RESUMEN

Las pilas de combustible de óxido sólido se han convertido en una prometedora alternativa a los sistemas de producción de electricidad actuales, ya que consiguen eficiencias relativamente altas así como la reducción de la producción de emisiones contaminantes, tóxicas y acústicas. Recientemente se ha desarrollado un nuevo diseño de este tipo de pilas denominado "celdas de combustible cerámicas de una cámara", que permite simplificar el dispositivo y operar con mezclas de hidrocarburos (metano, propano...) y aire, sin necesidad de separar ambos gases, como en las celdas de combustible bicamerales convencionales, gracias al empleo de electrodos selectivos a cada gas. Se han usado materiales novedosos para el electrolito, ceria dopada con gadolinia, $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$ (GDC), y el cátodo, $La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-\delta}$ (LSC), así como un cérmet de Ni/GDC como ánodo que permiten disminuir la temperatura de operación del dispositivo (550-800ºC).

En este trabajo se fabricaron monopilas soportadas mecánicamente sobre el ánodo y el electrolito. En la preparación de los materiales necesarios para la fabricación de las mismas se emplearon métodos de síntesis por vía química (combustión de geles de acrilamida y sol-gel acetil-acetato). Para la conformación del componente soportador de las celdas se usó la técnica del prensado uniaxial y la serigrafía como método de deposición de capas finas del resto de componentes de la pila. Para su caracterización estructural y microestructural se empleó difracción de rayos X y microscopia electrónica de barrido. La caracterización eléctrica de las celdas consistió en medidas potenciostáticas y galvanostáticas, en un reactor de una cámara operando bajo condiciones de trabajo reales, con metano y propano como combustibles. Las presiones parciales de los productos de la reacción, necesarias para el cálculo de eficiencias, se determinaron mediante cromatografía de gases.

Se demostró que las propiedades eléctricas de las pilas (densidad de potencia y voltaje) dependen notablemente de la velocidad de flujo del gas transportador (aire sintético), de la presión parcial de hidrocarburo así como de la temperatura. La mejor alternativa estudiada fue la pila soportada sobre el electrolito operada con metano que obtuvo una potencia de 297 mW/cm^2 a 780ºC, una eficiencia del 19% y un coste de la electricidad generada de 40 cent €/kWh.

Palabras clave: SOFC, pilas de combustible de una cámara, ceria, cobaltita, propano, metano.

ÍNDICE

RESUMEN 1

ÍNDICE 3

1 GLOSARIO 9

2 INTRODUCCIÓN Y PLATEAMIENTO DEL PROYECTO 13

2.1 Antecedentes y motivación 13

2.2 Objetivos 15

3 DESCRIPCIÓN DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE 17

3.1 Definición de pila de combustible 17

3.2 Historia de las pilas de combustible 19

3.3 Tipos de pilas de combustible 20

3.3.1 Pilas de combustible de baja temperatura 21

3.3.2 Pilas de combustible de alta temperatura 22

3.4 Aplicaciones de las pilas de combustibles 23

3.4.1 Aplicaciones estacionarias 23

3.4.2 Aplicaciones móviles 24

3.4.3 Aplicaciones portátiles 26

4 MATERIALES UTILIZADOS EN LA FABRICACIÓN DE SOFCs 27

4.1 Materiales convencionalmente utilizados en las SOFCs 27

4.2 Materiales novedosos utilizados en las SOFCs 31

5 DISEÑO DE LAS SOFCs 35

5.1 Diseño de las monopilas 35

5.2 Diseño de los stacks 38

5.3 SOFCs de una sola cámara **39**

6 SÍNTESIS DE LOS ELECTRODOS Y ELECTROLITO **43**

6.1 Síntesis de los electrodos mediante el método de combustión de geles de acrilamida **43**

6.2 Síntesis del electrolito mediante el método sol-gel de acetil-acetato **44**

7 FABRICACIÓN DE LAS SOFCs **47**

7.1 Fabricación de una SOFC soportada sobre el ánodo **47**

7.1.1 Preparación del ánodo y del electrolito **47**

7.1.2 Preparación del cátodo **52**

7.1.3 Caracterización microestructural de la pila soportada sobre el ánodo **52**

7.2 Fabricación de una SOFC soportada sobre el electrolito **54**

7.2.1 Preparación del electrolito **54**

7.2.2 Preparación del ánodo **56**

7.2.3 Preparación del cátodo **56**

7.2.4 Caracterización microestructural de la pila soportada sobre el electrolito **57**

8 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LAS PILAS FABRICADAS **59**

8.1 Metodología para la caracterización eléctrica de las pilas **59**

8.2 Caracterización eléctrica de una SOFC soportada sobre el ánodo operando con C_3H_8 **61**

8.2.1 Optimización de las condiciones operacionales **61**

8.2.2 Rendimiento de la SOFC soportada sobre el ánodo operando con C_3H_8 **66**

8.2.3 Comparativa entre el OCV experimental y el teórico **68**

8.2.4 Comportamiento térmico de la SOFC operando con C_3H_8 **70**

8.3 Caracterización eléctrica de una SOFC soportada sobre el electrolito operando con C_3H_8 **72**

8.3.1 Optimización de las condiciones operacionales 72

8.3.2 Rendimiento de la SOFC soportada sobre el electrolito operando con C_3H_8 75

8.4 Caracterización eléctrica de una SOFC soportada sobre el electrolito operando con CH_4 76

8.4.1 Optimización de las condiciones operacionales 76

8.4.2 Rendimiento de la SOFC soportada sobre el electrolito operando con CH_4 80

8.5 Caracterización eléctrica de una SOFC soportada sobre el ánodo operando con CH_4 81

8.3.1 Optimización de las condiciones operacionales 81

8.3.2 Rendimiento de la SOFC soportada sobre el ánodo operando con CH_4 83

8.6 Comparativa de las propiedades eléctricas de las SOFCs soportadas sobre el ánodo y el electrolito operando con C_3H_8 y CH_4 86

8.7 Comparativa del rendimiento de las SOFCs preparadas en este trabajo frente a las consultadas en la literatura 87

9 EFICIENCIA ENERGÉTICA DE LAS SOFCs 85

9.1 Eficiencia de la SOFC soportada sobre el ánodo operada con C_3H_8 87

9.2 Eficiencia de la SOFC soportada sobre el electrolito operada con CH_4 89

10 IMPACTO MEDIOAMBIENTAL 95

10.1 Emisiones atmosféricas 95

10.2 Emisiones acústicas 97

10.3 Impacto visual 97

10.4 Reciclaje de las SOFC en el final de su vida útil 98

11 EVALUACIÓN ECONÓMICA 101

11.1 Inversión en capital inmovilizado 101

11.2 Operación y mantenimiento (O&M) **105**

11.3 Coste del combustible **105**

11.4 Precio de la electricidad **105**

11.5 Coste de la electricidad **106**

11.6 Viabilidad económica **108**

12 CONCLUSIONES **113**

13 LÍNEAS DE FUTUROS ESTUDIOS **115**

14 AGRADECIMIENTOS **117**

15 BIBLIOGRAFÍA **119**

ANEXO A. COMBUSTIBLES UTILIZADOS EN LAS SOFCs **A1**

A.1 Obtención de hidrógeno mediante el reformado **A3**

A.2 Reformado externo versus interno **A6**

A.3 Bibliografía **A10**

ANEXO B. TERMODINÁMICA Y ELECTROQUÍMICA DE LAS SOFCs **B1**

B.1 Transformación de energía **B1**

B.2 Reacciones en las pilas de combustible **B2**

B.3 Termodinámica y electroquímica de las pilas **B2**

B.4 Ecuación de Nernst. Voltaje en circuito abierto **B4**

B.5 Rendimiento termodinámico **B6**

B.6 Rendimiento termodinámico de la pila de combustible **B7**

B.7 Rendimiento de tensión **B9**

B.8 Sobrepotenciales y resistencia óhmica **B9**

B.9 Efecto de la temperatura sobre el rendimiento **B14**

B.10 Efecto de la presión sobre el rendimiento **B15**

B.11 Bibliografía **B16**

ANEXO C. PRESUPUESTOS DE LA FABRICACIÓN DE LAS SOFCs DE UNA SOLA CÁMARA **C1**

C.1 Presupuesto de la SOFC soportada sobre el ánodo **C1**

C.2 Presupuesto de la SOFC soportada sobre el electrolito **C2**

ANEXO D. COSTE DE LOS MATERIALES PARA LA FABRICACIÓN DE LAS SOFCs DE UNA SOLA CÁMARA **D1**

D.1 Coste de los materiales de la SOFC soportada sobre el ánodo **D1**

D.2 Coste de los materiales de la SOFC soportada sobre el electrolito **D2**

1 GLOSARIO

Siglas y símbolos empleados:

