes principales de la celda, ofertándose con una serie de diversos materiales según se requiera.

Para este estudio en particular se opta por el uso de una celda semi-completa (ver Figura 4.1) de ánodo Ni-YSZ y Electrolito YSZ-8 con una pre-capa intermedia de GDC libre.



Figura 4.1: Celdas de Combustible Semi-Completa FuelCellMaterials [11]

La gran ventaja de este componente es que permite incorporar el cátodo faltante mediante alguna técnica de fabricación sobre la capa intermedia de GDC. Además posee la forma y el tamaño requeridos para utilizarse en el módulo de medición.

- **LSCF Sintetizado en Polvo**

Se opta por el uso de LSCF sintetizado en polvo (sintetizado previamente por terceros), esto permite llevar a cabo la formación del cátodo sobre la semi-celda mediante técnicas de basadas en soluciones o tintas tales como *brush-printing* o *screen-printing*.

- **Terpineol y Etilencelulosa**

- Se opta por el uso de terpineol como solvente en la formación de la tinta en conjunto con el polvo de LSCF.
- Como “Binder” o “Aglomerante” de la solución se opta por el uso de etilencelulosa.

- **Malla, Alambre y Tinta de Platino**

Para las conexiones eléctricas se opta por el uso de platino el cual es un excelente conductor en ambientes de alta temperatura. La malla tiene como objetivo permitir el paso del gas suministrado y generar el contacto entre los electrodos y alambres de

platino los cuales a su vez se conectan al circuito externo compuesto por los alambres de níquel reforzado.

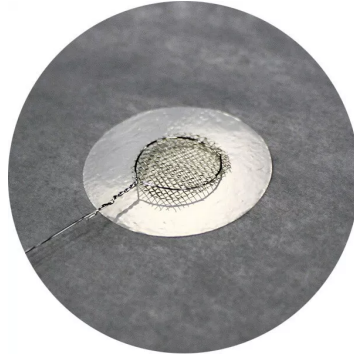


Figura 4.2: Ejemplo de Conexión Eléctrica de Platino en Celda de Combustible [11]

4.3. Metodología de Fabricación

La fabricación de la celda contó con una serie de etapas las cuales se describen a continuación.

1. Conformación de Vehículo para Pintura LSCF

Para la creación de la pintura de LSCF se requirió la conformación de un vehículo como solvente. Para ello se utilizó la fórmula propuesta en la revisión de Somalu y Mutchtar [12]:

$$94 \text{ wt\% Terpineol} + 6 \text{ wt\% Etilencelulosa} \quad (4.1)$$

Una vez mezclados ambos componentes, se observó la formación de grumos o núcleos de etilencelulosa.



Figura 4.3: Mezcla no Homogénea del Vehículo

Para lograr una mezcla homogénea, se dispuso la solución en un agitador magnético por 2[h] a temperatura ambiente. Luego se refrigeró durante 12[h] a una temperatura promedio de 5[°C].

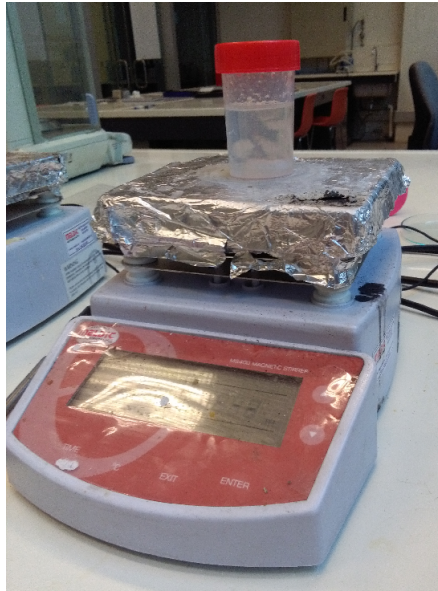


Figura 4.4: Agitación de la Mezcla

2. Formación de Pintura LSCF

Para la elaboración de la pintura de LSCF se debe llevar a cabo una mezcla del vehículo y los polvos del material de LSCF. Basándose en la proporción de tintas comerciales en FuelCellMaterials [11] y en la revisión de Somalu y Mutchtar [12]. Se propone la siguiente relación:

$$50/30 \text{ wt\% Vehículo} + 50/70 \text{ wt\% Polvo Cátodo} \quad (4.2)$$

La mezcla se realizó en pequeñas cantidades de aproximadamente 1[g] a 3[g] en forma manual en platillos de laboratorio en la medida que se aplicaron las capas en la celda de combustible.

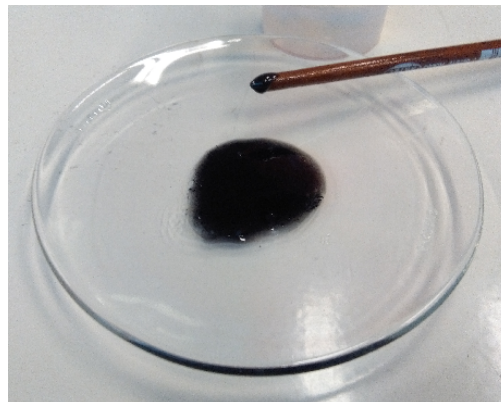


Figura 4.5: Pintura LSCF

3. Brush-Printing y Sinterizado en Horno

Una vez conformada la mezcla se procedió a aplicar la pintura sobre la celda mediante la utilización de un pincel (*brush-printing*).

La deposición de la pintura se realizó solo en el centro de la celda, dejando un anillo de electrolito libre, tal como se aprecia en la Figura 4.6.



Figura 4.6: *Brush-Printing* Sobre Celda Comercial

Para el Sinterizado del material se procedió en tres etapas:

- Se realizó un secado de la pintura a $100[^\circ\text{C}]$ por un periodo de $10[\text{h}]$. tal como se especifica en el trabajo de Zhangwei Chen [13].
- Luego se procedió a un sinterizado a $1000[^\circ\text{C}]$ por un periodo de $2[\text{h}]$ del mismo modo propuesto en el trabajo de Lei y Keels [14]. El aumento de la temperatura se realizó de manera paulatina con un aumento de $5[^\circ\text{C}/\text{min}]$ a partir del secado primario.

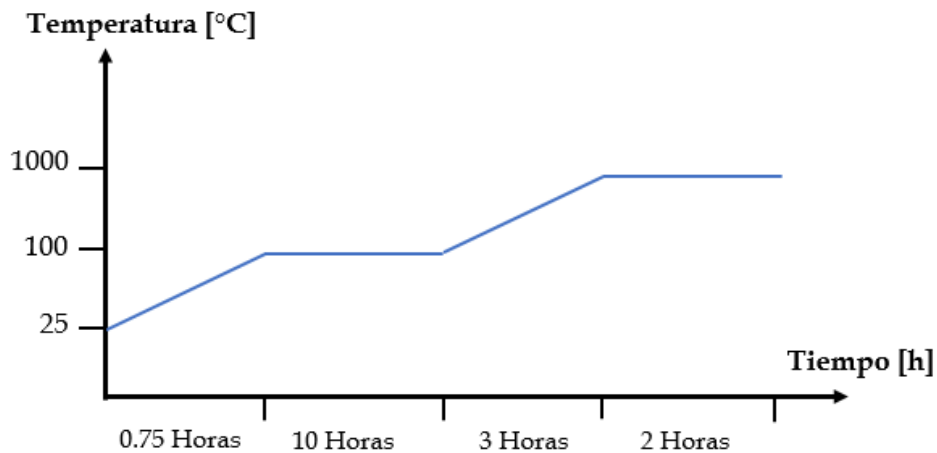


Figura 4.7: Esquema Resumen del Proceso de Sinterizado Celda

- Finalmente la muestra se enfría a temperatura ambiente.

El proceso de pintado y sinterizado debe repetirse varias veces hasta que el material depositado no sea removido al contacto, para ello es necesario aplicar una serie de capas hasta lograr una superficie firme y homogénea (en general deben realizarse entre 5 a 7 capas para obtener resultados óptimos).

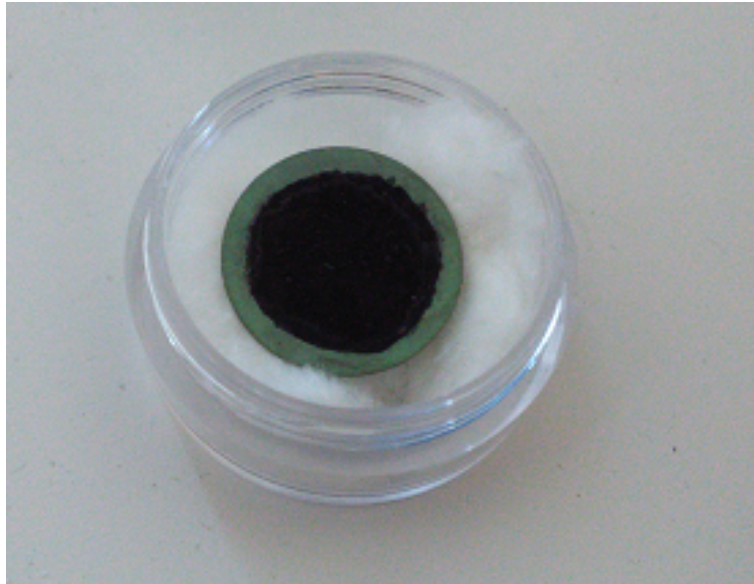


Figura 4.8: Celda Completa Terminada

Cabe destacar que para el proceso de aprendizaje del método de *Brush-Printing* se fabricó una celda simétrica de cátodos de LSCF y electrolito de GDC de la misma configuración de los componentes utilizados en la celda completa.

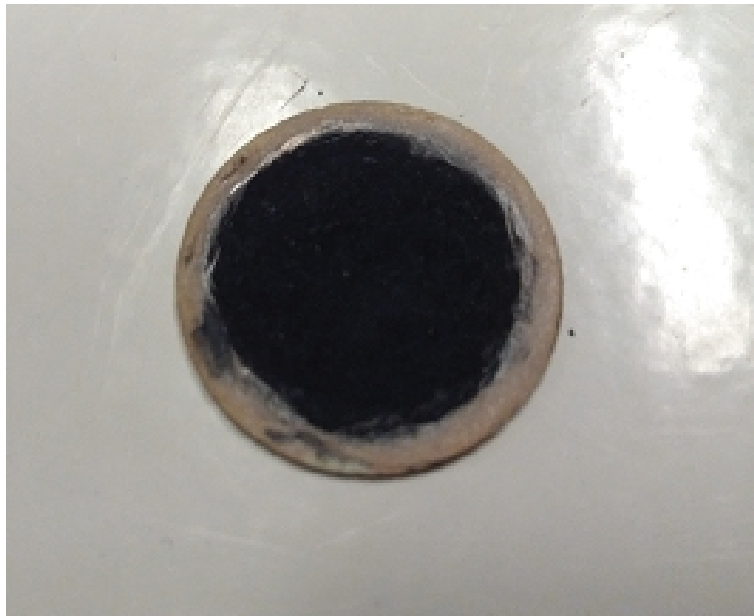


Figura 4.9: Celda Simétrica Terminada

4.4. Conexiones Eléctricas

Para las realizar las conexiones eléctricas en la celda se procedió de la siguiente forma:

1. Pintado de Rejilla en Celda

Para generar contacto de los electrodos con el circuito eléctrico, se procede a pintar una rejilla con pintura de platino en ambas caras (electrodos) de la celda mediante el uso de un pincel tal como se muestra en la Figura 4.10.

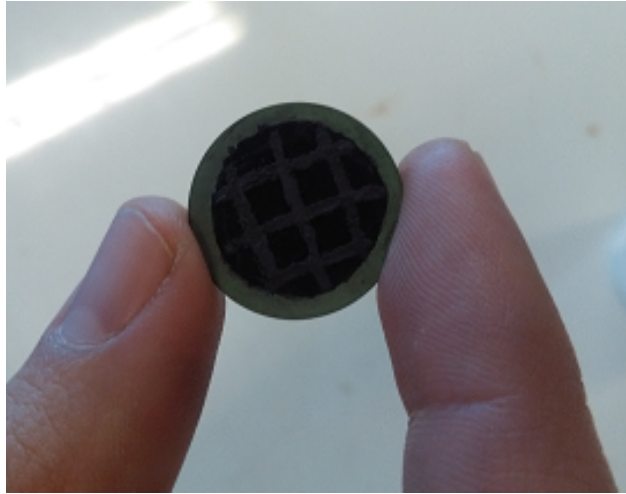


Figura 4.10: Rejilla Pintada sobre el Cátodo de LSCF

Posteriormente la pintura es secada en horno a $100[^\circ\text{C}]$ durante $1[\text{h}]$ para cada uno de los lados.

2. Soldado de Rejillas de Platino

Por medio del uso de un sacabocado o punzón hueco de $19[\text{mm}]$ de diámetro, se procede a cortar la malla de platino para generar las conexiones eléctricas con alambres de platino alrededor de esta, de la misma forma en que se muestran en la Figura 4.2,



Figura 4.11: Unión de Malla y Alambres de Platino [11]

La malla y los alambres son unidos con la pasta de platino tal como se muestra en la Figura 4.11. Repitiéndose el proceso de secado a $100[^\circ\text{C}]$ durante $1[\text{h}]$.

3. Conexión Rejilla-Celda

Una vez realizadas las conexiones de las rejillas se procede a su unión con los electrodos de la celda, para ello se posiciona la malla en el centro del electrodo y se aplica pintura de plata en su contorno procurando mantener el paso para la difusión de gases sobre los electrodos (evitando saturar la celda de pintura), tal como se aprecia en la Figura 4.12.



Figura 4.12: Unión de Rejilla-Celda Cátodo

Nuevamente se repite el proceso de secado a $100[^\circ\text{C}]$ durante $1[\text{h}]$. Este proceso debe realizarse para cada electrodo de la celda.



Figura 4.13: Unión de Rejilla-Celda Ánodo

Capítulo 5

Montaje, Mediciones y Resultados

5.1. Reemplazo del Módulo de Medición y Celda de Combustible

A continuación se detallan la serie de impedimentos experimentados en la etapa de montaje en conjunto con las justificaciones a las soluciones empleadas:

1. Debido a los inconvenientes generados por la falta de equipos y componentes en el laboratorio de materiales avanzados AmLab, específicamente en lo que respecta a la instalación de la red del suministro de gases y sus respectivos equipos de control (controladores de flujo), se optó por realizar las mediciones en el laboratorio de electroquímica del departamento de Ingeniería Química, Biotecnología y Materiales de la Universidad de Chile.
2. Se optó además por la utilización del módulo de medición de celdas presente en dicho laboratorio debido a que este componente está adaptado para funcionar con los equipos presentes en el lugar, a diferencia del módulo propuesto en el Capítulo 3, el cual estaba orientado para funcionar solo en el laboratorio AmLab.
3. Producto de desperfectos en la celda de combustible, se produjo su fractura durante el proceso de montaje y sellado en el módulo de medición, tal como se aprecia en la Figura 5.1.
4. Debido a los altos costos de los materiales para su fabricación, la escasez de polvo de LSCF y acotados plazos de trabajo, se optó por la utilización de praseodimio-bario-estroncio-cobalto-ferrita (PBSCF) como cátodo para la fabricación de la nueva celda (utilizando como base el mismo tipo de semi-celda comercial).



Figura 5.1: Estado Final Celda LSCF

5. En relación a la fabricación celda con PBSCF, se realizó el mismo procedimiento detallado en el Capítulo 4 para su manufactura, respetando además tanto las concentraciones de los componentes para la conformación de la pintura del cátodo como también los tiempos y temperaturas de sinterizado.
6. Respecto a la temperatura de medición, se optó por realizar mediciones entre un rango entre los 750[°C] a 800[°C].
7. Respecto a los gases de alimentación para la celda, se utilizó oxígeno de pureza 99,5 %, hidrógeno al 10 % con 90 % de argón.

5.2. Montaje de Componentes y Pruebas de Funcionamiento

A continuación se describen los procedimientos realizados para las pruebas de polarización.

1. Montaje de Celda en Módulo de Medición

Una vez realizadas las conexiones eléctricas en la celda, se procede a situarla en el módulo de medición, introduciendo adecuadamente los alambres de platino en su interior para así generar las conexiones con los equipos de medición.

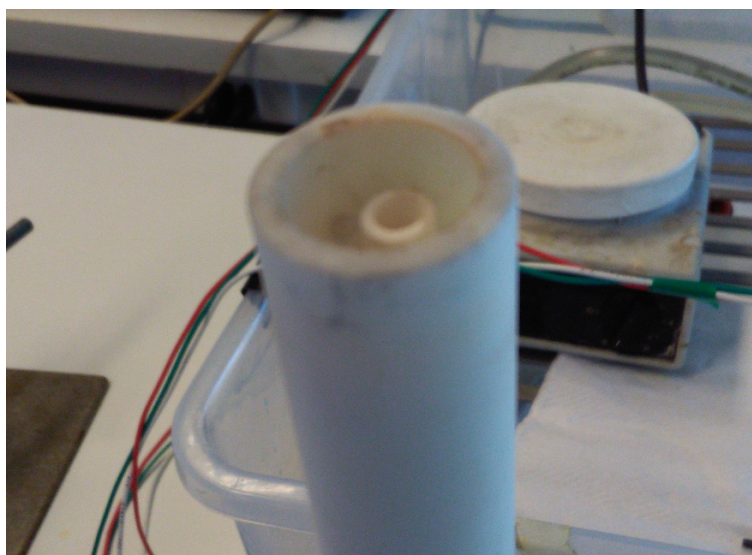


Figura 5.2: Módulo de Medición Libre

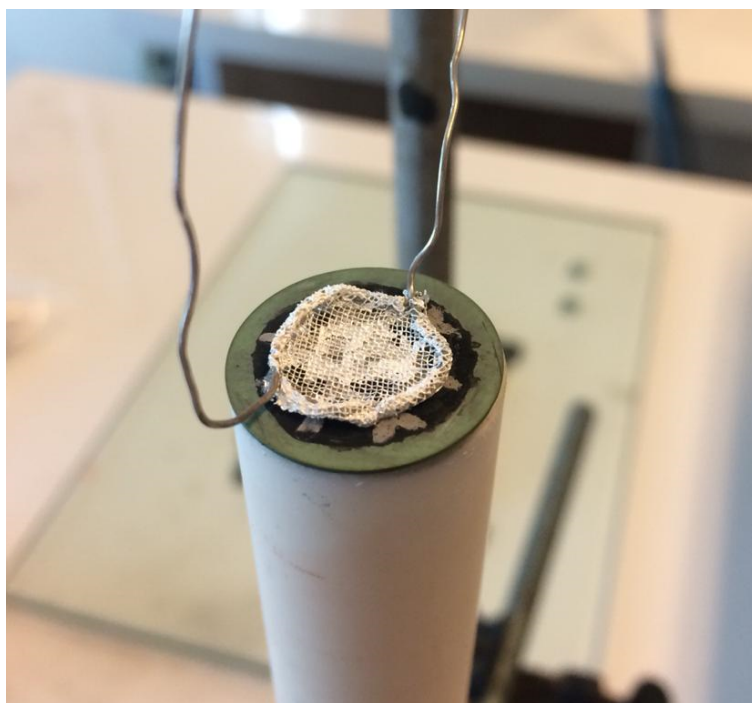


Figura 5.3: Módulo de Medición con Celda

2. Sellado de Celda en Módulo de Medición

Posicionada la celda se procede a sellarla mediante el uso de ceramabond (siguiendo el mismo procedimiento del Capítulo anterior), tal como se aprecia en la Figura 5.4.

Una vez realizado el sellado se procede a a verificar el estado del mismo para evitar cualquier tipo de fuga, para ello se suministra gas en el módulo y se comprueba que este fluya a través del conducto salida, para comprobar esto puede utilizarse un recipiente con agua y una manguera, de modo que la presencia de burbujas indique que el gas está efectivamente siguiendo su curso y no esté escapando por algún orificio mal sellado.



Figura 5.4: Unión de Rejilla-Celda

3. Montaje de Módulo de Medición y Toma de Datos

Verificado el sellado del módulo de medición, se dispone en funcionamiento el dispositivo, para ello se realizaron los siguientes pasos:

- Posicionamiento el módulo de medición dentro del horno ubicado al interior de la campana de extracción.
- Conexión el sistema de suministro de gases al módulo de medición y verificación de su correcto funcionamiento.
- Conexión los cables de las conexiones de la celda al sistema de medición.
- Encendido del horno y aumento de su temperatura ($5^{\circ}\text{C}/\text{min}$) hasta el rango especificado.
- Apertura del suministro de gases al inicio del escalonamiento de temperatura, utilizando un flujo inicial de $30[\text{ml}/\text{min}]$, el cual va aumentando en $20[\text{ml}/\text{min}]$ cada $30[\text{min}]$ hasta llegar a un flujo promedio de $100[\text{ml}/\text{min}]$.

Finalmente se realizaron tres mediciones:

- (a) Medición de voltaje de circuito abierto
- (b) Polarización a 750[°C]
- (c) Polarización a 800[°C]

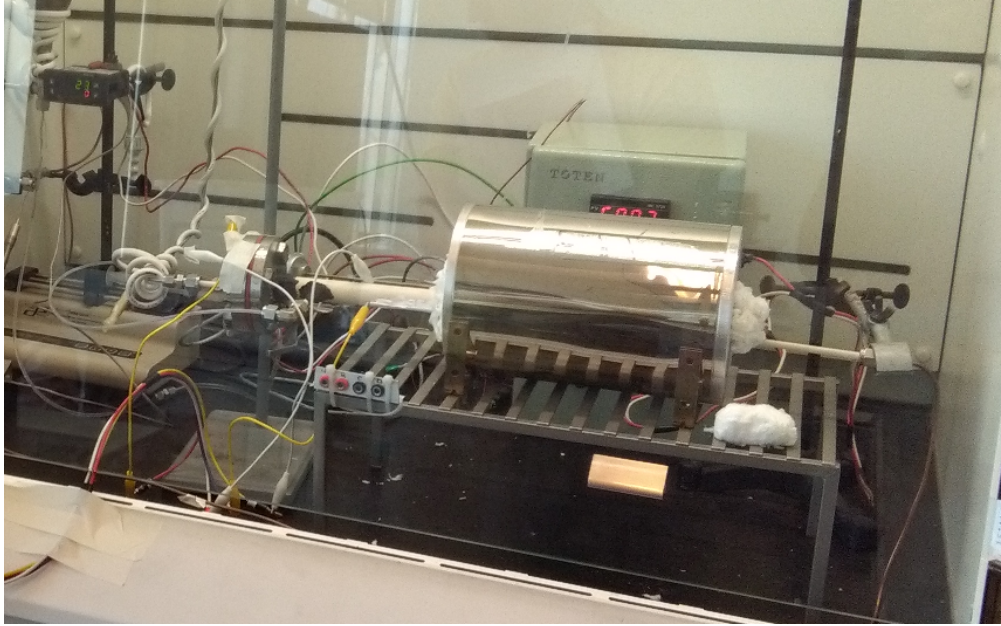


Figura 5.5: Módulo de Medición en Operación

5.3. Resultados de las Mediciones

5.3.1. Voltaje de Circuito Abierto

La prueba del voltaje de circuito abierto (Open Circuit Voltage OCV), también conocido como voltaje de Nernst, se realizó a una temperatura constante de $800[^\circ\text{C}]$ durante un lapso de $30[\text{min}]$ (o equivalentemente $1800[\text{seg}]$). Los resultados obtenidos se aprecian en la Figura 5.6.

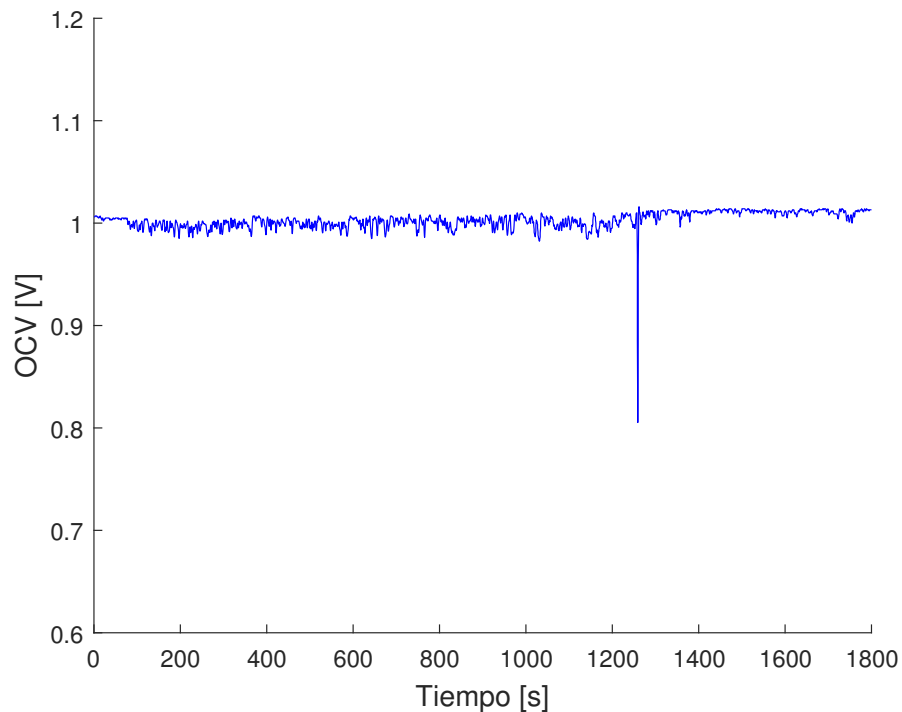


Figura 5.6: Voltaje de Circuito Abierto

El OCV promedio obtenido a las mediciones corresponde a $1,0029[\text{V}]$. Valor levemente menor al esperado si se compara con los obtenidos en otras investigaciones (ver Tabla 5.1), no obstante es aceptable si se consideran las limitaciones propias de la celda, en específico el método manual de fabricación.

Tabla 5.1: OCV en Celdas SOFC NiO-YSZ/YSZ-8/GDC-PBSCF

	OCV [V]	Temperatura[$^\circ\text{C}$]
Jiang [15]	1,150	800
Meng Li [16]	1,100	750
Zhang [17]	0,970	700

5.3.2. Curvas de Polarización y Potencia

Las pruebas de polarización se realizaron en base a la configuración indicada en la Tabla 5.2.

Tabla 5.2: Configuración Utilizada en las Mediciones de Polarización

Nombre de Equipo:	Potenciostato/Galvanostato/ZRA Gamry Reference 3000
Concentracion de Gases:	
-Oxidante:	O2: 99,5 %
-Combustible:	H2: 10 % Ar: 90 %
Flujo:	
-Oxidante:	100 [ml/min]
-Combustible:	100 [ml/min]
Electrodo de Trabajo:	Cátodo
V. Inicial Potencial:	-1.5 [V]
V. Final Potencial:	1.5 [V]
Rango de Escaneo:	2.5 [mV/s]
Tamaño Escalonamiento:	1 [mV]
Tiempo Total de Operación:	5 [h]

Se consideró como área activa aquella correspondiente al cátodo depositado mediante el método de *brush-printing* descrito en el Capítulo anterior (Ver Figura 5.7), esta equivale a un área circular de 1,767[cm²].

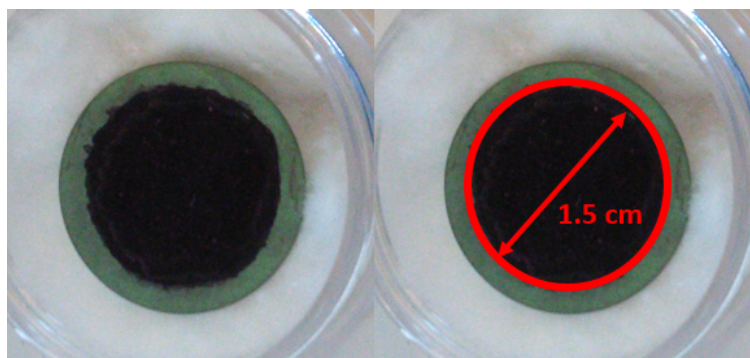


Figura 5.7: Área Activa Celda

En relación a las pruebas se logró efectuar con éxito tres mediciones, una de ellas realizada a una temperatura de 750[°C] y las otras dos a 800[°C]. Para cada una de estas se obtuvieron tres curvas de polarización con las que además se calculan las curvas de densidad de potencia mediante la expresión:

$$P = V \times I = R \times I^2 \quad (5.1)$$

Ambas curvas se adjuntan en los Anexos .6 y .7 para cada una de las mediciones respectivas.

Para una mejor visualización de los resultados se obtuvo un valor medio realizando un promedio de los datos entre las tres curvas para cada una de las mediciones, luego se realizó un suavizado de cada curva considerando un lapso de 10 datos para el cálculo del valor final. Los resultados obtenidos tanto para la curva de polarización como la de densidad de potencia para las tres mediciones se aprecian en la Figura 5.8.

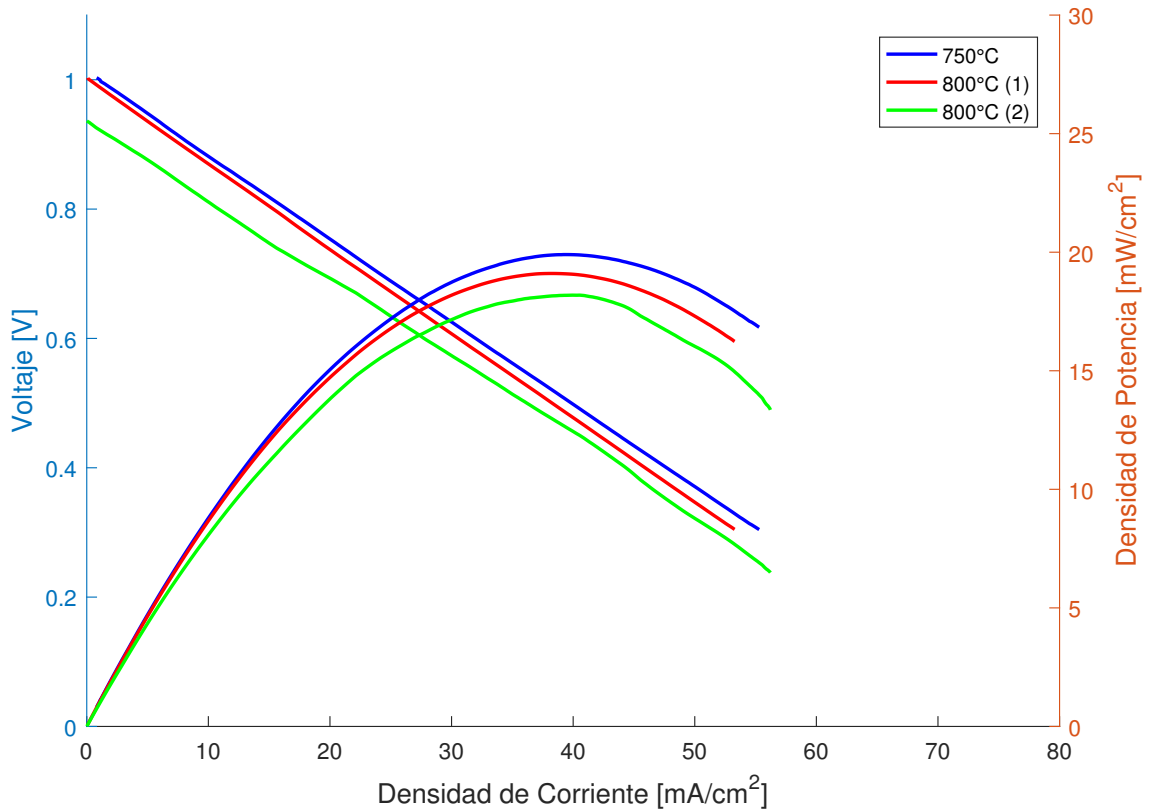


Figura 5.8: Curva de Polarización y Densidad de Potencia

En la gráfica se observa que, en relación a las curvas de polarización, se produce un decaimiento en forma lineal del voltaje en función de la intensidad de corriente partiendo desde su valor de voltaje de circuito abierto OCV. Cabe destacar además que en la medida que se produce un aumento de las condiciones de temperatura de medición de la celda (pasando desde los 750[°C] hasta los 800[°C]), este incremento ocasiona una leve caída del voltaje obtenido, lo que se ve reflejado en un OCV menor. Esta diferencia se ve incrementada al realizarse una segunda medición.

Por otro lado en relación a la densidad de potencia de la celda se observa un comportamiento parabólico (dado por la Ecuación 5.1). De igual forma que en la curva de polarización, se observa que en la medida que se produce el aumento de la temperatura de operación de la celda, la densidad potencia decae, y esta caída se ve incrementada en la medida que se producen más pruebas al sistema.

Estos resultados no se conciden con otros estudios realizados utilizando los mismos materiales. Si se comparan con los estudios de Jiang[15] y Meng Li [16] (Figuras 5.9 y 5.10

respectivamente), se observa que en la medida que se produce un aumento en la temperatura de operación de la celda, tanto la curva de polarización como la de densidad de potencia presentan un aumento de sus valores respectivos, al contrario de lo que se distingue en los resultados expuestos anteriormente, además, los valores obtenidos en las pruebas de medición, y en específico los valores de densidad de corriente son notoriamente menores, en ambos estudios estos valores rondan una magnitud de un amperio por centímetro cuadrado ($[A/cm^2]$), a diferencia de los resultados obtenidos en las pruebas realizadas que solo alcanzan un máximo de 80 miliamperio por centímetro cuadrado ($[mA/cm^2]$).