AA	Acrilamida
AIBN	Azaisobunitrilo
AFC	Pila de Combustible Alcalina (“Alkaline Fuel Cell”)
Ar	Argón
BAA	Bisacrilamida
BSCF	$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$
Ce	Cerio
CeO_2	Ceria
CH_4	Metano
C_3H_6	Etano
C_3H_8	Propano
C_4H_{10}	Butano
Co	Cobalto
CO	Monóxido de Carbono
CO_2	Dióxido de Carbono
DMFC	Pila de Combustible de Metanol Directo (“Direct Methanol Fuel Cell”)
Gd_2O_3	Gadolinia
GDC	$Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ (“Gadolinia doped Ceria”)
GN	Gas Natural
H_2	Hidrógeno
H_2O	Agua
He	Helio
I+D	Investigación y Desarrollo.
LSGM	$(La;Sr)(Ga;Mg)O_3$
LSM	$La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$
LSC	$La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-\delta}$
LSCF	$La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$

MCFC	Pila de Combustible de Carbonatos Fundidos (“Molten Carbonate Fuel Cell”)
Ni	Níquel
Ni-GDC	Cérmet de níquel y GDC
O_2	Oxígeno
O^{2-}	Anión óxido
O&M	Operación y Mantenimiento.
PAFC	Pila de Combustible de Ácido Fosfórico (“Phosphoric Acid Fuel Cell”)
PCI	Poder Calorífico Inferior (kJ/g)
PCS	Poder Calorífico Superior (kJ/g)
PEFC/PEM	Pila de Combustible de Membrana Polimérica (“Polymer Electrolyte Fuel Cell”)
SC	Una cámara (Single-Chamber)
SC-SOFC	Pila de Combustible de Óxido Sólido de una sola cámara
SDC	$Sm_{0,2}Ce_{0,8}O_{1.9}$ (“Samaria doped Ceria”)
SSC	$Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-\delta}$
SOFC	Pila de Combustible de Óxido Sólido (“Solid Oxide Fuell Cell”)
YSZ	Circonia Estabilizada con Itria (“Yttrium Stabilized Zirconia”)

Símbolos y unidades empleados:

A	Afinidad
A	Amperio
A h	Amperio - hora
A s	Amperio - segundo
e^-	Electrón
E	Fuerza electromotriz (f.e.m.)
F	1 Faraday = 96487 C/equivalente-gramo, 96487 A s/mol = 26,802 Ah/mol = 23045 cal/Vmol
G	Flujo de gas (mol/h)
ΔG	Entalpía libre de reacción

h	Hora
H	Entalpía
HHV	Valor del calor más alto cedido en una reacción (J/mol) (”higher heating value”)
Δ H	Entalpía de reacción
i	Densidad de corriente
I	Intensidad de corriente
J	Julio: unidad de energía, trabajo y cantidad de calor, 1 J = 1 Nm = 1 Ws = 1 kgm^2/s^2 = 4,18 cal
kWh	Energía generada por un kilowatio de potencia en una hora, 1 kWh = $3{,}6 \cdot 10^6$ J
LHV	Valor del calor más bajo cedido en una reacción (J/mol) (“lower heating value”)
mol	Peso molecular expresado en gramos (g) (mol: unidad SI para la cantidad de materia)
n	Número de equivalente (de electrones)
$\eta_{(Carnot)}$	Rendimiento del ciclo de Carnot
η_{term}	Rendimiento termodinámico
Q	Calor generado por la pila (J)
R	Constante universal de los gases perfectos, R = 8,314 $Jmol^{-1}K^{-1}$
s	Segundo
S	Entropía
ΔS	Entropía de reacción
T	Temperatura absoluta (temperatura Kelvin) 0°C = 273,16 °K
U_t	Tensión calculada teóricamente
U_o	Tensión en vacío o reposo
U_a	Tensión de servicio
η	Sobretensión o polarización

2 INTRODUCCIÓN Y PLANTEAMIENTO DEL PROYECTO

La pila de combustible es un dispositivo que permite transformar directamente la energía química resultante de una reacción de oxidación de un combustible en energía eléctrica sin tener que convertirla previamente en energía térmica. Por este motivo este tipo de dispositivo de generación de energía presenta grandes ventajas respecto a los comúnmente usados en nuestra sociedad, como son: baja contaminación, alto rendimiento energético y la utilización de fuentes alternativas al petróleo como el hidrógeno, hidrocarburos (gas natural) o biocombustibles (etanol).

2.1 ANTECEDENTES Y MOTIVACIÓN

Actualmente existe una gran controversia sobre qué tipo de pilas son las mejores para ser utilizadas. Entre la diversa variedad de tipos de pilas posibles, las basadas en electrolitos polimétricos PEFCs (Polymer Electrolyte Fuel Cells) exhiben altas densidades de potencia a bajas temperaturas (80-100ºC), pero que requieren hidrógeno como combustible, el cual exige condiciones muy estrictas de almacenamiento y manejo, además del uso de catalizadores de elevado coste.

Por otro lado, están las pilas de óxido sólido SOFCs (Solid Oxide Fuel Cells) que pueden suministrar también altas densidades de potencia aunque deben trabajar a intermedia o alta temperatura. Las pilas de combustible de óxido sólido que se han ido desarrollando en la industria durante estos últimos años, están basadas en YSZ (Yttrium Stabilized Zirconia) como electrolito. Sin embargo, dichas pilas presentan la dificultad de trabajar a altas temperaturas (950ºC-1000ºC) para conseguir densidades de potencia aceptables. A pesar de que se ha logrado optimizar el acoplamiento de los diversos componentes de la pila hasta conseguir su buen funcionamiento a alta temperatura por periodos de tiempo superiores a las 10000 horas, el hecho de tener que mantener una temperatura tan elevada las hace inviables para una utilización generalizada, ya que la tecnología utilizada las encarece de manera extraordinaria.

Durante estos últimos años se han desarrollado las SOFCs basadas en los nuevos electrolitos de ceria dopados con tierras raras, ánodos basados en cérmets de Ni y cátodos de óxidos de estructura perovskita **[1,2]**. Estas pilas de combustible, que operan con hidrógeno e hidrocarburos, alcanzan también altas densidades de potencia a temperaturas sustancialmente más bajas que las que utilizan YSZ como electrolito.

Recientemente, se ha desarrollado un nuevo prototipo de pilas basadas en los electrolitos de ceria que pueden suministrar potencia trabajando en un reactor de una sola cámara de gases donde el ánodo y el cátodo están expuestos a la misma mezcla compuesta de aire e hidrocarburos **[3-10]**. A diferencia de las pilas de combustible tradicionales de dos cámaras, dónde los compartimentos anódico y catódico se encuentran separados, en este tipo de pilas de combustible de una cámara, el ánodo y el cátodo están expuestos a la misma mezcla de combustible y aire. Su fabricación es más simple que en las convencionales porque no hay necesidad de separar el combustible y el aire. Además, como en las pilas de dos cámaras, este tipo de celdas pueden realizar in situ el reformado de los hidrocarburos (reformado interno) debido a la coincidencia de temperaturas entre el reformado y la conductividad iónica óptima del electrolito. Para las pilas estudiadas, basadas en una sola cámara, se han propuesto pilas de combustible soportadas en el electrolito y soportadas en el ánodo.