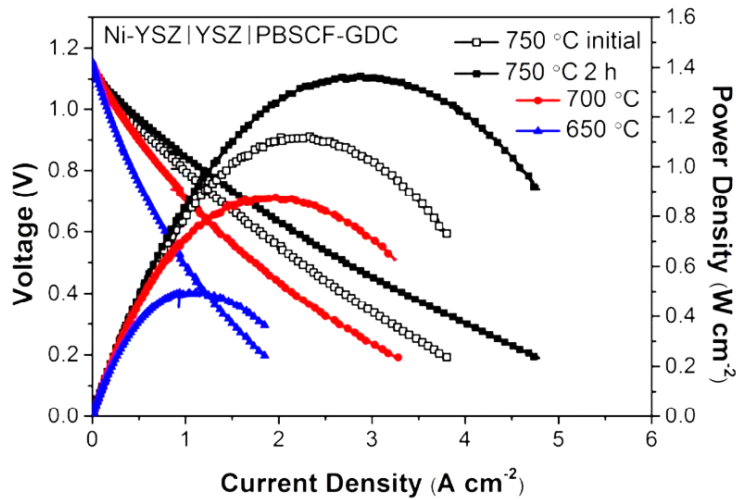


Figura 5.9: Curva de Polarización y Densidad de Potencia: Jiang[15]

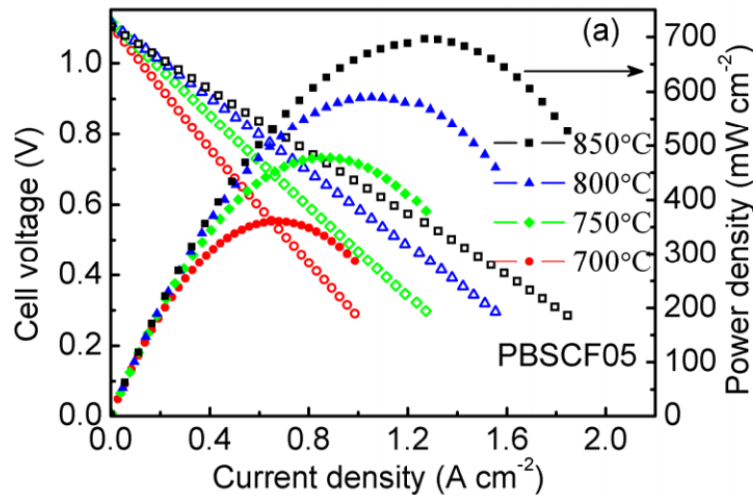


Figura 5.10: Curva de Polarización y Densidad de Potencia: Meng Li[16]

No obstante, pese a las diferencias de magnitud y desplazamiento de las curvas en función de las variaciones de temperatura, se observa que su comportamiento se condice con los estudios mencionados, se observa un decaimiento lineal del voltaje en función de la intensidad de corriente y un comportamiento parabólico de la densidad de potencia en función de la densidad de corriente.

Las diferencias de magnitud de las mediciones se ven reflejadas en el rendimiento real de la celda (calculado por medio de la Ecuación (1.22)), el cual decae rápidamente en la medida que aumenta la densidad de corriente tal como se aprecia en la Figura 5.11.

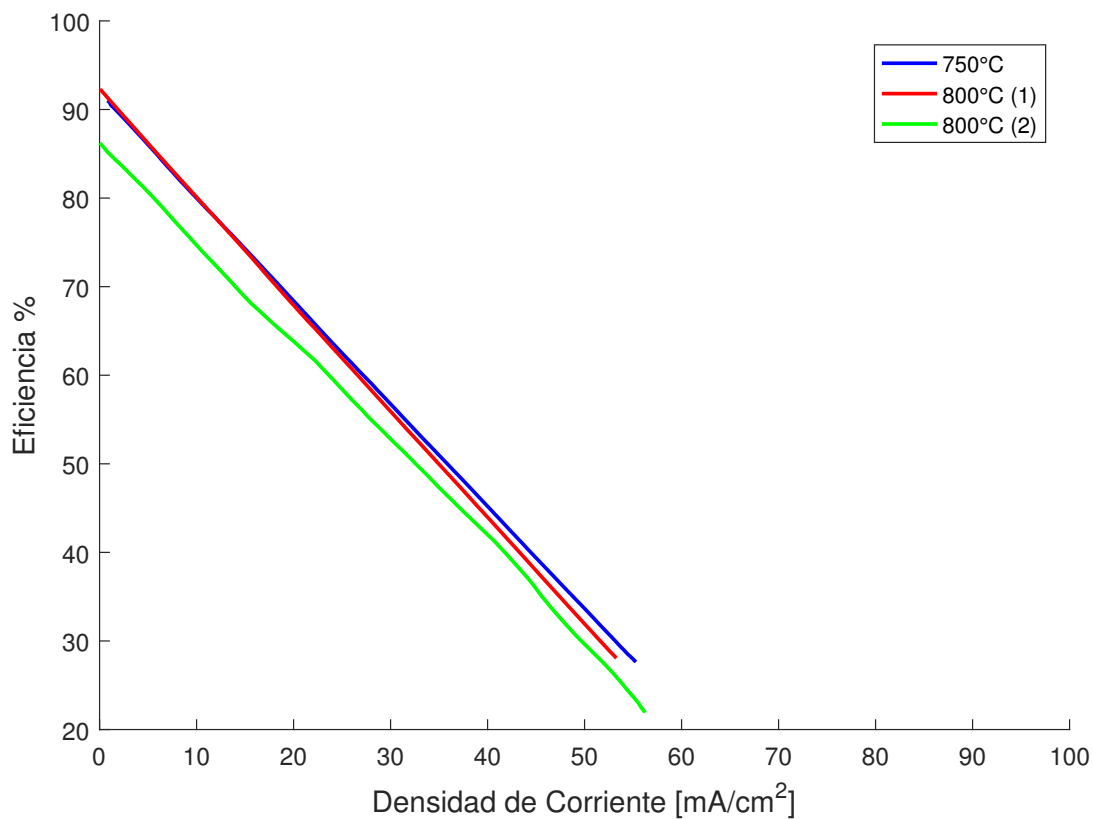


Figura 5.11: Eficiencia Real de la Celda

Para el cálculo de la eficiencia real de la celda se consideró un potencial eléctrico ideal basándose en los valores de la Tabla 1.1 y un coeficiente de combustible utilizado supuesto de 0,95.

5.4. Microscopía Electrónica de Barrido SEM

Una vez realizadas las pruebas de polarización de la celda de combustible y siendo esta retirada la celda del módulo de medición, se procedió a realizar una microscopía electrónica de barrido (SEM por sus siglas en inglés Scanning Electron Microscope) con las piezas restantes tanto de la celda con cátodo de LSCF y PBSCF. Las pruebas fueron realizadas en el Laboratorio de Microscopía Electrónica y Microanálisis del departamento de Geología de la Universidad de Chile.

El objetivo de esta prueba consistió en verificar el estado de deposición del cátodo sobre la celda comercial luego de realizadas las pruebas de polarización, así como también comprobar la eficacia del proceso de sinterizado propuesto en el Capítulo 4.

5.4.1. Microscopía SEM Celda LSCF

Los resultados de la microscopía muestran la sección transversal de la celda de combustible, en ella se aprecian y verifican los espesores de los componentes que conforman la celda. Las dimensiones de la semi-celda comercial son:

- Ánodo: $400[\mu\text{m}]$
- Electrolito: $3[\mu\text{m}]$
- Barrera Intermedia: $3[\mu\text{m}]$

En la Figura 5.12 se observa la diferencia de tamaño entre los espesores de los componentes de la celda. Se estima además que el grosor de la capa de cátodo depositada posee un grosor promedio de $46[\mu\text{m}]$. Cabe señalar que su espesor no es homogéneo, presentándose variaciones significativas (el espesor mínimo alcanza los $35[\mu\text{m}]$).

En las Figuras 5.13, 5.14 y 5.15 se aprecian en detalle las distintas capas de la celda de combustible. En las imágenes se observa la diferencia significativa entre la capa funcional de NiO-YSZ y el resto del ánodo, la cual se caracteriza por poseer una estructura mucho más compacta en la cercanía de del electrolito, ésta alcanza un espesor promedio de $12[\mu\text{m}]$.

En relación al cátodo no se logra apreciar la formación de una capa funcional o cuya estructura sea distinguible como en el caso del ánodo. No obstante se verifica que material de LSCF depositó con éxito sobre la capa de GDC, no se aprecia la presencia de discontinuidades en la capa intermedia ni la presencia de estructuras difundiéndose en la capa del electrolito.

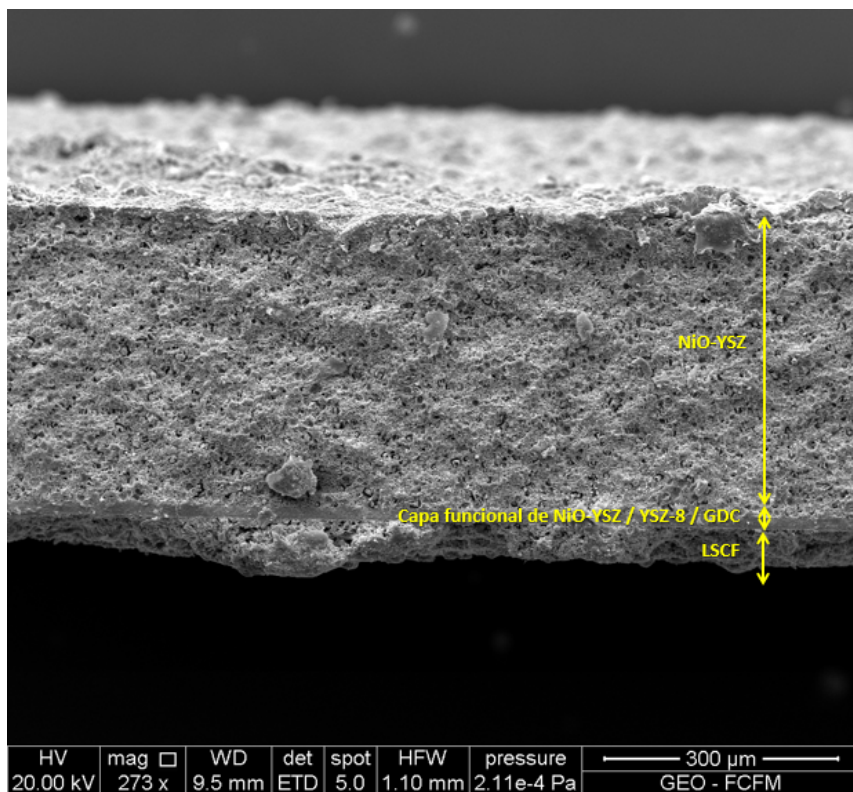


Figura 5.12: SEM Celda LSCF 300[μm]

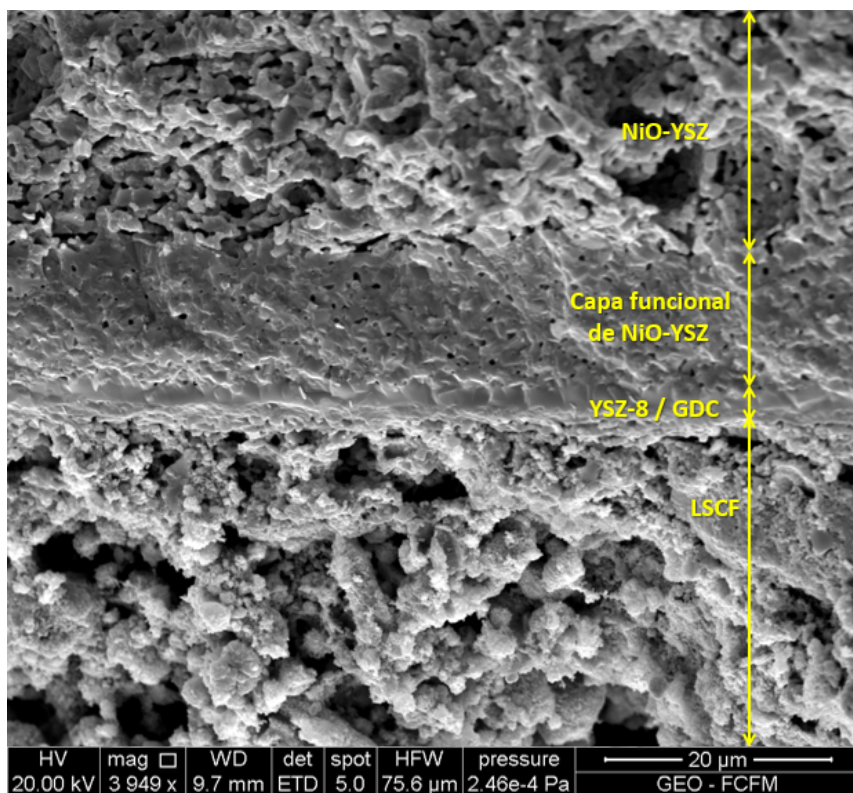


Figura 5.13: SEM Celda LSCF 20[μm]

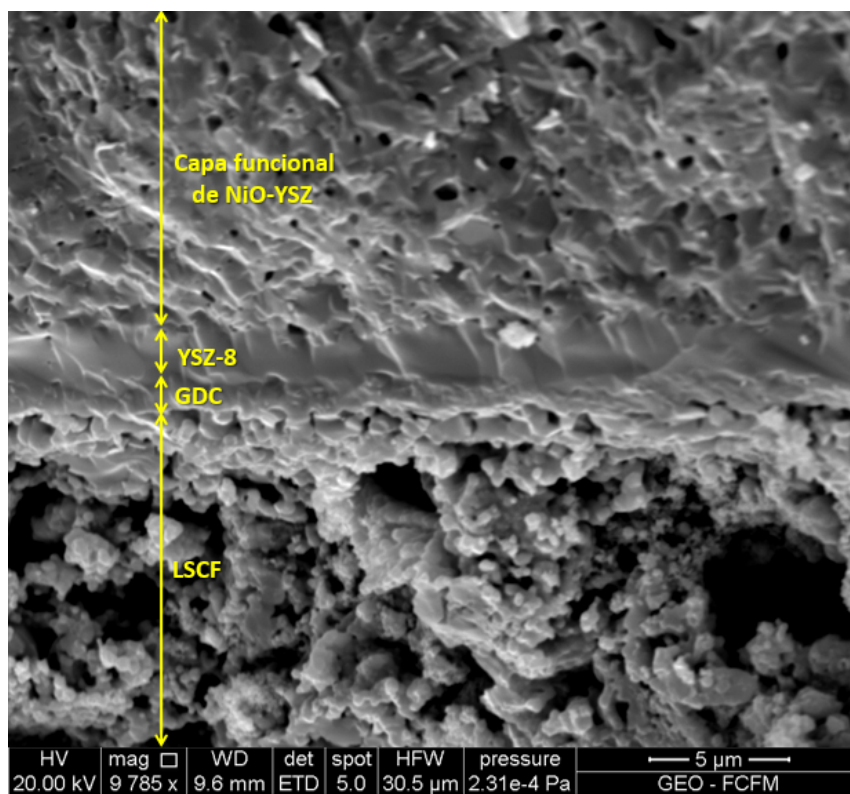


Figura 5.14: SEM Celda LSCF 5[μm] Toma 1

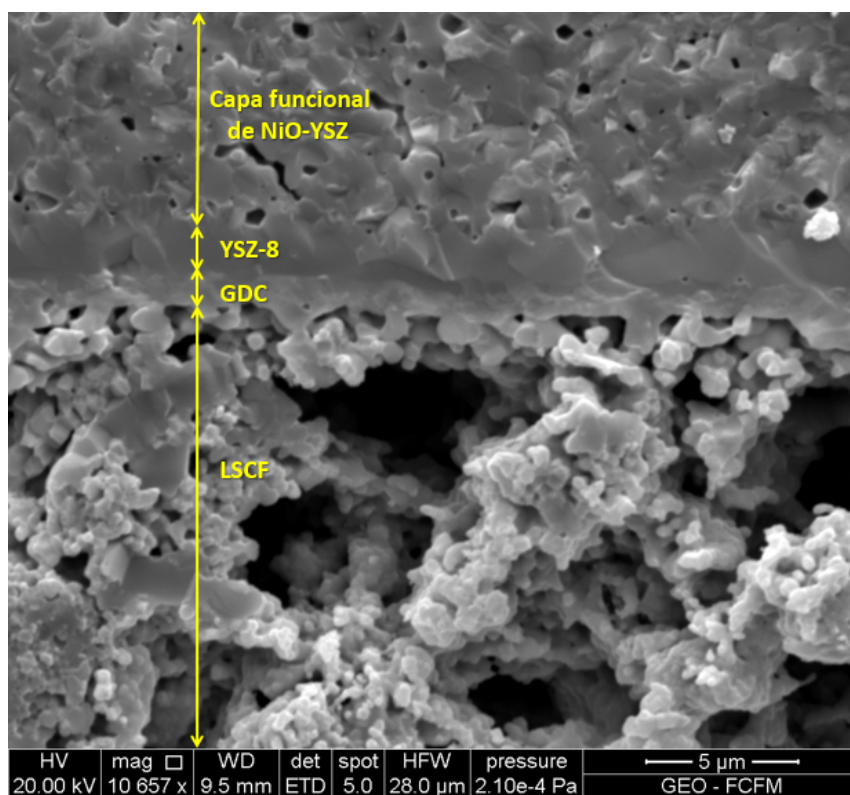


Figura 5.15: SEM Celda LSCF 5[μm] Toma 2

5.4.2. Celda PBSCF

La celda de PBSCF al igual que la celda de LSCF mantiene el tamaño de los espesores comerciales tal como se comprobó en la sección anterior (incluyendo la capa funcional de NiO-YSZ). El espesor de la capa de cátodo de PBSCF se mantiene en un promedio de $46[\mu\text{m}]$.

En las Figuras 5.16 y 5.17 se aprecia en detalle las distintas capas que conforman la celda de combustible. Se observa que la capa de cátodo de PBSCF deposita exitosamente sobre la capa de intermedia de GDC, no se observa la presencia de discontinuidades ni de estructuras difundiéndose entre las distintas capas. A diferencia de la celda de LSCF, la capa de PBSCF presenta una estructura mucho más compacta, sin embargo no es posible definir la presencia de una capa funcional cuya estructura sea distinguible del resto del cátodo.

Las tomas de las superficies de los electrodos de ambas celdas se adjuntan en el Anexo .8.

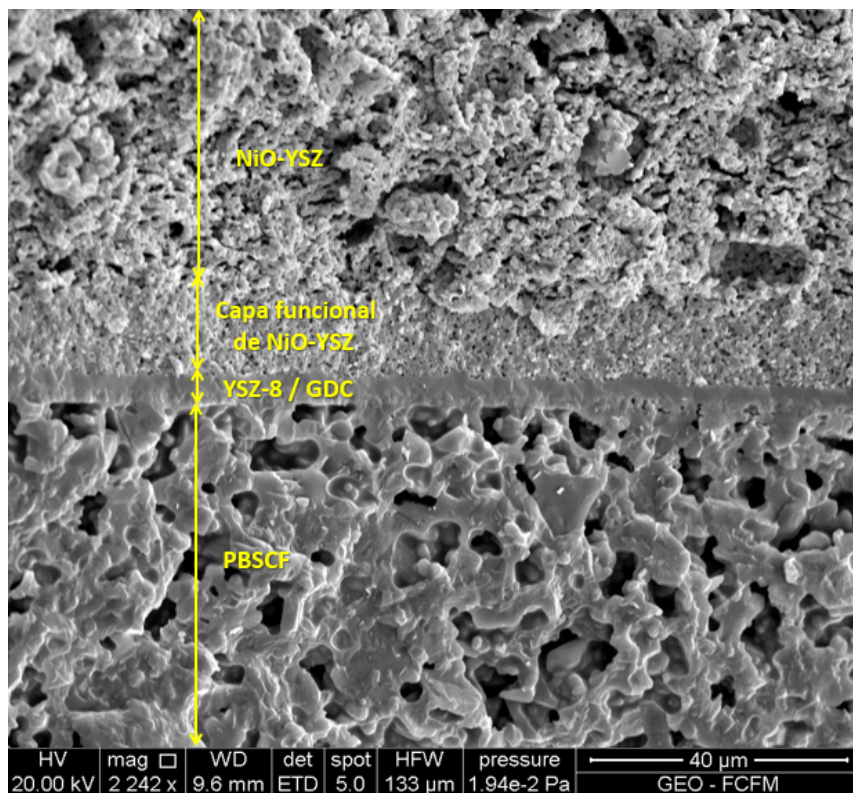


Figura 5.16: SEM Celda PBSCF $40[\mu\text{m}]$

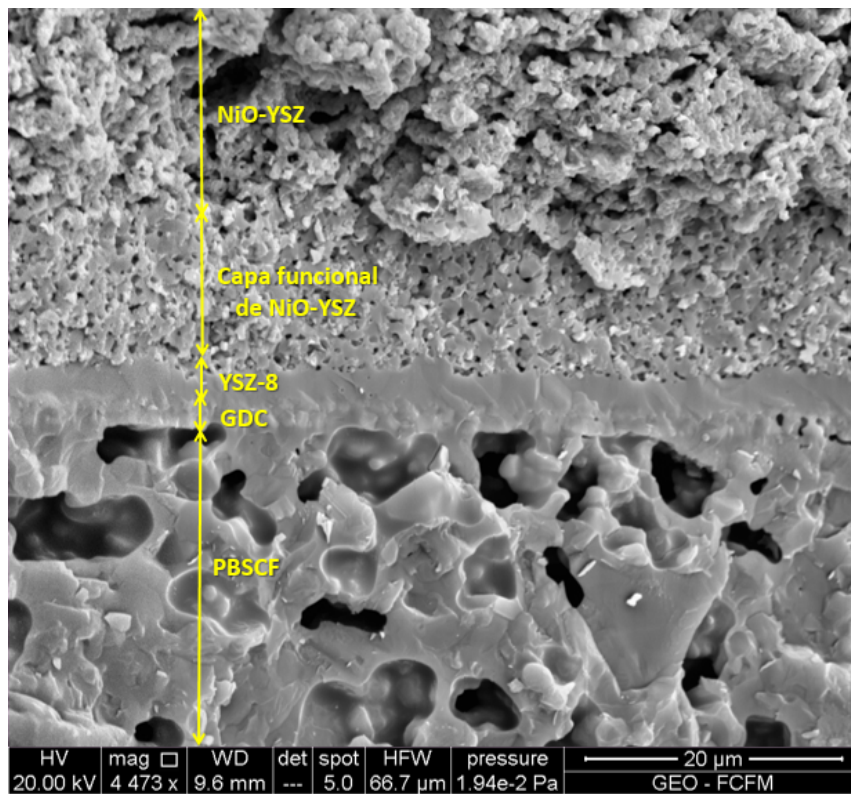


Figura 5.17: SEM Celda PBSCF 20[μm]

Capítulo 6

Discusión de los Resultados

A continuación se realiza un análisis de los resultados obtenidos en cada uno de los trabajos descritos anteriormente.

6.1. Diseño y Fabricación del Módulo de Medición

El diseño y posterior fabricación del módulo de medición llevó a cabo una serie de consideraciones de distinta índole donde tanto los requisitos como restricciones fueron minuciosamente tratados para cada uno de los casos:

- El diseño propuesto tomó en consideración cada uno de los requisitos de operación de la celda de combustible contemplada a fabricarse, estos involucraban: temperatura de funcionamiento, tamaño de la celda, suministro y sellado de gases, conexiones eléctricas y un dimensionamiento adecuado para actuar dentro del horno destinado para las pruebas de funcionamiento.
- Se realizó una simulación mediante elementos finitos para verificar la factibilidad del diseño, en específico para asegurar el correcto suministro del gas de combustible sobre la celda.
- Los materiales escogidos fueron seleccionados en función de las necesidades expuestas anteriormente.
- El diseño tomó como referencia otros dispositivos de medición (en específico el dispositivo Probostat), exaltando la idea de un diseño desmontable para un mejor armado y manejo.

Si bien el módulo de medición logró fabricarse según lo estipulado, existen una serie de incógnitas en lo que respecta tanto a su potencial como capacidad de funcionamiento:

- Debido a la ausencia del suministro de gases no pudieron realizarse pruebas concretas de funcionamiento del dispositivo, de modo que no pudo comprobarse su desempeño ni verificar posibles falencias.

- El diseño propuesto se realizó solo en base a los requerimientos y requisitos solicitados, omitiendo etapas de rediseño, optimización de material y comparativas del desempeño para diferentes tipos de materiales para una misma pieza. por el contrario se optó por la implementación un diseño netamente funcional.
- Se debe notar que parte importante de la elección de materiales fue realizada en base tanto a la restricción presupuestaria como a su disponibilidad en el mercado. Esto limitó en cierta forma las posibilidades de diseño, en específico en lo que respecta a aquellas piezas que requirieron de un mecanizado mucho más detallado, como es el caso de los soportes superior e inferior. El empleo de aceros o aleaciones mucho más complejas en lugar de los aceros típicos ofrecidos comercialmente o incluso el uso de otro tipo de material como cerámicas eventualmente hubiera conllevado a un desempeño mejor en ciertos aspectos (como por ejemplo la reducción o eliminación de un posible envenenamiento por cromo), no obstante esto hubiera significado un gasto considerable del presupuesto destinado para su construcción.
- Respecto a la simulación de elementos finitos, esta muestra la factibilidad del diseño para el suministro del combustible sobre las celdas de prueba. Sin embargo se omiten ciertos aspectos menos relevantes y más específicos como el estado de presión interna generada en el dispositivo, la transferencia de calor del sistema, entre otros. Una simulación computacional más detallada del módulo de medición considerando cada uno sus componentes (esto sin tener en cuenta la simplificación de alguno de ellos) en conjunto con las condiciones de operación, flujo de gases, etc. Hubiera llevado a una mejora del diseño, no obstante esta labor queda pendiente en caso de que se desee mejorar u optimizar lo ya realizado.

6.2. Fabricación Celda de Combustible

La fabricación de las celdas de combustible presentadas en los capítulos anteriores fue llevada a cabo considerando los distintos requisitos fijados previamente.

- La primera celda (celda de cátodo de LSCF) fue fabricada tomando en consideración todos los requerimientos tanto de dimensiones, materiales, técnicas de fabricación y conexiones eléctricas.
- La segunda celda (celda de cátodo de PBSCF) también fue fabricada considerando todos los requerimientos, exceptuando el material de cátodo implementado debido a las razones expuestas en el Capítulo 5.
- La metodología de fabricación y en específico el desarrollo del método de *Brush-Printing*, requirió del planteamiento de dos modelos o propuestas basados en otros estudios semejantes:
 1. Formulación para la conformación de pintura en base a cátodo en polvo (ver Ecuación 4.2).
 2. Propuesta de sinterizado en horno para materiales pintados mediante método de *Brush-Printing* (ver Figura 4.7).

En función de los resultados obtenidos, puede decirse que ambas celdas mostraron cumplir con los requisitos propuestos, no obstante hay ciertos aspectos que pueden ser refinados con el objetivo de obtener mejores resultados:

- En una primera instancia se puede apreciar como los modelos propuestos para llevar a cabo la deposición del cátodo en la celda comercial lograron ser exitosos. En la Figura 4.8 se aprecia como el cátodo permanece adherido en la celda comercial (incluso si la capa es manipulada manualmente). La factibilidad de ambos métodos se ve reforzada con las pruebas de microscopía en ambas celdas, en las imágenes se aprecia como el cátodo se adhiere correctamente sobre la superficie de GDC sin que se observe la formación de estructuras anómalas o un deterioro de las otras capas de la celda.
- Si bien el método de *brush-printing* es simple y barato de implementar, las pruebas de microscopía evidencian la principal falencia que conlleva este y que corresponde a la homogeneidad de la capa depositada. En la Figura 5.12, se observa como la superficie del cátodo es totalmente irregular, esto se debe a que al ser un método ejecutado a mano alzada, no existen un sistema de control que permita fijar el grosor de la pintura a diferencia de otros métodos como es el caso del *Screen-Printing*. Si se observa con mayor detalle las capas de cátodo depositadas en ambas celdas (Figuras 5.15 y 5.17), no se aprecia la formación de estructuras mayormente compacta u anómalas en la cercanía de la capa de GDC, no obstante el material se encuentra bien distribuido por toda la superficie de la barrea intermedia.
- Si bien se comprueba la efectividad de los modelos propuestos, no se realiza un análisis exhaustivo de los mismos debido a que escapa a los alcances de este trabajo, no obstante un estudio detallado de ambos modelos haciendo variaciones tanto en las concentraciones como en las temperaturas utilizadas conllevaría a un perfeccionamiento de estos.

6.3. Pruebas de Voltaje de Circuito Abierto y Curvas de Polarización

Las pruebas de voltaje de circuito abierto y de polarización fueron realizadas bajo las condiciones especificadas en primera instancia. Los resultados muestran que:

- La gráfica del OCV obtenido (Figura 5.6) muestra un comportamiento continuo casi constante con un valor promedio de 1,0029[V]. Dicho valor se ajusta a lo esperado si se compara con otros estudios similares (ver Tabla 5.2). No obstante en la gráfica se aprecia una pequeña discontinuidad instantánea y que no afecta los resultados de la medición global, sin embargo dicho desperfecto indicaría la existencia de problemas en la conexión eléctrica en el sistema.
- Respecto a los resultados obtenidos en las curvas de polarización y de densidad de potencia (ver Figura 5.8), muestran un comportamiento acorde a lo esperado si se comparan con otros estudios para los mismos tipos de material utilizados (ver Figuras 5.9 y 5.10), esto en relación a la forma que adoptan las curvas en ambos casos con un comportamiento lineal decreciente y otro tipo parabólico respectivamente. No obstante

los valores de dichas curvas no se condicen con estudios mencionados, pues los valores de densidad de corriente obtenidos son muchísimo menores (dos ordenes de magnitud menos), además se observa que en la medida en que aumenta la temperatura de operación de la medición, los valores tienden a decrecer, tendencia totalmente opuesta a la observada en los estudios citados. Esta diferencia significativa en los valores se ve reflejada en el comportamiento del rendimiento real de la celda (ver Figura 5.11), el cual decrece rápidamente.

Los resultados anómalos en las pruebas de polarización pueden estar sujetas a distintas causas, estas van desde la degradación de los componentes de la celda, hasta problemas en las conexiones tanto de material u eléctricas. A continuación, se analizan cada una de las posibles causas:

- **Degradación de Material:** Es una de las principales causas de afectan el desempeño en las celdas de combustible. Existen diversos tipos de degradación en celda, a continuación se realiza una breve descripción de cada tipo y se analiza su impacto en las mediciones obtenidas:
 1. **Aumento en la Resistencia de Contacto Electrodo-Interconector:** Este fenómeno ocurre debido a las imperfecciones presentes entre las interfaces. Se ve incrementado ya sea por el desgaste de los materiales, o por la deposición de óxidos y elementos externos. Sin embargo este efecto ocurre en periodos prolongados de tiempo [18], por lo cual se descarta como la causa de las lecturas inexactas.
 2. **Inestabilidad Química Entre los Materiales que Componen la Celda:** La reactividad química entre los componentes de la celda puede ocasionar defectos que van desde la formación de estructuras que afectan el desempeño de la celda o bien defectos mecánicos tales como el agrietamiento debido al cambio de local volumen. Se descarta esta como causa debido a que los materiales escogidos para la fabricación de la celda han demostrado ser compatibles. Esto es reafirmado por las tomas de microscopía expuestas en el Capítulo anterior.
 3. **Delaminación Electrodo-Electrolito/Interconectores:** Este fenómeno se produce en materiales los cuales son sometidos a ciclos térmicos repetidos (en el caso de las celda de combustible desde temperatura ambiente hasta la temperatura de operación). El aumento de la temperatura implica la presencia de una tensión térmica dada por las diferencias entre los coeficientes de expansión térmica de los componentes de la celda, dicha tensión puede causar el desprendimiento de la interfaz entre las capas, lo que se traduce en una disminución del rendimiento operacional de la celda. Esta baja en el rendimiento es causada por la reducción en el área de contacto entre los componentes, lo que se traduce en el bloqueo de la conducción de la carga, una mayor trayectoria por parte de esta y la eliminación de sitios de reacción [19]. No obstante este es un proceso lento que ocurre en para periodos prolongados de operación (300[h] a 600 [h] [18]), de modo que se descarta ésta causa como la responsable de las lecturas erróneas.

4. **Envenenamiento por Cromo:** Ocurre principalmente en celdas cuyos componentes están conformados en base aleaciones de acero (principalmente inoxidable), estas aleaciones contienen cromo, el cual sometido en ambientes de altas temperaturas y oxidación evapora desde la superficie de dicho componente como $Cr^{+6(g)}$ [20]. El Cromo es transportado por el gas y difunde hacia los poros del cátodo reaccionando con el oxígeno presente y formando $Cr_2O_3^{(s)}$, este compuesto deposita tanto en los poros como en la interfase con el electrolito. La presencia de este componente actúa como barrera en la reacción de reducción del oxígeno bloqueando el sitio activo y al mismo tiempo impidiendo su paso. Si bien en el módulo de medición utilizado parte de sus componentes metálicos están hechos de acero inoxidable, se descarta la presencia de óxidos de cromo en la celda, esto debido al bajo tiempo de operación de la misma, se requiere de al menos un mínimo de 12[h] de operación [21].

5. **Segregación Catiónica en Perovskitas:** Este fenómeno consiste en la formación de fase secundaria en el cátodo de perovskita. El cátodo generalmente está constituido por una perovskita de tipo ABO_3 dopada con Sr en el sitio A y Co en sitio B (como por ejemplo el LSM). En el caso del LSCF y el PBSCF (con sitio B co-dopado) presenta una buena conductividad iónica y eléctrica (conductividad mixta). Esta conductividad mixta extiende la frontera de triple fase en casi dos dimensiones (varios micrómetros más allá del punto de contacto entre el electrodo y el electrolito), esta extensión mejora la reducción del oxígeno [22, 23]. Pese a la inclusión de una capa intermedia para evitar la formación de circonatos ($La_2Zr_2O_7$ y $SrZrO_3$), la perovskita también es susceptible a la segregación del dopante Sr y por consiguiente la formación de fases secundaria como el SrO , el cual degrada el rendimiento de la celda [24], esto se debe a que en general los óxidos poseen conductividades eléctricas muy bajas (casi aislantes). En el caso del LSCF y PBSCF la conductividad proviene del dopante Sr divalente sustituyendo a un La trivalente, debido a la neutralidad de la carga el dopante es compensado por un cambio de valencia de otro catión (Fe o Co) o por la formación de vacancias anionica de O . El mecanismo escogido depende de la temperatura de operación y en general en altas temperatura (sobre los $600[^\circ C]$) se compensa con las vacantes de oxígeno, Además los iones de Co en alta temperatura pueden dismutar formando Co^{+4} y Co^{+2} a partir de $2Co^{+3}$ [25], Por lo cual, sí el Sr es compensado en su totalidad por las vacancias de oxígeno, las vacantes adicionales de oxígeno serán compensadas por la reducción de $2Co^{+4}$ a $2Co^{+3}$, reduciendo los portadores de carga, y por lo tanto la conductividad eléctrica del material [20]. Para que este fenómeno sea apreciable, se requiere de un tiempo de operación de la celda considerable, por lo cual se descarta esta causa.