Sin embargo, existe la dificultad de encontrar cátodos estables en estas condiciones reductoras. Hibino *et al* **[11]** han publicado un alto valor relativo de densidad de potencia a 500ºC para una pila de combustible soportada en el electrolito utilizando $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ mezclado con $Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$ (SSC + SDC) como cátodo y con etano como combustible. Sin embargo, encontraron que este cátodo era incompatible con propano para temperaturas superiores a 450ºC. Es interesante recalcar que debido al calor desprendido durante la oxidación exotérmica en el ánodo, la temperatura real de la pila es más alta que la del horno, dependiendo de las condiciones experimentales **[10].** Así pues, este autocalentamiento de las pilas de combustible de una sola cámara puede hacer que una misma celda alcance valores de densidad de potencia más altos que en un reactor de dos cámaras.

Por otra parte, Shao *et al* presentan un nuevo cátodo de composición: $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) que funciona bien con propano en una pila de combustible de una sola cámara

soportada en el ánodo y basada en electrolitos de SDC. Además, confirman que el $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ no es estable en las mismas condiciones experimentales **[12].**

Algunos autores han publicado que la ceria dopada con gadolinia (GDC) posee el valor más alto de conductividad iónica **[13],** lo cual ha sido confirmado por simulaciones teóricas basadas en una combinación de interacciones de Coulomb y relajaciones de la celda elemental **[14]**. Esta interacción depende del tamaño del catión trivalente y las simulaciones sugieren que el radio catiónico trivalente en la ceria aproximadamente corresponde al Gd^{3+}. Sin embargo, otros autores han publicado valores más altos de conductividad iónica para el SDC **[15,16]**. Algunas de las diferencias entre los resultados presentados por los diferentes autores pueden ser debidas a la preparación de los polvos y a los efectos correspondientes a la resistencia eléctrica del límite de grano **[17,18].** En este trabajo presentamos los resultados obtenidos con el GDC aunque hemos encontrado resultados similares para el SDC.

2.2 OBJETIVOS

Este proyecto tiene como objetivo principal desarrollar una pila de combustible con electrolito nanoestructurado de ceria dopada con gadolinia (GDC) que pueda conseguir unas prestaciones similares, a temperaturas de trabajo más bajas (550-750ºC), que las de circonia estabilizada con itria (YSZ).

Es un propósito de este trabajo la optimización de la fabricación de las pilas de combustible usando técnicas de conformación sencillas, rápidas, baratas, escalables... tal como el prensado uniaxial y la serigrafía. La caracterización microestructural mediante el microscopio electrónico de barrido permitirá evaluar el estado de la microestructura e intercaras de los diferentes componentes de la pila.

Otro objetivo es la caracterización eléctrica de las pilas preparadas en un reactor de una sola cámara optimizando y analizando las condiciones de funcionamiento (velocidad de flujo de los gases, temperatura...), el rendimiento y la eficiencia.

Finalmente, el último objetivo es el estudio del impacto ambiental así como la evaluación económica para valorar la sostenibilidad medioambiental y viabilidad económica de las diversas pilas propuestas para una hipotética aplicación futura.

3 DESCRIPCIÓN DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

3.1 DEFINICIÓN DE PILA DE COMBUSTIBLE

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que permiten la conversión de la energía de una reacción química en energía eléctrica. En general, las celdas constan básicamente, tal como se muestra en la **Figura 3.1**, de un ánodo en el que el combustible es oxidado, un cátodo en el que el oxígeno es reducido y un electrolito. El electrolito puede ser sólido o líquido y separa los electrodos, los aísla eléctricamente y forma un puente iónico entre ellos.

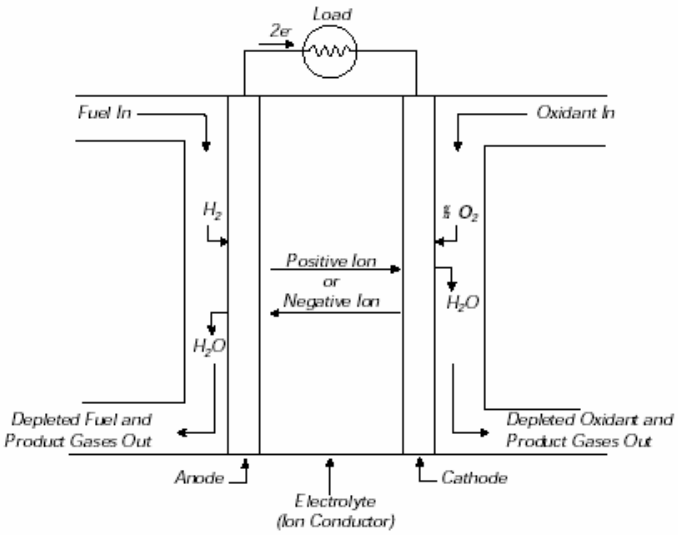


Figura 3.1 Esquema de una pila de combustible.

El proceso químico básico en el que se fundamenta el funcionamiento de las celdas de combustible, en el caso más sencillo, es la reacción que aprovecha la formación de agua a partir de H_2 y oxígeno (O_2) (ver **Figura 3.2)**. Las moléculas de oxígeno contenidas en el aire, que es el oxidante que normalmente se usa, se reducen en el cátodo de la celda transformándose en iones O^{2-}, los cuales migran hacia el otro lado de la celda, el ánodo, a través del electrolito. En la intercara ánodo-electrolito, los iones O^{2-} reaccionan con el combustible (H_2 o hidrocarburos (CH_4, C_2H_6, C_3H_8...)) para formar agua y/o CO_2 liberándose un cierto número de electrones. Estos electrones migran a través del circuito externo que conecta el ánodo y el cátodo combinándose de nuevo en este último, con otras

moléculas de oxígeno y generando más iones O^{2-}. El proceso puede continuar mientras se alimente la celda con un combustible y un oxidante.

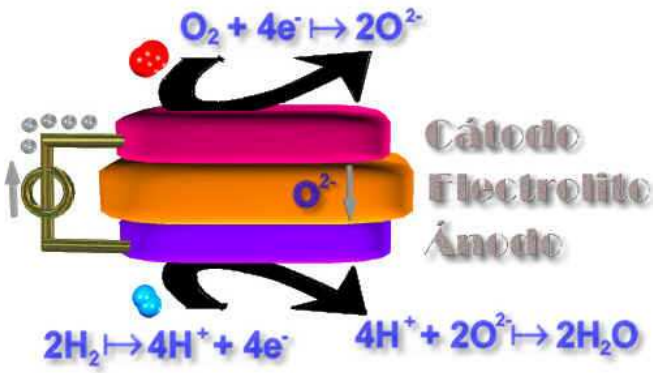


Figura 3.2 Esquema de los procesos electroquímicos que tienen lugar en el funcionamiento de una pila de combustible de óxido sólido.

Existen celdas de combustible en las que los iones que migran son protones en lugar de iones O^{2-}. En este caso el hidrógeno es ionizado en el ánodo para producir electrones y protones (H^+). Ambos migran hacia el cátodo, los electrones a través del circuito externo, mientras los protones lo hacen a través del electrolito. La reacción química (protones, electrones y oxígeno del aire para producir agua) se produce, en este caso, en el cátodo y no en el ánodo.

El proceso que tiene lugar en las pilas de combustible es diferente de la combustión tradicional de hidrógeno y oxígeno, ya que en lugar de que toda la energía libre sea liberada en forma de calor, como ocurre en ese caso, parte de la energía se libera directamente como electricidad. A diferencia de lo que sucede en las baterías tradicionales, los electrodos no se consumen en la reacción sino que actúan meramente como superficies que permiten la transferencia de carga.

Una celda de combustible produce una diferencia de potencial, aproximadamente, de un voltio en circuito abierto, por lo que para producir tensiones más elevadas, se recurre a la disposición en serie de celdas formando un "stack" o apilamiento. A este apilamiento de celdas debidamente implementado en una estructura que permita disipar el calor, posibilite la circulación necesaria de los gases, y ofrezca los terminales positivo y negativo para la utilización de la energía eléctrica producida, se le denomina pila de combustible.

3.2 HISTORIA DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLE

El principio básico de funcionamiento de estas celdas no es nuevo. Fue formulado en 1839 por un juez y científico galés (Reino Unido), Sir William Grove, mientras trabajaba en la electrólisis del agua.