6. **Impacto del Dióxido de Carbono en Cátodo:** En materiales perovskíticos basados en bario, el CO_2 puede ser adsorbido en la superficie. Dependiendo de las condiciones térmicas puede formarse carbonato de bario $BaCO_3$, no obstante ocurre en condiciones de operación de baja temperatura (cerca los $450[^\circ C]$ [26]). La adsorción del CO_2 aumenta la resistencia de la celda, esto porque la capa de carbonato disminuye la cinética de la reducción del oxígeno. En particular el PBSCF sufre degradación grave en atmósferas que contienen CO_2 , no obstante la

utilización de revestimientos de $La_2NiO_{4+\delta}$ proveen estabilidad en ambientes ricos de CO_2 [21]. Pese a que el cátodo de PBSEF utilizado no presenta dicho revestimiento, se descarta esta posibilidad debido a que el gas utilizado corresponde a oxígeno ultra puro, además la temperatura de operación en las pruebas realizadas no fomenta la formación del carbonato de bario.

7. **Efecto de la Humedad:** La concentración de vapor de agua es despreciable si se considera el impacto de la humedad en cátodo (el H_2O se forma en el ánodo en celdas de electrolitos conductores de iones oxígeno), no obstante estudios indican que la velocidad de reacción en la superficie del cátodo aumenta en condiciones húmedas [21]. El efecto de la humedad dependerá de la naturaleza del cátodo, para materiales basados lantano, la presencia de humedad puede causar una baja del rendimiento de la celda, esto causado posiblemente por la formación de óxidos que afectan al cinética de la reacción (como el Mn_3O_4 en cátodos de LSM, o SrO en el caso del LSCF) [27]. En particular los cátodos basados en bario muestran una disminución de la resistencia del sistema en ambientes húmedos. En el caso del PBSEF ha demostrado ser estable bajo atmósferas húmedas [28], por lo cual se descarta esta posibilidad como causante de las lecturas anómalas.
 8. **Efecto del Silicio en Cátodo:** Los materiales electrolíticos pueden sufrir envenenamiento por silicio (proviene de materiales de sellado en base de vidrio y colectores de corriente) afectando seriamente su rendimiento. El silicio puede segregarse en los límites de grano de los materiales formando fases aislantes (específicamente $Si(OH)_4^{(g)}$) que disminuyen la conductividad [21] afectando coeficiente de intercambio de oxígeno. El efecto de intoxicación por Si se produce a altas temperaturas en materiales perovskíticos basados en metales de transición que contienen Sr [29, 30], como es caso del LSCF o PBSEF, no obstante se requiere la presencia de vapor de agua. Se descarta esta posibilidad como la causante e la medición debido a la utilización de oxígeno puro y conectores primarios de platino. Pese a que el material de sellado ceramabond posee silicio en su composición [31], el bajo tiempo de operación impide que este efecto sea considerable.
- **Conexiones de los Componentes de la Celda:** Una posible causa en la diferencia de los resultados obtenidos en comparación con otros estudios en las pruebas de polarización puede deberse a conexiones defectuosas en el sistema, lo que conllevaría a la toma errónea o incompleta de los datos y por consiguiente lo que realmente sucede en el momento de la prueba. A continuación se analiza cada una de las posibles causas:
 1. **Unión Cátodo-Celda Comercial:** La baja en el rendimiento de la celda puede deberse a una mal unión de sus componentes, lo que conllevaría a una disminución del área de contacto entre el electrodo y el electrolito, y por lo tanto una reducción de la triple frontera de fase impidiendo el paso completo de los iones en el proceso de óxido-reducción. Se descarta esta posibilidad en una primera instancia debido a que en las imágenes de las pruebas de microscopía SEM (Figuras 5.16 Y 5.17) muestran claramente como el cátodo de PBSEF se une uniformemente sobre la capa de GDC. No obstante se debe considerar que estas imágenes corresponden a una zona específica de los restos de la celda, por lo que existe la posibilidad de que

la unión no sea perfectamente homogénea en toda el área depositada, sin embargo las pruebas realizadas en la celda de LSCF (ver Figuras 5.13,5.14 y 5.15) indican que el método empleado es eficaz, por lo cual la ocurrencia de dicha posibilidad es relativamente remota.

2. **Desperfecto en la Conexión Primaria:** Una mala conexión o desconexión parcial del sistema primario durante el periodo de pruebas proporcionaría datos erróneos o incompletos. Esta causa es la más probable ya que durante el proceso de pruebas existe el antecedente de que una de las celdas sufrió una desconexión, por la cual tuvo que ser reparada. Debido a que la celda debe ser sellada previo a su medición, es imposible ver el estado de la conexiones primarias durante las pruebas, además, teniendo en consideración el comportamiento de los gráficos obtenidos, se puede observar que, en el caso del voltaje de circuito abierto (ver Figura 5.6) existe un instante en que la continuidad en el valor datos sufre un cambio brusco marcado por un pico, lo que indicaría una desconexión parcial casi instantánea. Por otro lado se observa en la gráfica de las curvas de polarización (ver Figura 5.8) como el valor de las mediciones decae pese al aumento de la temperatura de operación, lo cual podría indicar que en el momento en que se realizaban las pruebas, la conexión primaria se degradaba más y más en cada ensayo, por lo tanto un defecto en la conexión primaria es la causa más admisible para la anomalía de los datos obtenidos.

3. **Desperfecto en la Conexión Secundaria:** Otra de las posibilidades es un defecto en las conexiones secundarias de la celda con los instrumentos de medición. Esto sugiere o bien malas uniones de los equipos al módulo de medición, o el deterioro en algún cable perteneciente a los instrumentos utilizados. Si bien esta es una posibilidad, se descarta debido a que en el montaje se verificó el estado de todas las conexiones, además las pruebas de voltaje de circuito abierto se realizaron con éxito, lo que descartaría un defecto del equipo en sí.

Conclusiones

En función de la discusión de resultados expuesta en el Capítulo 6, se definen las siguientes conclusiones:

- Se verifica que el diseño propuesto para el módulo de medición cumple con cada uno de los requerimientos solicitados para la operación de una celda de combustible de tipo botón. Además su construcción fue llevada a cabo con éxito, esto en gran parte a su diseño modular y sencillo. No obstante quedan pendientes las pruebas de su funcionamiento debido a la falta de equipamiento presente en el laboratorio de materiales avanzados AmLab. En el caso de realizar un rediseño del módulo para la mejora de ciertos aspectos, se propone el empleo de una simulación en elementos finitos más detallada y el uso de materiales más complejos para su fabricación, específicamente en las piezas que requieren un mecanizado mucho más complejo.
- La fabricación de la celda de combustible fue realizada con éxito. Las pruebas de microscopía SEM muestran que la metodología propuesta para la deposición del cátodo es eficaz (esto incluye tanto la formulación de pintura de cátodo y la propuesta de sinterizado). No obstante debido a su naturaleza, el método de manufactura aplicado (*Brush-Printing*) es inexacto, lo que da como resultado superficies irregulares, lo cual es esperable debido a la complejidad del método en sí. Queda propuesto un análisis más exhaustivo de la metodología propuesta con el fin de comparar su desempeño frente a la variación de distintos parámetros.
- Las pruebas de voltaje de circuito abierto mostraron un comportamiento estable de la celda dentro de un rango esperado si se compara con otros estudios similares en base al uso de los mismos materiales.
- Con respecto a los resultados de las pruebas de polarización se observó que las curvas muestran un comportamiento similar pero con magnitudes mucho menores en comparación pruebas realizadas en otros estudios. Esta diferencia significativa puede estar sujeta a problemas de conexión primaria en el circuito de la celda, descartándose la presencia de algún tipo de degradación debido a las condiciones de operación (esto incluye temperatura, composición de los gases y materiales utilizados entre otros), y en particular al breve periodo de operación. Pese a estos inconvenientes se comprobó la funcionalidad de la celda.

- Finalmente se recalcan las limitantes económicas presentes en el desarrollo de los trabajos expuestos, casi la totalidad de las tareas llevadas cabo contaron con una restricción presupuestaria considerable debido al alto costo de los materiales y equipamientos utilizados, lo que impidió un desarrollo más detallado de cada tarea, tales como comparativas múltiples que condujeran a resultados mucho más precisos.

Bibliografía

- [1] James Larminie, Andrew Dicks. *Fuel Cell Systems Explained*. Wiley & Sons, West Sussex, Inglaterra, 2nd edition, 2003.
- [2] SOLID POWER. SOLID POWER: BlueGen the World's Most Efficient Micro-CHP. URL <<https://www.solidpower.com/en/>>. [Consulta: 20 abril 2019].
- [3] Jeffrey W. Fergus, Rob Hui, Xianguo Li, David P. Wilkinson, JiuJun Zhang. *Solid Oxide Fuel Cells Materials Properties and Performance*. CRC Press Taylor & Francis Group, New York, EE.UU, 2009.
- [4] Janina Molenda, Konrad Swierczek. *Strategies for Perspective Cathode Materials for IT-SOFC*. En: John T.S Irvine, Paul Connor. *Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figure*, chapter 3, pages 47–69. Springer-Verlag, New York, EE.UU, 2013.
- [5] Mogens Mogensen, Peter Holtappels. *Ni-Based Solid Oxide Cell Electrodes*. En: John T.S Irvine, Paul Connor. *Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figure*, chapter 2, pages 25–45. Springer-Verlag, New York, EE.UU, 2013.
- [6] Subhasg C. Singhal. *Solid Oxide Fuel Cells: Past, Present and Future*. En: John T.S Irvine, Paul Connor. *Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figure*, chapter 1, pages 1–23. Springer-Verlag, New York, EE.UU, 2013.
- [7] Subhash C. Singhal, Kevin Kendall. *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Elsevier, New York, EE.UU, 2003.
- [8] Nigel P. Brandon, Enrique Ruiz-Trejo, Paul Boldrin. *Solid Oxide Fuel Cell Lifetime and Reliability Critical Challenges in Fuel Cells*. Academic Press, Londres, Inglaterra, 2017.
- [9] Mauricio Ibarra E., Eduardo Núñez S., José M. Huerta. Manual de Aceros Inoxidables para Soldadores. INDURA S.A., 2010. Cerrillos, Chile.
- [10] Yngve Larring, Marie-Laure Fontaine. *Critical Issues of Metal-Supported Fuel Cell*. En: John T.S Irvine, Paul Connor. *Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figure*, chapter 4, pages 71–94. Springer-Verlag, New York, EE.UU, 2013.
- [11] Fuelcellmaterials. Fuelcellmaterials Ink. URL <<https://fuelcellmaterials.com/products/inks/>>. [Consulta: 10 marzo 2019].
- [12] Mahendra R. Somalu, Andanastuti Muchtar, Wan Ramli Wan Daud, Nigel P. Brandon.

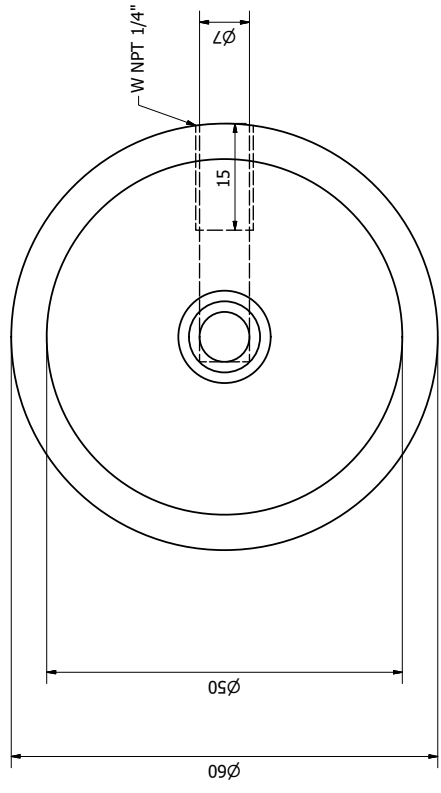
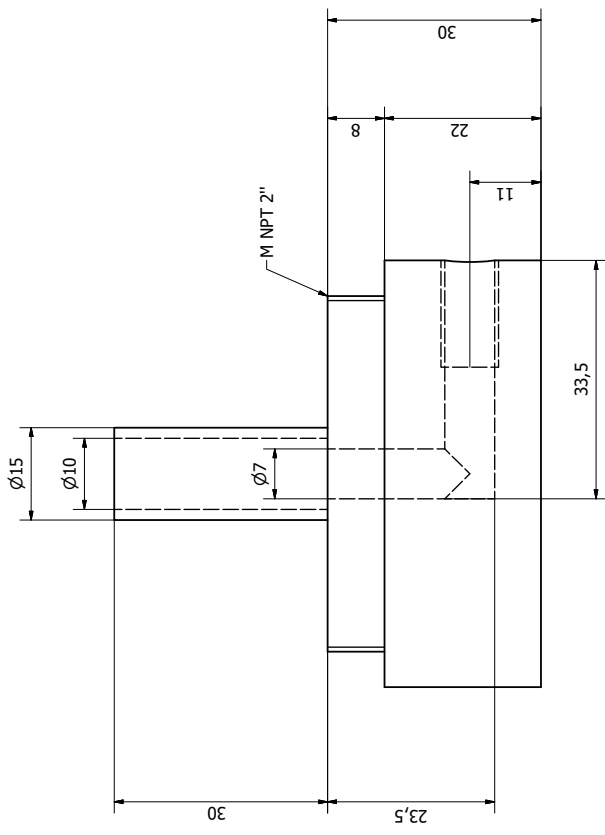
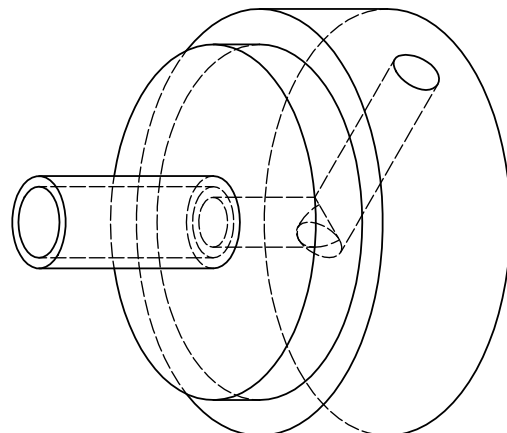
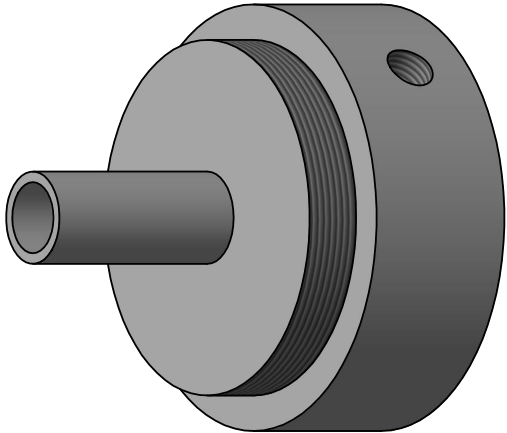
- Screen-Printing inks for the fabrication of solid oxide fuel cell films: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 75:426–439, 2017.
- [13] Zhangwei Chen. Mechanical Properties of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ Fuel Cell Electrodes. Tesis para obtener el grado de doctor, Imperial College London, Londres, Inglaterra, 2014.
- [14] Libin Lei, Jayson M. Keels, Zetian Tao, Jihao Zhang, Fanglin Chen. Thermodynamic and Experimental Assessment of Proton Conducting Solid Oxide Fuel Cells With Internal Methane Steam Reforming. *Applied Energy*, 224:280–288, 2018.
- [15] Long Jiang, Tao Wei, Rui Zeng, Wu-Xing Zhang, Yun-Hui Huang. Thermal and Electrochemical Properties of PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2-x}Fe_xO₅₊ (x=0.5,1.0,1.5) Cathode Materials for Solid-Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, 232:279–285, 2013.
- [16] Meng Li, Kongfa Chen, Bin Hua, Jing-li Luo, William D.A. Rickard, Jian Lia, John T.S. Irvine and San Ping Jiang. Smart Utilization of Cobaltite-based Double Perovskite Cathodes on Barrier-Layer-Free Zirconia Electrolyte of Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Materials Chemistry*, 4:48, 2016.
- [17] Shan-Lin Zhang, Kuan Chen, Ai-Ping Zhang, Cheng-Xin Li, Chang-Jiu Li. Effect of Fe Doping on the Performance of Suspension Plasma-Sprayed PrBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_{2-x}Fe_xO₅₊ Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Ceramics International*, 43, Issue 15:11648–11655, 2017.
- [18] Yin Chang Hsiao, J. Robert Selman. The Degradation of SOFC Electrodes. *Solid State Ionics*, 98:34–35, 1997.
- [19] Kwangjin Park, Sungoh Yu, Joongmyein Bae, Hyungsop Kim, Yoonki Ko. Performance Degradation of SOFC Caused by Cathode Delamination in Long-Term Testing. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35:8670–8677, 2010.
- [20] Martin Finsterbusch. Degradation Mechanisms of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes. Thesis to obtain the academic degree doctor, Technische Universität Ilmenau, October 2011.
- [21] Zhibin Yang, Mengyuan Guo, Ning Wang, Chaoyang Ma, Jingle Wang, Minfang Han. A Short Review of Cathode Poisoning and Corrosion in Solid Oxide Fuel Cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 42:24948–24959, 2017.
- [22] K. Swierczek, M. Gozu. Structural and Electrical Properties of Selected La_{1-x}Sr_xCo_{0.2}Fe_{0.8}O₃ and La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.6}Ni_{0.2}O₃ Perovskite Type Oxides. *Journal of Power Sources*, 173:695, 2007. En: [20].
- [23] A. Esquirol, N. P. Brandon, J. A. Kilner and M. Mogensen. Electrochemical Characterization of La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O₃ Cathodes for Intermediate-Temperature SOFCs. *Journal of the Electrochemical Society*, 151:A1847, 2004. En: [20].
- [24] S.P.Simmerz, M.D.Anderson, M.H.Engelhard and J.W.Stevenson. Degradation Mechanisms of La–Sr–Co–Fe–O₃ SOFC Cathodes. *Electrochem and Solid-State Letters*, 9:

A478, 2006. En: [20].

- [25] L.W.Tai, M.M.Nasrallah, H.U.Anderson, D.M.Sparlin and S.R.Sehlin. Structure and Electrical Properties of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 2. The System $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$. *Solid State Ionics*, 76:273–283, 1995. En: [20].
- [26] Aiyu Yan, Mojie Cheng, Yonglai Dong, Weisheng Yang, Vasilik Maragou, Shuqin Song, Panagiotis Tsiakaras. Investigation of a $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3 - \delta$ Based Cathode IT-SOFC: I. The Effect of CO_2 on the Cell Performance. *Applied Catalysis B: Environmental*, 66, Issues 1–2:64–71, 2006. En: [21].
- [27] R.R.Liu, S.H.Kim, Shunsuke Taniguchi, T.Oshima, Yusuke Shiratori, Kohei Ito, Kazunari Sasaki. Influence of Water Vapor on Long-Term Performance and Accelerated Degradation of Solid Oxide Fuel Cell Cathodes. *Journal of Power Sources*, 196:7090–7096, 2011. En: [21].
- [28] Christopher James Kucharczyk. High-Throughput Characterization of Solid Oxide Fuel Cell Cathode Materials. In partial fulfillment of the requirements for the degree of doctor of philosophy, California Institute of Technology, March 2018.
- [29] Schrod N., Bucher E., Egger A., Kreiml P., Teichert C., Hoschen T. Long-Term Stability of the IT-SOFC Cathode Materials $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_3 - \delta$ and $\text{La}_2\text{NiO}_4 + \delta$ Against Combined Chromium and Silicon poisoning. *Solid State Ionics*, 276:62–71, 2015. En: [21].
- [30] Liang Zhao, Nicola H. Perry, Takeshi Daio, Kazunari Sasaki, Sean R. Bishop. Improving the Si Impurity Tolerance of $\text{Pr}_{0.1}\text{Ce}_{0.9}\text{O}_2 - \delta$ SOFC Electrodes with Reactive Surface Additives. *Chemistry of Materials*, 27:3065–3070, 2015. doi: <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00501>. En: [21].
- [31] Aremco Products Inc. Ceramabond 552 Safety Data Sheet, June 2015. Valley Cottage, New York, EE.UU.

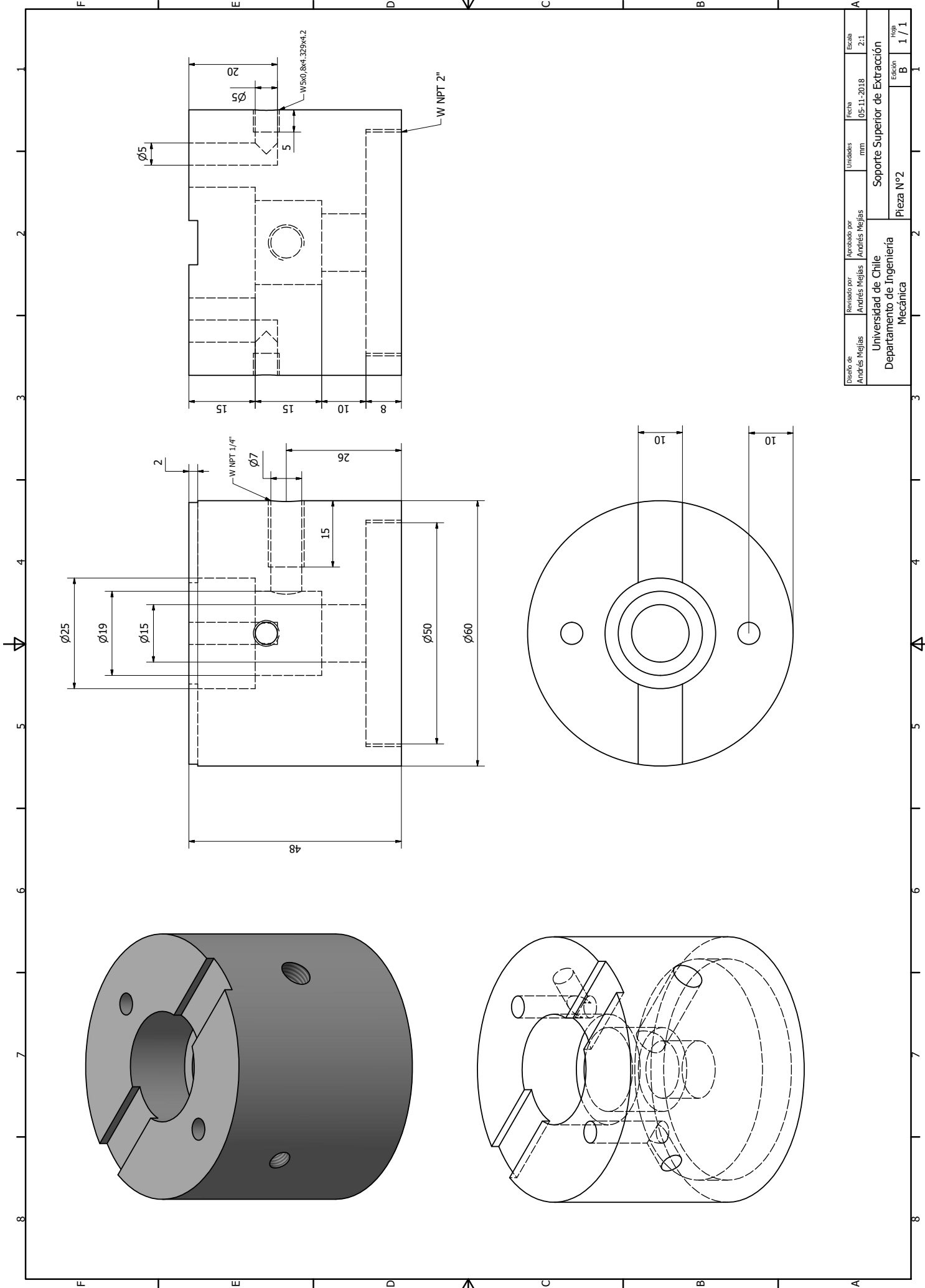
Anexos

.1. Plano Soporte Inferior Inyección



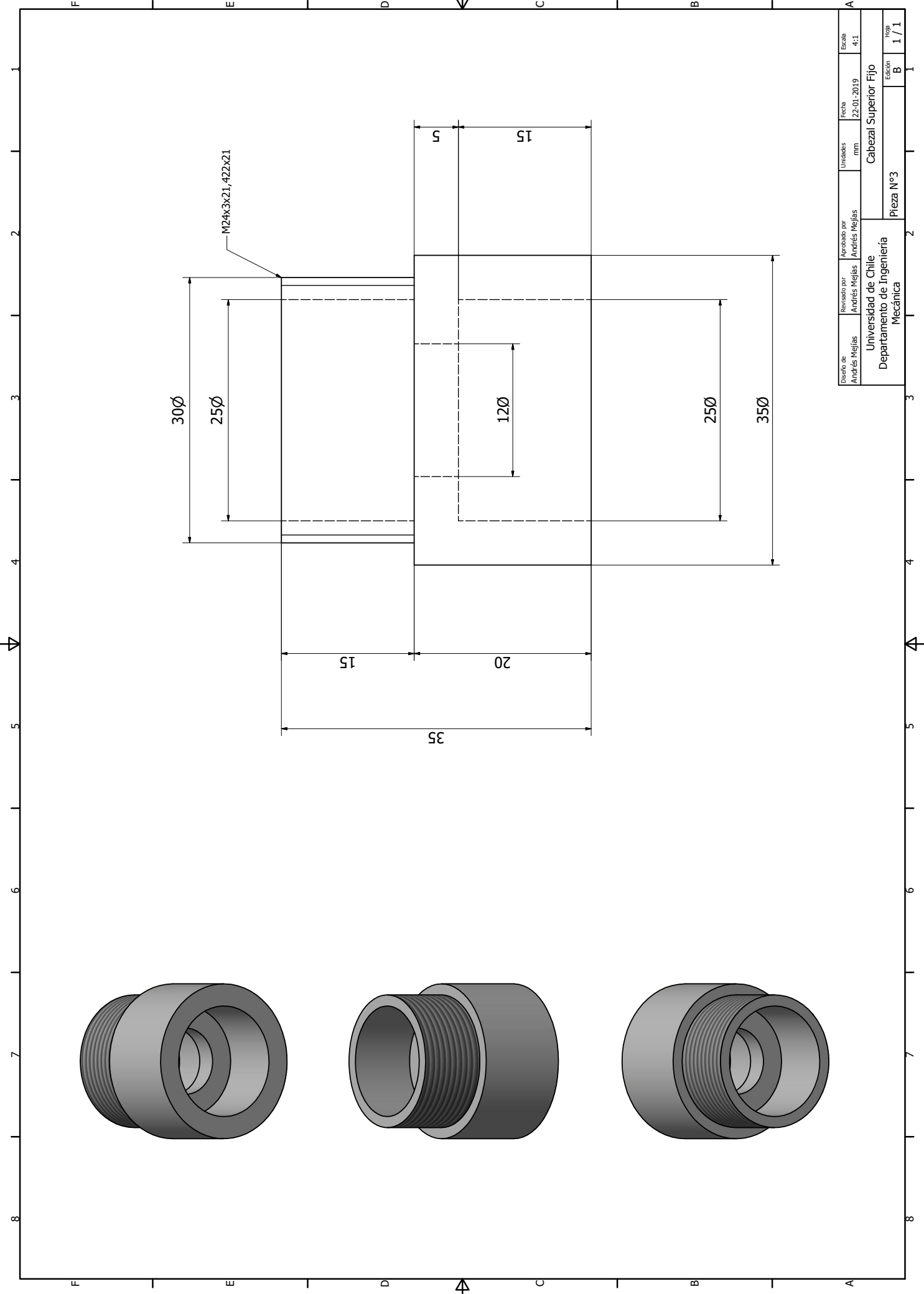
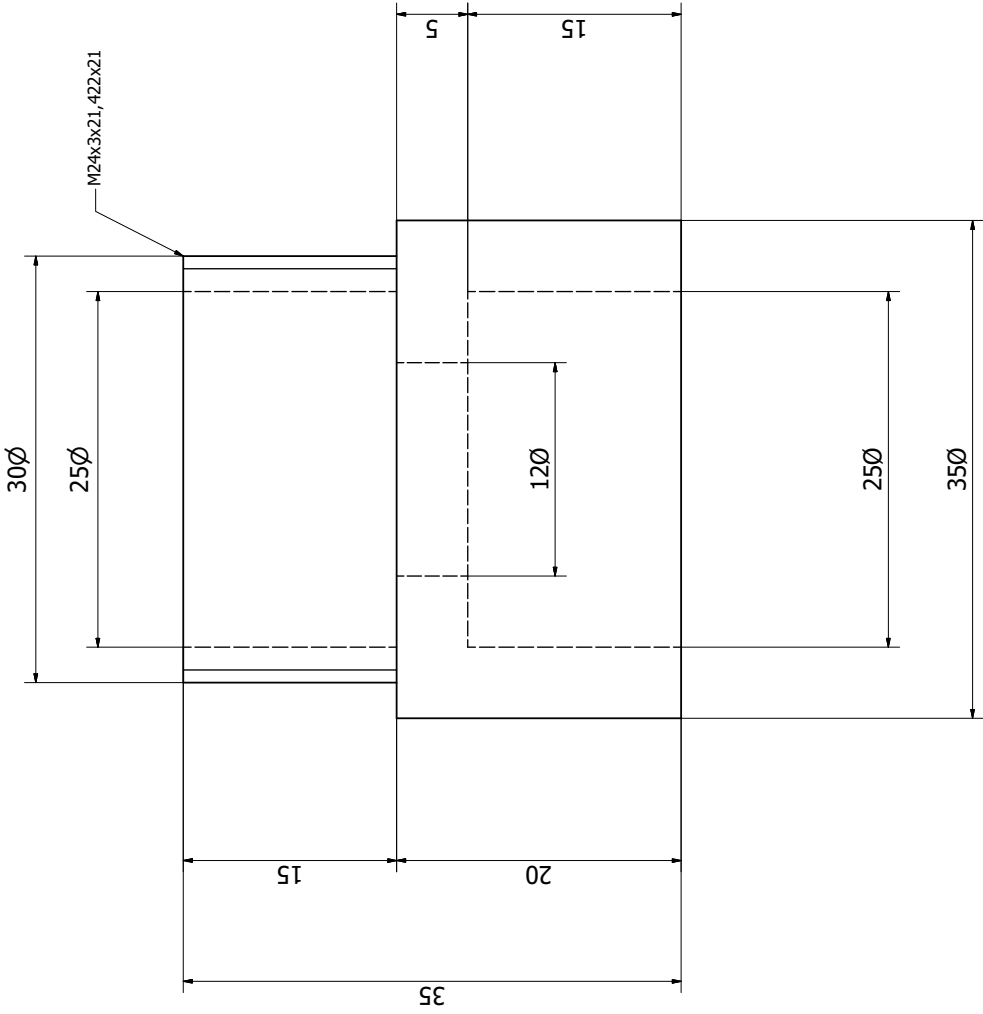
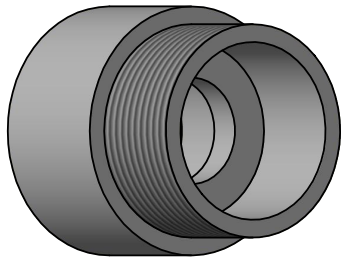
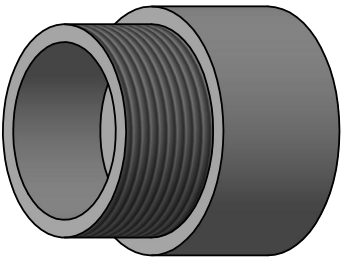
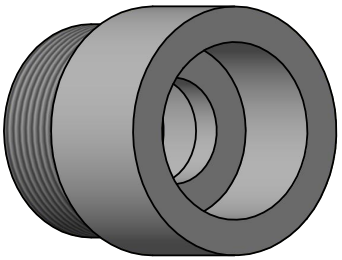
Diseño de	Revisado por	Aprobado por	Unidades	Fecha	Escala
Andrés Mejías	Andrés Mejías	Andrés Mejías	mm	05-11-2018	2:1
Universidad de Chile			Soporte Inferior de Inyección		
Departamento de Ingeniería			Pieza N°1		
Mecánica			Edición		
			B		
			1 / 1		