A finales del siglo XIX, el físicoquímico alemán Walther H. Nernst investigó la conductividad de los sólidos a alta temperatura para poder ser utilizados en las lámparas incandescentes, de reciente aparición. Descubrió que las sales fundidas se comportaban de forma contraria a los metales, aumentando considerablemente su conductividad a altas temperaturas. En 1900, Nernst y Wild, prepararon electrolitos con óxidos de zirconio, torio e itrio que eran capaces de emitir luz blanca casi pura. En ese mismo año, Nernst presentó el primer diseño práctico de una celda de combustible.

Unos años más tarde, en 1937, Baur y Preis desarrollaron una pila de combustible de óxido sólido para compararla con otra de electrolito fundido, utilizando un compuesto sólido desarrollado por Nernst unos años antes. Sin embargo, no fue hasta 1962 cuando Weissbart y Rucka investigadores de la Westinghouse Electric Corporation, donde construyeron una pila de combustible con un electrolito compuesto por un 85% de ZrO_2 y un 15% de CaO combinado con electrodos de platino. El cátodo se alimentaba con oxígeno puro a presión ambiental y el ánodo se alimentaba con hidrógeno o metano.

Hasta principios de la década pasada las pilas de combustible constituían una curiosidad de laboratorio y su uso estaba reducido a aplicaciones muy específicas, como los programas de la NASA “Apollo” y “Gemini” y el de transbordadores espaciales. Gracias a los avances logrados recientemente en ciencia e ingeniería de materiales el panorama ha cambiado espectacularmente y se pronostica que las pilas de combustible se convertirán en un futuro próximo en la fuente de energía de mayor uso para aplicaciones tanto en vehículos eléctricos como en sistemas estáticos de generación de electricidad **[19].**

3.3 TIPOS DE PILAS DE COMBUSTIBLE

Existen distintos tipos de celdas de combustible, de acuerdo con el electrolito empleado y la temperatura de operación (ver **Tabla 3.1**). Tal como se muestra en dicha tabla, las celdas de membrana de intercambio protónico (Proton Exchange Membrane Fuel Cells, PEMFCs) y las de metanol directo (Direct Methanol Fuel Cells, DMFCs) operan a temperaturas bajas (50-100°C) y emplean electrolitos poliméricos que conducen H^+. Sin embargo, también existen pilas de baja temperatura que transportan iones OH^- (Alkaline Fuel Cells, AFCs) a través de electrolitos formados de una solución acuosa de hidróxido de potasio contenida en una matriz de amianto. En las celdas de ácido fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cell, PAFCs) el electrolito conduce los H^+ mediante una solución de ácido fosfórico contenida en una matriz de SiC y teflón.

Tabla 3.1 Clasificación de las celdas de combustible. PEMFC: celdas de membrana de intercambio protónico; DMFC: celdas de metanol directo; AFC: celdas alcalinas; PAFC: celdas de ácido fosfórico; MCFC: celdas de carbonato fundido; SOFC: celdas de óxido sólido.

Celda	Temperatura	Ión móvil	Operación
PEMFC	60-100 ºC	H^+	Reformado externo a H_2 (CO < 10 ppm)
DMFC	50-100 ºC	H^+	Operan con metanol puro
AFC	70-120 ºC	OH^-	Operan con H_2 y O_2 puros
PAFC	190-200 ºC	H^+	Reformado externo a H_2 (CO < 0,5 %)
MCFC	600-700 ºC	$(CO_3)^{2-}$	Pueden operar con hidrocarburos
SOFC	500-1000 ºC	O^{2-}	Pueden operar con hidrocarburos

Las celdas de combustible de óxido sólido (Solid Oxide Fuel Cells, SOFCs), en cambio, normalmente emplean electrolitos cerámicos basados en ZrO_2 que transportan el anión O^{2-} a muy alta temperatura (800-1000°C). Existen también celdas basadas en electrolitos de

carbonato fundido (Molten Carbonate Fuel Cell, MCFCs), que conducen iones carbonato (CO_3^{2-}) y operan a aproximadamente 650°C.

En general, es importante tener en cuenta que las celdas de menor temperatura de operación tienen menor eficiencia y el procesamiento del combustible es más complejo; mientras las SOFCs pueden operar con H_2, CH_4, CO,..., las PAFCs, PEMFCs... requieren H_2 de alta pureza para evitar el envenenamiento de los catalizadores necesarios para lograr velocidades de reacción notables **[19]**.

3.3.1 PILAS DE COMBUSTIBLE DE BAJA TEMPERATURA

Se consideran pilas de combustible de baja temperatura aquellas que operan en un rango de temperaturas de 80 a 300ºC.:

Las PAFCs usan ácido fosfórico líquido como electrolito y son quizá las de tecnología más madura desde el punto de vista de su desarrollo y comercialización. De hecho, existen unidades de 200 kW a 11 MW funcionando en Europa, en Estados Unidos y en Japón. Operan a bajas temperaturas, entre 190°C (necesarios para poder separar el agua producida en la reacción química ya que a temperaturas inferiores ésta se disolverá en el electrolito) y 210°C (temperatura de descomposición del ácido fosfórico), aunque su eficiencia eléctrica, alrededor del 41%, es menor que las de las otras celdas de combustible.

Las PEMFCs operan generalmente a 80°C con eficiencias de entre el 30 y el 50%, pero requieren de catalizador, generalmente platino, para promover la reacción química, lo que encarece el precio de la energía producida. Otro problema es que solamente pueden usar hidrógeno como combustible y que pequeñas cantidades de CO pueden envenenar el catalizador.

Otro tipo de pilas de combustible de baja temperatura (50-100ºC) y que operan directamente con metanol sin transformación previa de este combustible en hidrógeno son las denominadas DMFCs (direct methanol fuel cells). Aunque inicialmente no se consideraron

viables por presentar eficiencias del orden del 25%, recientes progresos en el área han permitido elevar ese porcentaje hasta el 40%. Existen ciertos problemas técnicos que superar, como la baja actividad electroquímica del metanol comparada con la del hidrógeno lo que proporciona bajos voltajes de salida. Adicionalmente, es frecuente el envenenamiento del catalizador por lo que es necesario utilizar un combustible muy puro. Sin embargo, son muy utilizados en dispositivos portátiles por la facilidad de recarga.

Finalmente las AFCs (alkaline fuel cells) no pueden operar en presencia de dióxido de carbono ni en el combustible ni en el oxidante, de manera que incluso una pequeña cantidad de CO_2 presente en el aire crea problemas en su funcionamiento. Operan con hidrógeno y oxígeno puros, lo que evidentemente resulta ser una desventaja en relación con los otros tipos de celdas de combustible. Sin embargo, estas celdas son las que se usan en el programa de transbordadores espaciales de la NASA (Space Shuttle) debido a su alta densidad de potencia y reducido peso y dimensiones. Además proporcionan no sólo energía sino el agua potable para los astronautas.

3.3.2 PILAS DE COMBUSTIBLE DE ALTA TEMPERATURA

Las pilas de combustible de alta temperatura habitualmente operan a temperaturas superiores a los 600ºC:

Las MCFCs fueron ideadas a principios de la década de los sesenta y derivan de algunos trabajos que se hicieron en esta época para tratar de crear celdas de combustible que operaran directamente con carbón. Sin embargo, aunque hoy día se considera poco probable poder construir un sistema de este tipo, sí es factible poder contar con celdas de combustible que operen con gas natural o gases derivados de la combustión del carbón. Operan a más alta temperatura (650°C) que las PAFCs y utilizan $LiKCO_3$ fundido como electrolito. Ofrecen mayor eficiencia que las anteriores, alrededor del 60%, aunque debido a la naturaleza del electrolito presentan serios problemas de corrosión por lo que no son consideradas como una apuesta viable a futuro.