.2. Plano Soporte Superior de Extracción



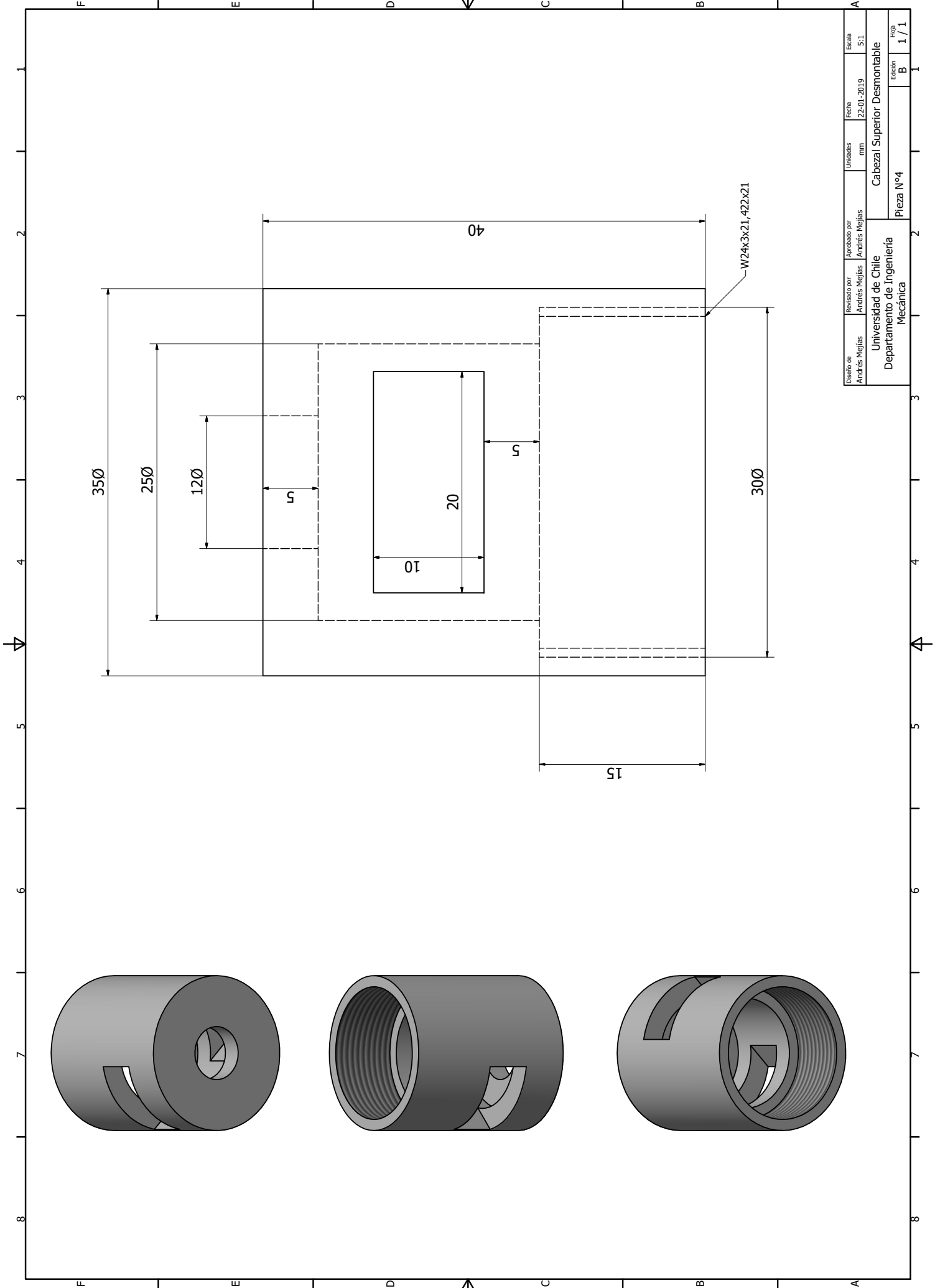
Diseño de	Revisado por	Aprobado por	Unidades	Fecha	Escala
Andrés Mejías	Andrés Mejías	Andrés Mejías	mm	05-11-2018	2:1
Universidad de Chile Departamento de Ingeniería Mecánica			Soporte Superior de Extracción		
			Pieza N°2	Edición B	Hoja 1 / 1

.3. Plano Cabezal Superior Fijo



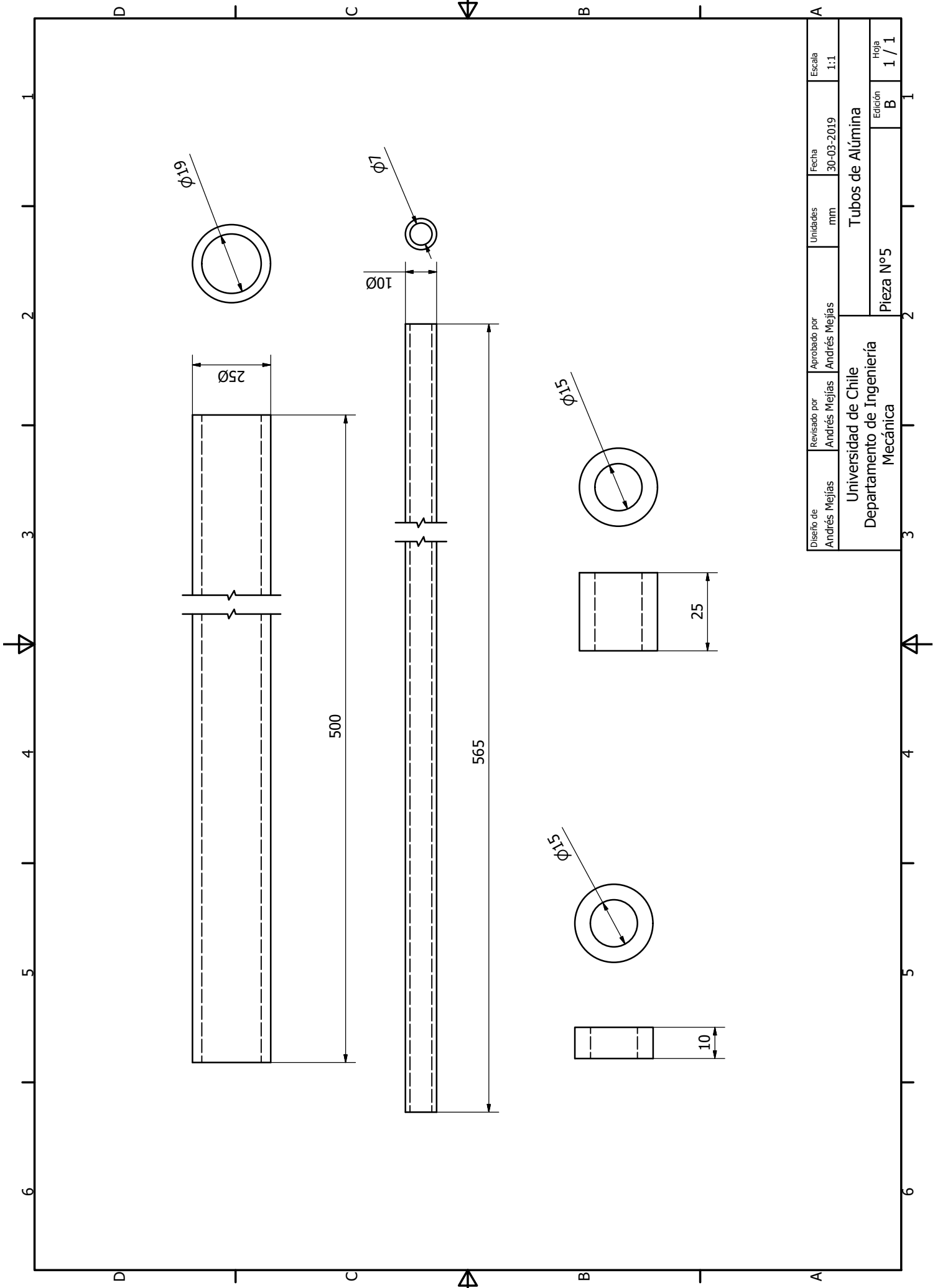
Diseño de	Revisado por	Aprobado por	Unidades	Fecha	Escala
Andrés Mejías	Andrés Mejías	Andrés Mejías	mm	22-01-2019	4:1
Universidad de Chile Departamento de Ingeniería Mecánica			Cabezal Superior Fijo		Hoja 1 / 1
			Pieza N°3		

.4. Plano Cabezal Superior Desmontable



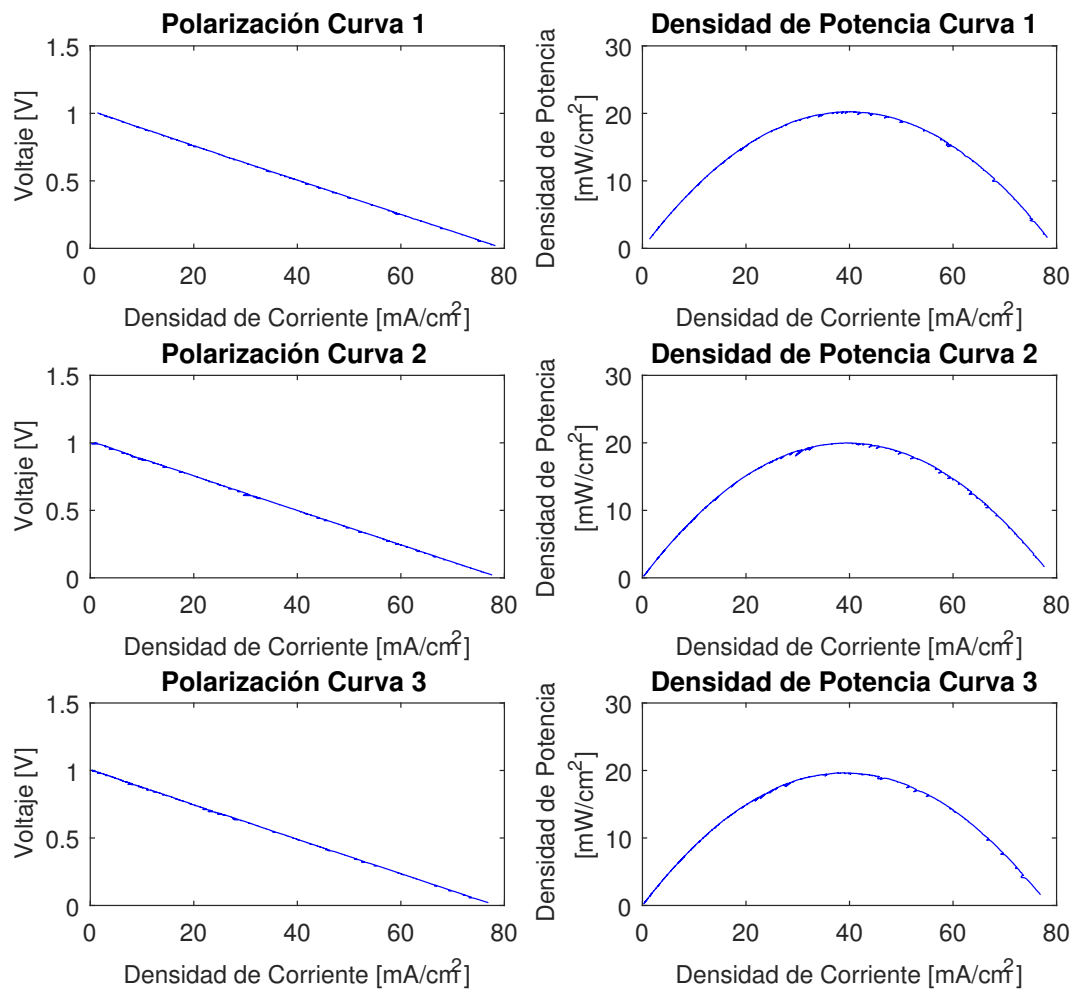
Diseño de	Revisado por	Aprobado por	Unidades	Fecha	Escala
Andrés Mejías	Andrés Mejías	Andrés Mejías	mm	22-01-2019	5:1
Universidad de Chile			Cabezal Superior Desmontable		
Departamento de Ingeniería			Pieza N°4		
Mecánica			Edición		
			B		
			1 / 1		

.5. Plano de Tubos de Alumina



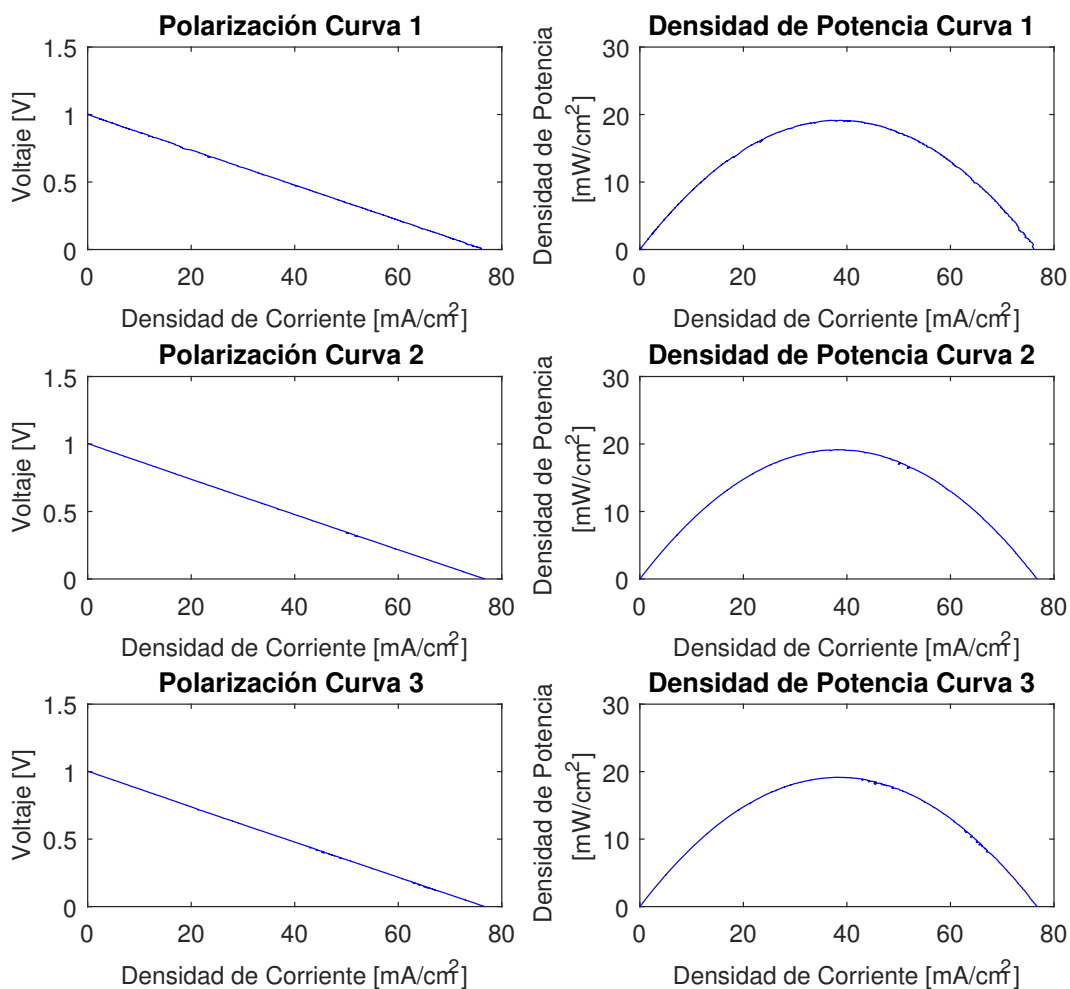
Diseño de Andrés Mejías	Revisado por Andrés Mejías	Aprobado por Andrés Mejías	Unidades mm	Fecha 30-03-2019	Escala 1:1
Universidad de Chile Departamento de Ingeniería Mecánica			Tubos de Alúmina		
Pieza N°5			Edición B	Hoja 1 / 1	

.6. Resultados Mediciones de Polarización a 750[°C]

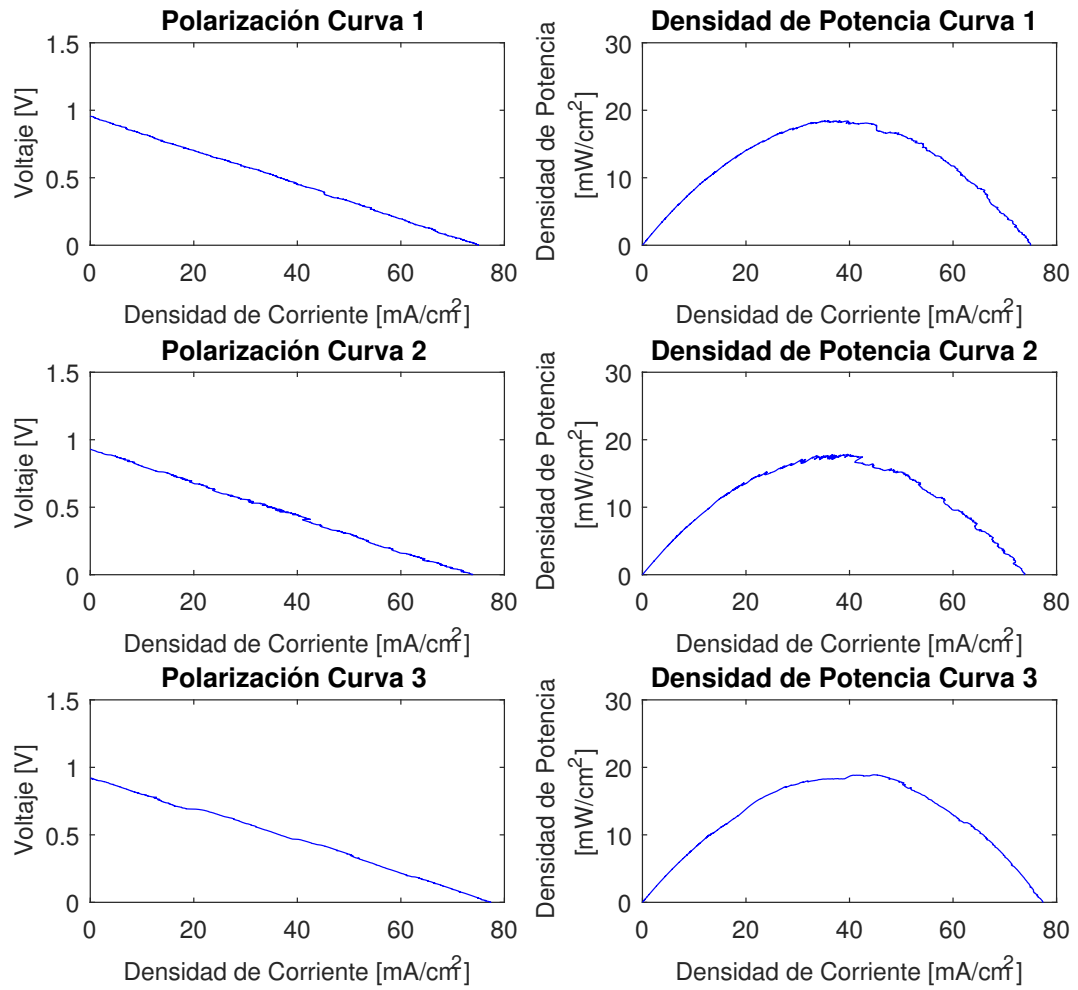


.7. Resultados Mediciones de Polarización a 800[°C]