Finalmente las SOFCs a priori ofrecen la estabilidad y confiabilidad inherentes a un sistema en el que todos sus componentes son cerámicos, lo cual reduce los problemas de corrosión y elimina los asociados a la gestión de los electrolitos líquidos. La alta resistividad del electrolito obliga a que éstas operen a temperaturas relativamente elevadas, entre 800 y 1000°C, lo que permite mayor flexibilidad a la hora de seleccionar los combustibles eliminando la necesidad de usar catalizadores. Sin embargo, las altas temperaturas originan problemas serios en los materiales que conforman estas celdas. Por ello es necesaria una óptima selección de materiales para los diversos componentes de estas celdas, de manera que éstos sean estables y compatibles químicamente, con relativa elevada resistencia a los choques térmicos... Alcanzan eficiencias de alrededor del 60% pudiendo llegar hasta el 75% si se usa el calor secundario generado en la reacción para cogenerar electricidad.

3.4 APLICACIONES DE LAS PILAS DE COMBUSTIBLES

Las principales aplicaciones de las pilas de combustible son tres: estacionarias, móviles y portátiles.

3.4.1 APLICACIONES ESTACIONARIAS

Estas aplicaciones se realizan en sistemas y plantas de producción de energía eléctrica con un gran intervalo de potencia (del orden de vatios a megavatios). Las pilas que operan a baja temperatura tienen la ventaja de un menor tiempo de puesta en marcha y las que operan a alta tienen la ventaja de la posibilidad de cogeneración (obtención simultánea de energía eléctrica y térmica).

Las pilas de menor potencia (inferior a 1 kW) son útiles para suministrar potencia a equipos que trabajan en estacionario en lugares aislados, núcleos rurales o montañosos en los cuales no es rentable hacer llegar el tendido eléctrico. Las elevadas densidades de potencia de las pilas de combustible permiten unos tiempos de operación superiores a las baterías convencionales. Además, dado el carácter modular de las pilas y a que se pueden alimentar

en continuo, se pueden satisfacer variaciones en la demanda de potencia. En este caso se suelen utilizar pilas del tipo PEM, SOFC y PAFC.

Para potencias medias (1-100 kW) se utilizan pilas en edificios y residencias en núcleos urbanos y rurales. En la mayoría de los casos se utilizan con cogeneración para obtener al mismo tiempo agua caliente y/o calefacción. En estas aplicaciones las pilas más utilizadas son las PEMFC usando como combustible el H_2 obtenido a partir del reformado externo de gas natural y/o propano, proceso que generalmente tiene lugar en un módulo auxiliar externo de la pila.

Finalmente, las plantas de producción de energía eléctrica de mayor potencia (100 kW-100 MW) utilizan generalmente gas natural como combustible y mayoritariamente se utilizan pilas del tipo SOFC y MCFC. Frente a las centrales convencionales, las basadas en pilas tienen la ventaja de que su eficiencia no depende del tamaño con lo cual se pueden construir plantas de producción más compactas y con menores costes de producción que las convencionales. Las plantas de potencias inferiores a 1 MW pueden utilizar cogeneración, se pueden utilizar con cualquiera de los seis tipos de pilas mencionados anteriormente y se suelen ubicar en la propia instalación de consumo. Las instalaciones de mayor potencia se utilizan para generación distribuida o para fábricas y se ubican próximas a los usuarios finales.

3.4.2 APLICACIONES MÓVILES

Estas aplicaciones se realizan en motores de vehículos para el transporte terrestre, propulsión de barcos y submarinos, así como naves espaciales. El desarrollo de estas aplicaciones surge como consecuencia de la necesidad creciente de disponer de vehículos más eficientes en el uso de la energía y más limpios en sus emisiones. En el caso de las pilas, utilizando hidrógeno como combustible, las emisiones en el punto de aplicación son nulas y las eficiencias de las pilas actuales bastante elevadas. Cuando se utilizan otros combustibles, es necesario añadir al vehículo un sistema de transformación del combustible utilizado en hidrógeno. En este caso, sí se emiten gases contaminantes tales como monóxido

de carbono, así como gases de efecto invernadero, pero en menores cantidades que con los motores de combustión interna. Así pues, los vehículos de pilas tienen las ventajas de los motores eléctricos y además son más silenciosos, ya que no tienen partes móviles, y con menores costes de mantenimiento.

Para esta aplicación el tamaño y peso de la pila es un factor crítico así como conseguir tiempos de respuesta rápidos y tiempos de puesta en marcha reducidos. El tipo de pila más utilizado en esta aplicación es de PEMFC. Las pilas AFC también se han propuesto como alternativas en vehículos híbridos. Actualmente se está contemplando la utilización de metanol, etanol y gas natural como combustibles primarios pero sin embargo a largo plazo parece más probable la utilización directa de hidrógeno obtenido a partir de fuentes de energía renovables. No obstante, a día de hoy se requiere todavía un esfuerzo importante en desarrollar métodos de obtención de hidrógeno barato y sistemas de almacenamiento y distribución del mismo. La potencia mínima de una pila para un automóvil es de unos 60 kW y los desarrollos realizados hasta el momento se han dirigido hacia reducir el tamaño y peso de las pilas utilizadas, aumentar la potencia y desarrollar sistemas de almacenamiento y procesado del combustible.

En el caso del transporte público, las pilas de combustible han tenido mayor aceptación y se han desarrollado en mayor extensión. Así por ejemplo, la empresa Ballard, líder en el sector de pilas de combustibles, ya presentó un primer prototipo de autobús en 1993 propulsado por una pila PEM utilizando hidrógeno como combustible. En la actualidad, en Barcelona y en varias ciudades europeas, así como en Canadá, EEUU y algún que otro país asiático, hay varios autobuses que utilizan una pila PEM que se alimenta directamente con hidrógeno comprimido, que se obtiene por reformado de gas natural en una instalación de producción de hidrógeno.

Hay también aplicaciones de menor potencia (<10 kW) para motocicletas, carretillas elevadoras, vehículos pequeños de desplazamiento en zonas de recreo y barcos de recreo. Los combustibles utilizados son metanol, propano y algún hidrocarburo líquido derivado del Gas Natural.

3.5.3 APLICACIONES PORTÁTILES

Estas aplicaciones se utilizan para fuentes de alimentación en equipos de pequeño tamaño tales como ordenadores portátiles, teléfonos móviles y otros aparatos electrónicos portátiles cuyo número y variedad crecen continuamente. Todos estos equipos se caracterizan porque requieren fuentes de alimentación de baja potencia por lo que tradicionalmente se vienen utilizando baterías convencionales, recargables o de un solo uso.

Recientemente se han comenzado a desarrollar pilas de combustible para estas aplicaciones ya que éstas tienen una mayor vida útil, se alimentan en continuo y tienen un menor impacto contaminante. Un punto muy importante en este tipo de aplicaciones son las dimensiones del dispositivo, ya que deben estar en consonancia con las del equipo (MP3, PDA, ordenador portátil...) que deben alimentar. El avance que ha experimentado el campo de la nanotecnología en los últimos años hace posible la reducción del tamaño de las pilas hasta el desarrollo de las llamadas micropilas, que pueden ubicarse en espacios muy reducidos (inferiores a 1 mm). Además, tienen que operar con buenas eficiencias a temperaturas y presiones bajas. Por razones de seguridad y almacenamiento, en este caso no se recomienda el uso del hidrógeno como combustible primario. Los sistemas más desarrollados actualmente se basan en pilas de metanol directo (DMFC) de baja potencia y con catalizadores que permiten trabajar a temperatura ambiente.

4 MATERIALES UTILIZADOS EN LA FABRICACIÓN DE SOFCs

4.1 MATERIALES CONVENCIONALMENTE UTILIZADOS EN LAS SOFCs

Las SOFCs emplean usualmente electrolitos sólidos de circonia (dióxido de circonio, ZrO_2) estabilizada en fase cúbica con óxido de itrio (YSZ, "Yttria Stabilized Zirconia"), con una composición de ZrO_2 y 8-10% molar de Y_2O_3, ya que tienen una alta conductividad iónica a temperaturas de 800-1000°C y una excelente estabilidad química **[20].**

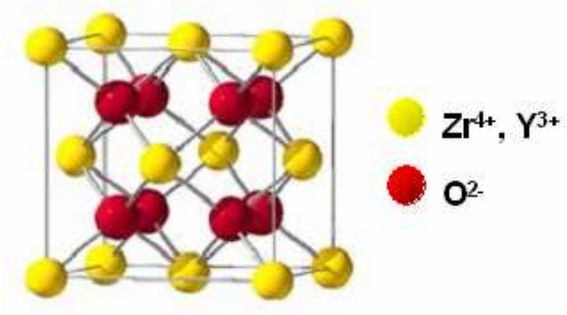


Figura 4.1 YSZ con estructura tipo fluorita (AO_2), dónde A normalmente es un catión grande y tetravalente. El catión Zr^{4+} es demasiado pequeño para estabilizar la estructura, por esta razón es necesaria la substitución parcial por otro catión como el Y^{3+}.

El YSZ es un óxido con estructura tipo fluorita, es decir, se trata de un empaquetamiento cúbico centrado en las caras (FCC) de los cationes (Zr^{4+} y Y^{3+}), con el 100% de los huecos tetraédricos ocupados por los aniones O^{2-} y con el 100% de los huecos octaédricos vacíos (ver **Figura 4.1**). La menor valencia del itrio (3+) comparada con la del circonio (4+) genera vacantes de oxígeno en la red cristalina. que junto a la presencia de los huecos octaédricos vacíos permiten el transporte de iones O^{2-} vía vacantes e intersticios.

Los materiales para cátodo también se han estudiado extensamente. Éstos deben favorecer la reacción de reducción del oxígeno (ver **Reacción 4.1**):

$$\frac{1}{2}O_2(g) + 2e^- \text{ (cátodo)} \rightarrow O^{2-} \text{ (electrolito)} \qquad \textbf{(Reacción 4.1)}$$

Por tanto deben tener alta conductividad electrónica, para proveer los electrones necesarios en la **Reacción 4.1**, e iónica para transportar los aniones O^{2-} generados hasta el electrolito. Dado que esta reacción se produce en los puntos de contacto triple [gas/cátodo/electrolito], el cátodo debe ser poroso para permitir el acceso del O_2 a la interfase [cátodo/electrolito]. Además, es importante que tenga una mínima reactividad con el electrolito y una expansión térmica a alta temperatura compatible con la del electrolito.

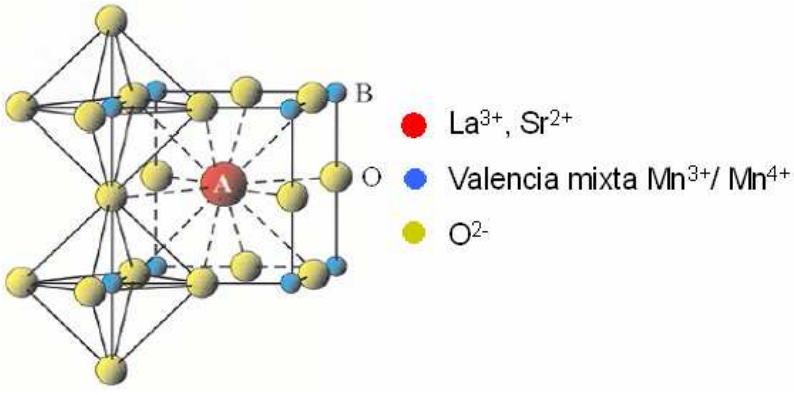


Figura 4.2 LSM con estructura tipo perovskita (ABO_3), dónde A es una tierra rara y B un metal de transición. Presentan la posibililidad de substitución catiónica en dos posiciones, ampliando el espectro de posibles conductores.

Si bien se han propuesto distintos materiales, se acepta que los cátodos más adecuados para la operación de celdas con electrolitos de YSZ son las manganitas de lantano y estroncio (LSM, $La_{1-x}Sr_xMnO_3$, con $0.1 \leq x \leq 0.5$) **[20].** El LSM presenta una estructura tipo perovskita de $LaMnO_3$, en la cual se sustituye parcialmente el lantano (catión trivalente) por estroncio (catión divalente), y con el fin de mantener la electroneutralidad (se tiene Mn^{3+} y Mn^{4+}) se generan vacantes en la red aniónica que permiten la conducción de aniones O^{2-} (ver **Figura 4.2**). Se trata de un conductor mixto ya que posee la capacidad de conducir iones y electrones simultáneamente.

A diferencia de lo que ocurre con el electrolito y el cátodo, aún no se han encontrado materiales para ánodo adecuados. En el ánodo se produce la oxidación del combustible tal como se indica en la **Reacción 4.2**:

$$O^{2-}\text{ (electrolito)} + H_2(g) \rightarrow H_2O(g) + 2e^-\text{ (ánodo)} \qquad \textbf{(Reacción 4.2)}$$

y por tanto debe tener, como el cátodo, alta conductividad electrónica e iónica y elevada porosidad. Además, como ya se mencionó, es importante desarrollar celdas que puedan operar con hidrocarburos. En este sentido, las SOFCs destacan porque pueden operar directamente con CH_4 y otros hidrocarburos ("reformado interno"), sin necesidad de una etapa previa ("reformado externo" a la celda) de producción de H_2 a partir de los hidrocarburos.

Por este motivo, las SOFCs, en cambio, pueden emplear ánodos en base a níquel que permiten un "reformado interno" del CH_4, C_3H_8... en el propio ánodo de la celda. El níquel favorece la reacción de conversión de CH_4 a H_2 y CO en presencia de H_2O o CO_2:

$$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO \qquad \textbf{(Reacción 4.3)}$$

$$CH_4 + CO_2 \rightarrow 2H_2 + 2CO \qquad \textbf{(Reacción 4.4)}$$

y, posteriormente, los iones O^{2-} provenientes del electrolito reaccionan con el H_2 y el CO. Dado que el níquel no es conductor iónico y no tiene una expansión térmica comparable a la circonia y que se sinteriza a las temperaturas de operación típicas de las SOFCs, normalmente se utilizan materiales compuestos de un metal (níquel) y un cerámico (circonia o ceria).

Sin embargo, estos ánodos no son adecuados cuando se usa gas natural como combustible, porque en este caso están presentes otros hidrocarburos además del CH_4 y el níquel causa la formación de grafito, que degrada las celdas. El desarrollo de nuevos ánodos adecuados para operar con gas natural es un tema de gran interés actualmente **[21-23].**

Finalmente hay que hacer referencia a la interconexión encargada de conectar unas celdas con otras. La interconexión debe tener alta conductividad electrónica para facilitar la circulación de los electrones y un comportamiento ante deformaciones de origen térmico similar al de los electrodos. También debe poseer estabilidad química a ambientes tanto reductores como oxidantes dado que está en contacto con el ánodo (atmósfera reductora) y el cátodo (atmósfera oxidante). Los materiales más empleados son la cromita de lantano

($LaCrO_3$) y el acero inoxidable ferrítico, los cuales generalmente se depositan por spray de plasma.

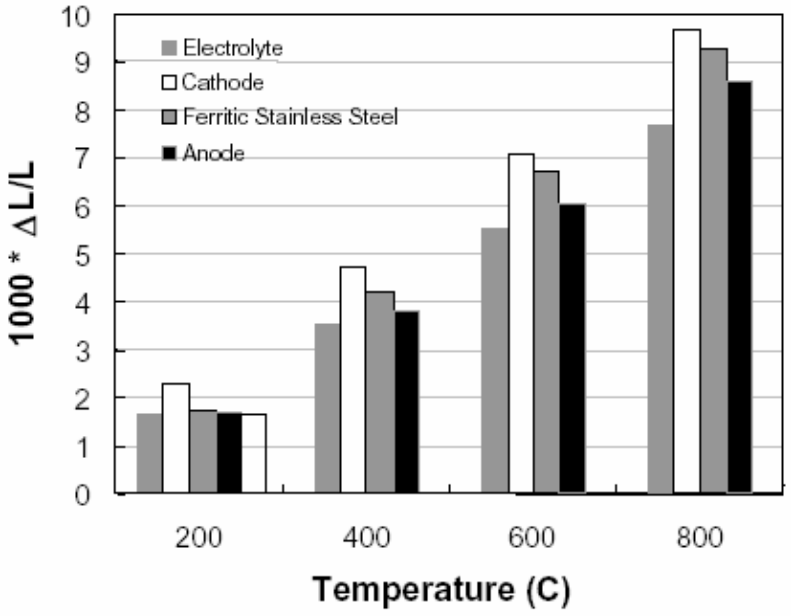


Figura 4.3 Dilatación térmica de los componentes de una celda SOFC de configuración planar (10 cm x 10 cm) con ánodo de Ni-YSZ, electrolito de YSZ, cátodo de LSM e interconector de acero ferrítico.