.7.1. Medición 1



.7.2. Medición 2



.8. Microscopía SEM

.8.1. Celda LSCF

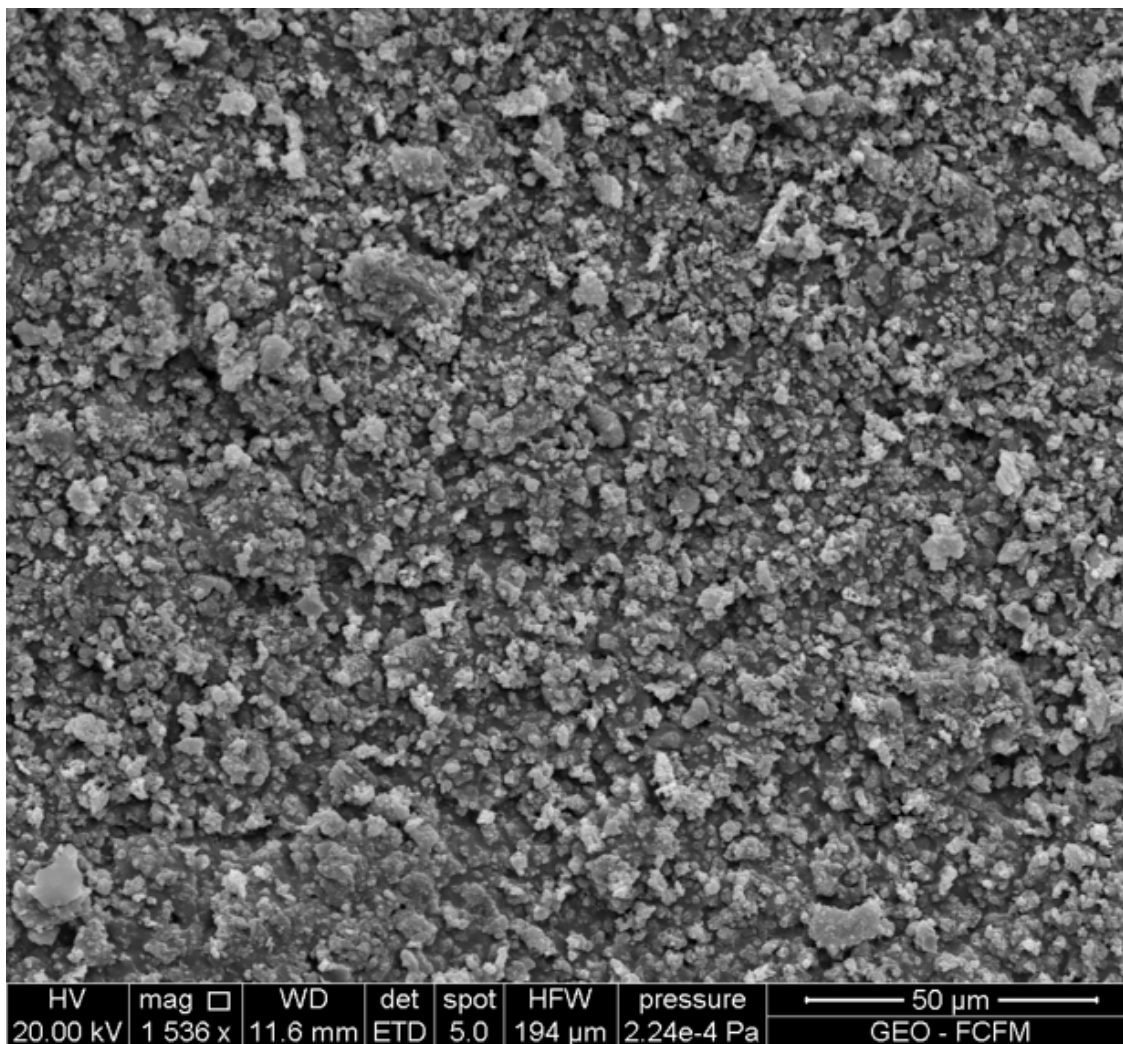


Figura 1: SEM Celda LSCF, Ánodo de NiO-YSZ

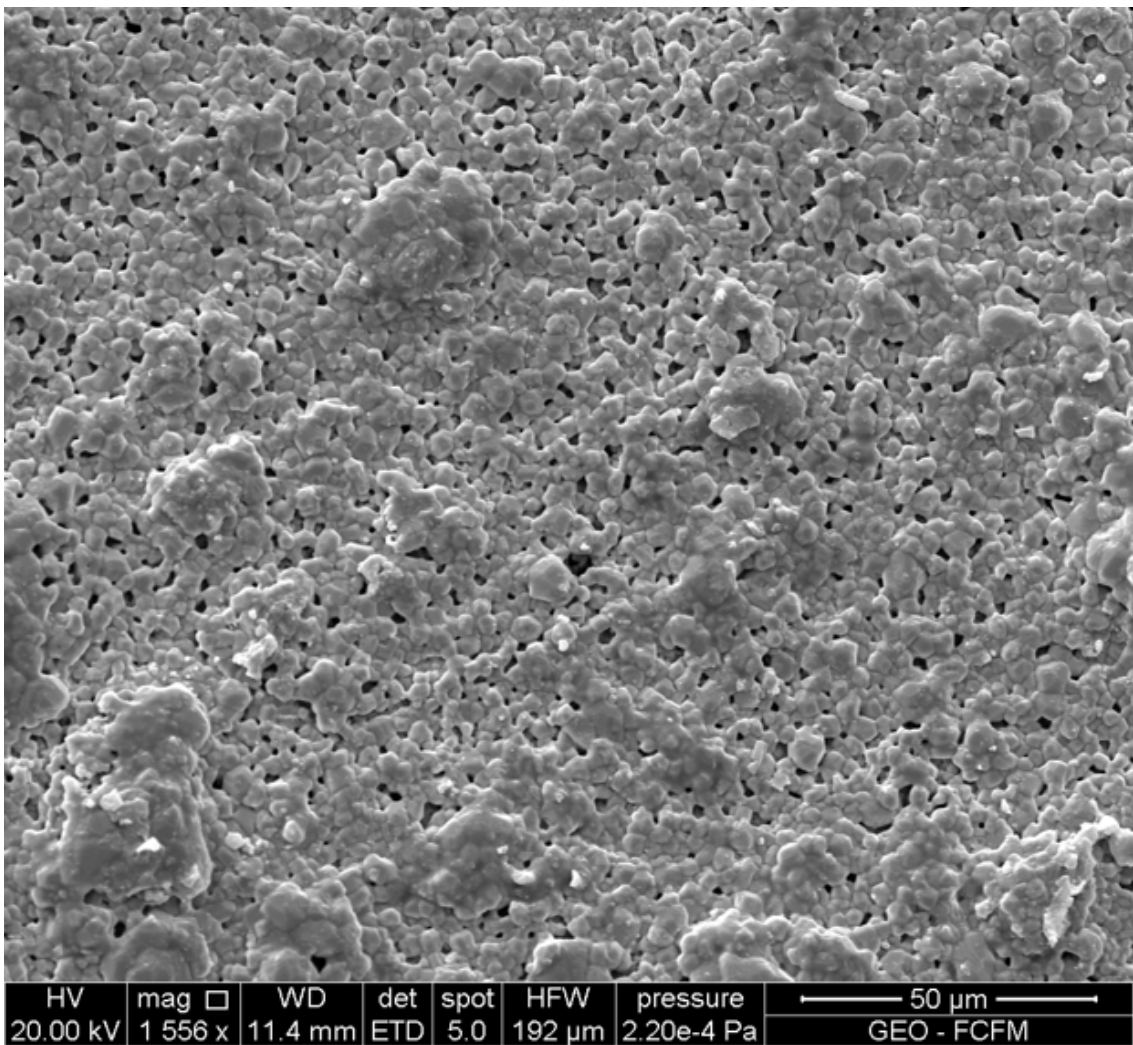


Figura 2: SEM Celda LSCF, Cátodo de LSCF

.8.2. Celda PBSCF

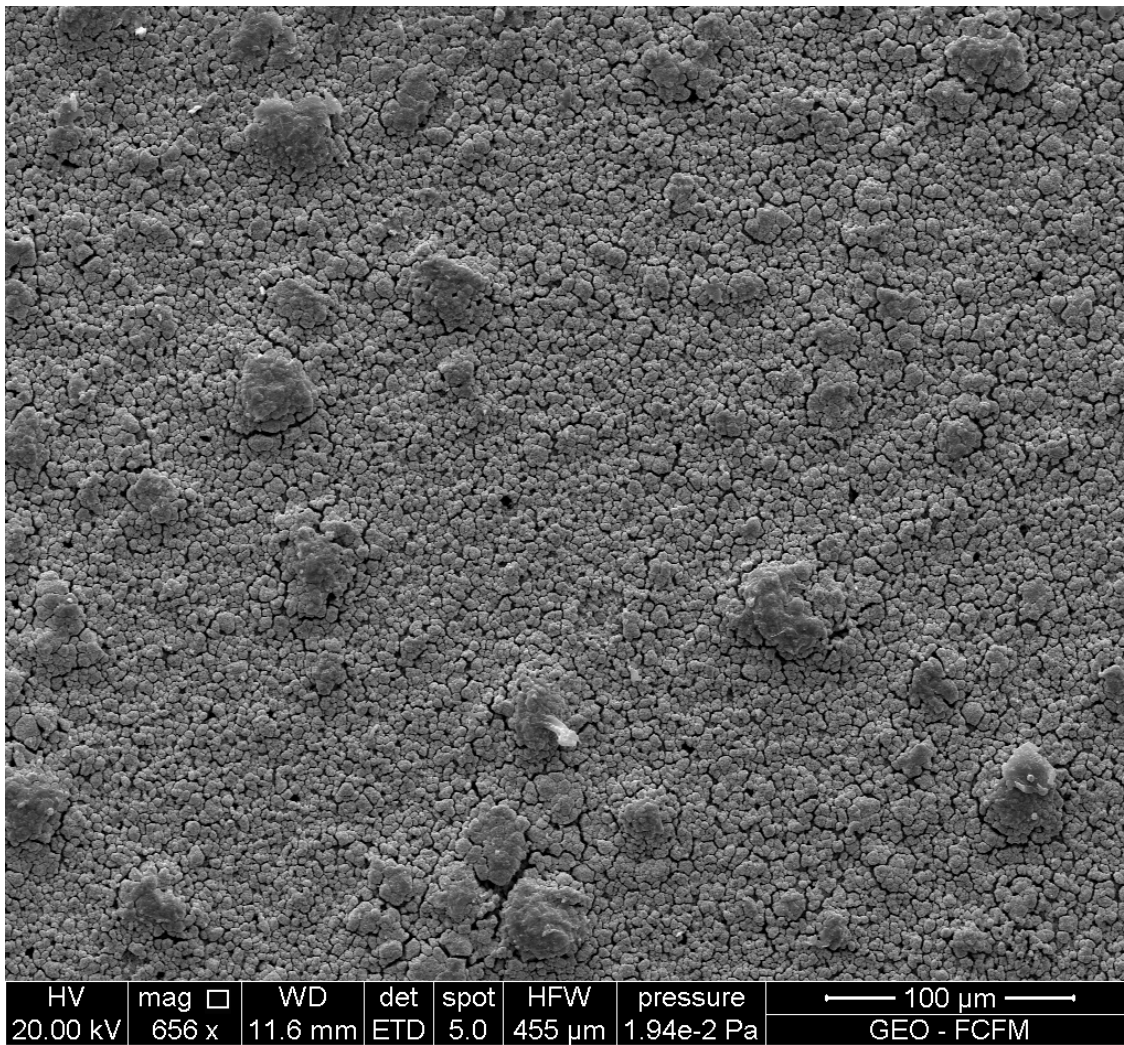


Figura 3: SEM Celda PBSCF, Ánodo NiO-YSZ

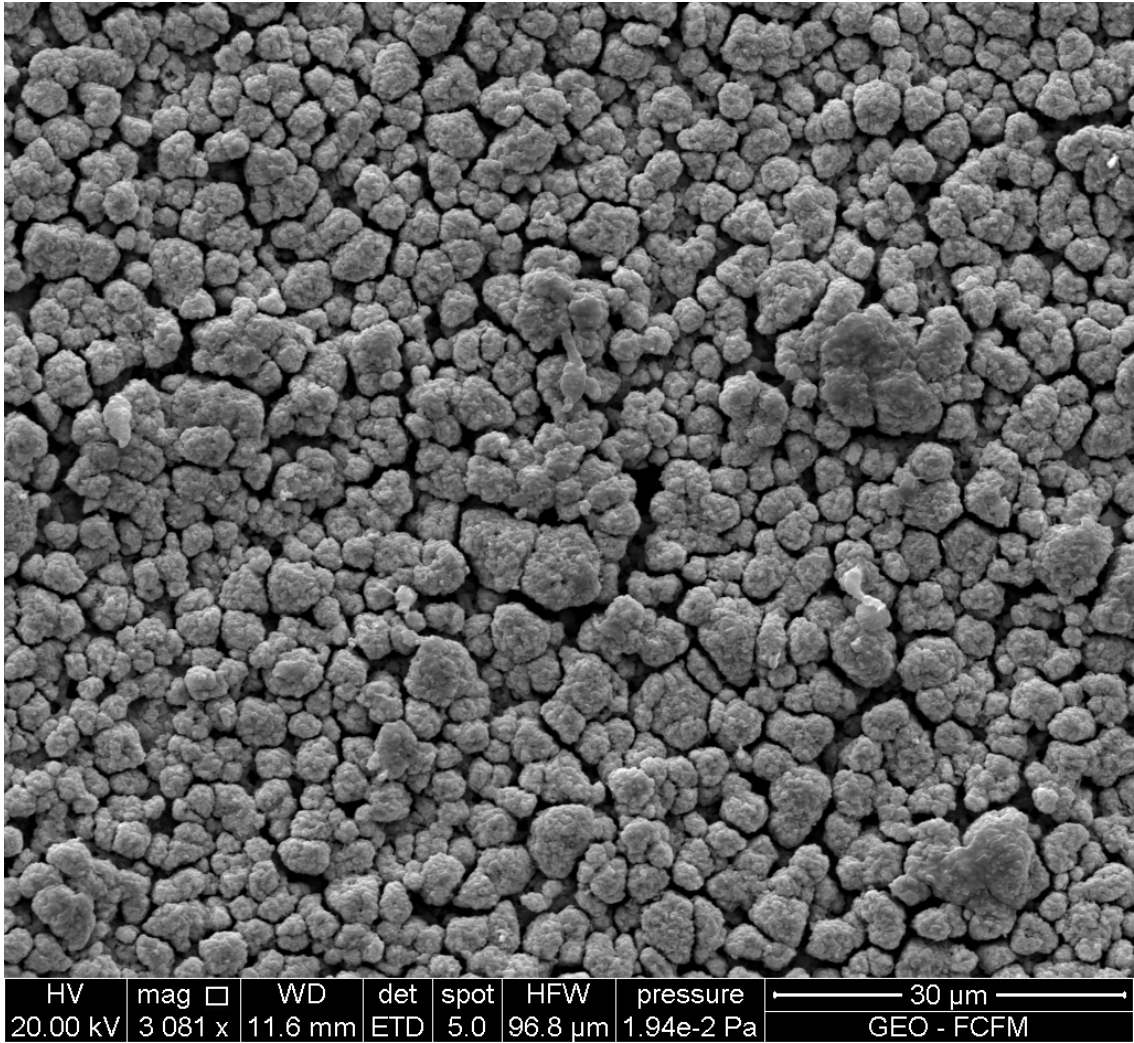


Figura 4: SEM Celda PBSCF, Cátodo PBSCF