Es conveniente destacar en este momento que las elevadas temperaturas de operación de este tipo de pilas representan un problema de desajuste térmico ("thermal mismatch") o, dicho de otra manera, dilataciones diferenciales provocadas por los gradientes de temperatura a que están sometidas las capas de material. Este problema es especialmente importante en los arranques y paradas, así como en los transitorios de carga, es decir, en las variaciones de potencia (voltaje-intensidad) que entrega la pila causadas por cambios en el caudal de alimentación de combustible.

Para garantizar que en cualquier momento se mantenga el contacto entre las tres capas (electrodos y electrolito) los coeficientes de dilatación térmica de los materiales empleados han de ser muy similares. Para los materiales indicados anteriormente el coeficiente de dilatación térmica es del orden de 10-12 · 10^{-6} $^{o}C^{-1}$ (ver **Figura 4.3**) **[24]**.

4.2 MATERIALES NOVEDOSOS UTILIZADOS EN LAS SOFCs

Otro tema de interés tecnológico es el desarrollo de nuevos materiales para electrolito y electrodo adecuados para reducir la temperatura de operación de las celdas. Esto es deseable para evitar problemas de degradación por choque térmico, reacciones en las interfases [electrolito/electrodo], problemas de estabilidad química de los materiales en atmósfera reductora u oxidante..., lo que permitiría además tener menos restricciones para la elección de los materiales de interconexión utilizados y reducir los costos.

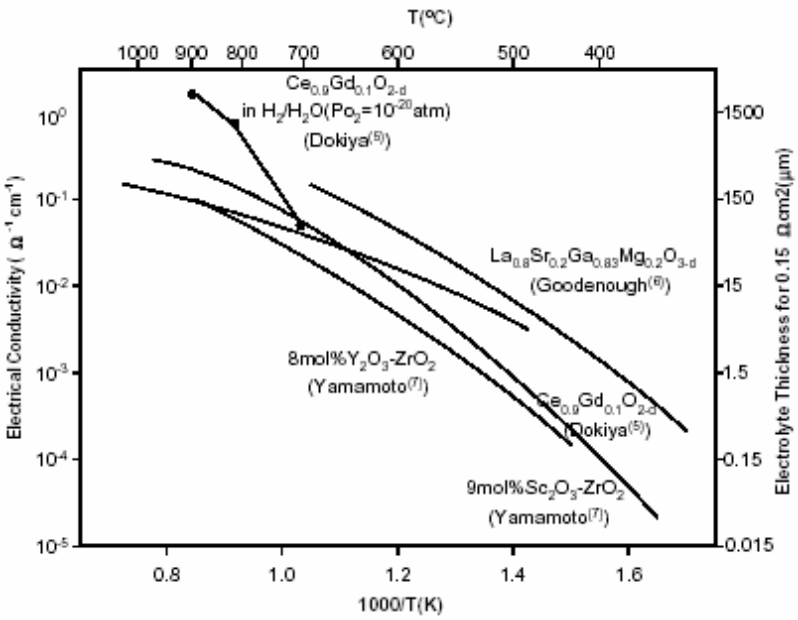


Figura 4.4 Conductividad iónica de diversos electrolitos en función de la temperatura.

Dentro de los materiales propuestos como electrolito para celdas de temperatura intermedia o baja, destacan los cerámicos de CeO_2 dopado con Sm_2O_3 (“Samaria-doped Ceria”, SDC), Gd_2O_3 (GDC) o Y_2O_3 (YDC) y los de (La;Sr)(Ga;Mg)O_3. Mientras los basados en CeO_2 son conocidos desde hace muchos años **[20],** los de (La;Sr)(Ga;Mg)O_3 fueron descubiertos hace sólo una década **[24-26].** Estos materiales pueden trabajar a más baja temperatura que el YSZ debido a que consiguen conductividades iónicas similares a temperaturas más bajas (ver **Figura 4.4**).

En cuanto a los cátodos de temperatura intermedia o baja, actualmente se investigan diversas perovskitas con conductividad mixta (conducen simultáneamente aniones O^{2-} y electrones), por ejemplo: $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ (LSC) y $Sm_{1-x}Sr_xCoO_3$ (SSC) **[27].** Los conductores mixtos tienen gran interés porque la **Reacción 4.1** se produce en toda la superficie del electrodo, a diferencia de lo que ocurre con conductores electrónicos, para los cuales dicha reacción ocurre sólo en los puntos de contacto triple [electrodo/electrolito/gas]. La diferencia entre ambos casos se muestra esquemáticamente en la **Figura 4.5**. El mayor número de puntos de reacción es importante, ya que la misma resulta más eficiente. Esto vale tanto para el ánodo (en este caso el gas es el combustible) como para el cátodo (aire).

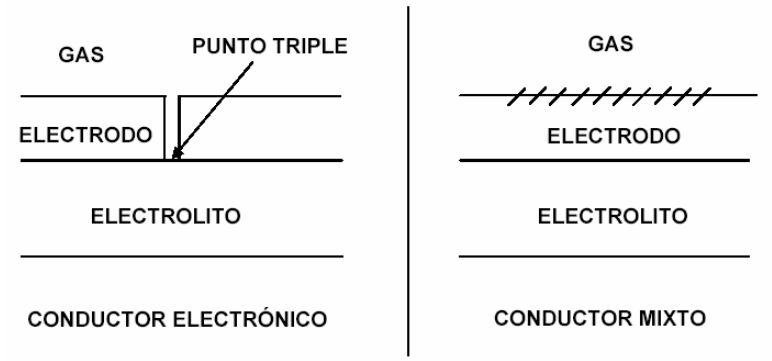


Figura 4.5 Puntos activos para las reacciones de electrodo, dependiendo de las propiedades eléctricas del mismo (conducción electrónica o mixta).

Respecto al ánodo, se estudian materiales compuestos cerámico/metal ('cérmets') de Cu y cerámicos basados en CeO_2, que tienen buenas propiedades catalíticas para la oxidación de CH_4. En este tema, un objetivo importante es obtener ánodos que tengan la capacidad de catalizar la oxidación directa de CH_4 (y de otros hidrocarburos), evitando completamente el reformado, tanto interno como externo. En el caso del CH_4, esta reacción es:

$$4O^{2-}\text{ (electrolito)} + CH_4(g) \rightarrow 2H_2O(g) + CO_2(g) + 8e^-\text{ (ánodo)} \qquad \textbf{(Reacción 4.5)}$$

De esta manera, evitando introducir reacciones intermedias como las **Reacciones 4.3** y **4.4**, se espera lograr una mayor eficiencia **[21].**

Así, se está trabajando en la búsqueda de electrolitos y electrodos adecuados para temperaturas intermedias o bajas, por ejemplo, se estudian nuevos materiales para ánodo

basados en el empleo de conductores mixtos nanoestructurados de ZrO_2-CeO_2. Este material presenta fases metaestables en soluciones sólidas homogéneas en composición, las cuales tienen excelentes propiedades catalíticas para la oxidación de CH_4 **[22].** Sin embargo, es necesario emplearlos en materiales compuestos con Ni porque la conductividad electrónica de las soluciones sólidas de ZrO_2-CeO_2 no es suficiente para colectar la corriente.

Otro intento de fabricar un ánodo cerámico es el preparado a partir de un 5% de Ni compuesto por una mezcla 50% de $La_{0.8}Sr_{0.2}Cr_{0.8}Mn_{0.2}O_3$ y 50% de GDC **[23].** La ventaja más destacable de este ánodo, respecto a los convencionales de Ni-YSZ, es la elevada estabilidad química en ambientes redox. Sin embargo, sus prestaciones, en cuanto a conductividad eléctrica, son sensiblemente inferiores a temperaturas por debajo de los 900ºC.

5 DISEÑO DE LAS SOFCs

5.1 DISEÑO DE LAS MONOPILAS

En una pila de combustible de óxido sólido generalmente interesa reducir al máximo el espesor de todos sus componentes para facilitar la difusión de los gases en los electrodos y disminuir la resistencia óhmica del electrolito, la cual es directamente proporcional al espesor del mismo, en el transporte de los aniones óxido. También hay controlar la porosidad de los electrodos para que la difusión de gases no limite las prestaciones de la celda. Así se logra optimizar el rendimiento global de la celda. Sin embargo, al mismo tiempo se debe garantizar que la celda tenga una mínima resistencia mecánica. Ello se consigue fabricando uno de los tres componentes de la pila con el suficiente espesor de manera que éste soporte mecánicamente a los dos restantes:

- Monopila soportada sobre el electrolito ("electrolyte supported"): La opción de soportar los electrodos de la pila sobre el electrolito es el más aplicado y sencillo de fabricar de las diversas alternativas. En primer lugar, se sinteriza el electrolito de 200-500 µm de espesor, el cual es relativamente fácil de obtener con una densidad elevada y con pocos defectos. Posteriormente, se depositan el ánodo y cátodo por una técnica de deposición en capa fina (serigrafía, spray, spin-coating...) (ver **Figura 5.1**). Además, el bajo espesor de ambos electrodos evita los problemas de difusión de los reactivos y productos en estado gas.

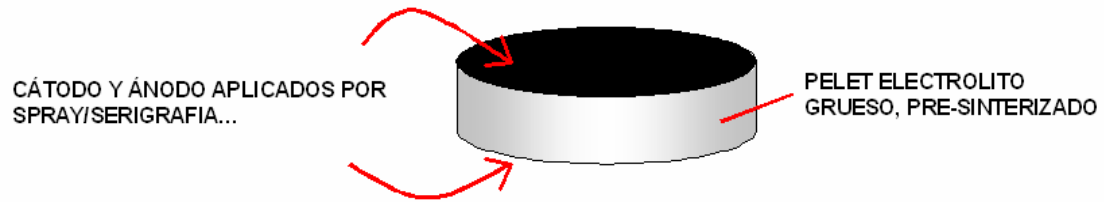


Figura 5.1 Esquema de una SOFC con los electrodos soportados sobre el electrolito.

Sin embargo, su principal limitación es la elevada resistencia óhmica que presenta el electrolito, convirtiéndose así en el componente que limita el rendimiento global de la pila. Ello es especialmente crítico en las SOFC que operan a bajas temperaturas, por debajo de los 600-700ºC, ya que la conductividad iónica tiene una dependencia exponencial con la temperatura. Esta limitación que tienen las pilas SOFCs con electrolitos gruesos ha motivado el estudio de nuevas alternativas en los últimos años. Así actualmente se están desarrollando e investigando las SOFCs soportadas sobre el ánodo y en menor medida sobre el cátodo o sobre un soporte metálico.

- Monopila soportada sobre el ánodo ("anode supported"): La fabricación de una SOFC con el electrolito soportado sobre el ánodo tiene mayor complejidad debido a que en este caso se deposita el electrolito sobre el ánodo en verde por una técnica de deposición en capa fina (serigrafía, spray, spin-coating...). A continuación ambos componentes se sinterizan conjuntamente a alta temperatura (1200-1500ºC). Este proceso es especialmente difícil de optimizar si se pretende obtener un ánodo bastante poroso y un electrolito denso con baja densidad de defectos. Después de tratar térmicamente el conjunto ánodo-electrolito en atmósfera reductora para reducir el NiO a Ni, se deposita el cátodo sobre el electrolito obteniéndose una pila similar al esquema de la **Figura 5.2**.

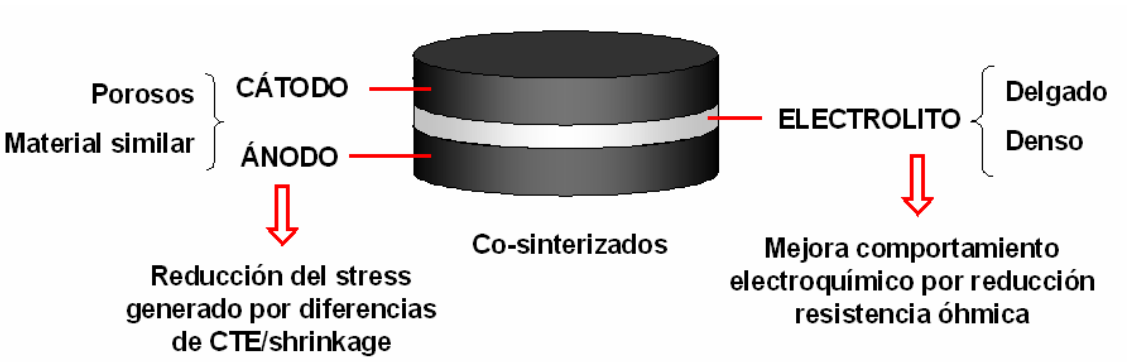


Figura 5.2 Esquema de una SOFC con los electrodos soportados sobre el electrolito.

Un problema muy común se produce cuando el electrolito posee cierta densidad de defectos, lo cual origina que los electrodos percolen a través del electrolito fino (20-50 µm de espesor) y ambos electrodos acaben contactando, dando lugar a pérdidas de voltaje por la formación de microcortocircuitos locales. Otra limitación habitual es la

porosidad del ánodo, en este caso crítica por el elevado espesor que tiene este electrodo (500-700 µm de espesor).

Sin embargo, si los problemas mencionados se logran minimizar optimizando el proceso de fabricación entonces esta pila obtiene unas elevadas densidades de corriente por el pequeño espesor del electrolito. Este diseño de SOFC es especialmente ventajoso cuando la pila opera a bajas temperaturas. Cuando opera a temperaturas altas su principal limitación es la difusión de los gases en el ánodo debido al grosor del ánodo.

Las alternativas restantes, es decir, soportar mecánicamente la SOFC sobre un soporte metálico poroso o sobre el cátodo, actualmente tienen mayor complejidad y más problemas que las comentadas anteriormente:

- Monopila soportada sobre el cátodo ("cathode supported"): La variante de soportar la pila sobre el cátodo tiene similares ventajas e inconvenientes con respecto a la fabricación de una SOFC soportada sobre el ánodo. No obstante, en este caso se añade la dificultad realizar el tratamiento térmico de reducción del ánodo conjuntamente con el cátodo, lo cual requiere que éste sea estable químicamente en atmósferas reductoras.

- Monopila soportada sobre substrato metálico ("metallic supported"): La opción de soportar la pila sobre un soporte metálico poroso, por ejemplo de Fe-Cr, tiene la dificultad de depositar de forma superpuesta, mediante técnicas de deposición en capa fina, los tres componentes de la pila. La principal ventaja de este diseño es que no existe la limitación del espesor en uno de los tres componentes, lo cual permite una óptima difusión de los gases en los electrodos con una resistencia óhmica mínima en el electrolito. Sin embargo, existe el problema de la difusión en estado sólido del cromo del soporte hacia el ánodo, el cual se contamina mientras la pila opera. Una posible solución que añade todavía mayor complejidad a la fabricación de esta variante de SOFC es depositar una capa barrera inerte, por ejemplo de GDC, entre el soporte y el ánodo **[24].**

5.2 DISEÑO DE LOS STACKS

A fin de generar cantidades apreciables de corriente eléctrica, las celdas de combustible son apiladas en grupos o “stacks” de varias capas. Se pueden conectar en serie para obtener mayores voltajes o en paralelo para conseguir mayores corrientes. En la práctica se conectan en una combinación de serie y paralelo para dar voltajes e intensidades de utilidad. Con las celdas que se pueden apilar en menos de un volumen de 1 metro cúbico, y que no ocupan más espacio que un refrigerador convencional, se puede alimentar a un conjunto de 500 de unidades habitacionales (lo equivalente en potencia a 1 MW) **[24].**

Al carecer de componentes líquidos, la pila de óxido sólido ofrece la posibilidad de ser fabricada con diferentes formas con el objeto de aumentar la compacidad y mejorar el comportamiento del conjunto. Se puede hablar de dos configuraciones básicas: tubular y plana.

Configuración plana: Consiste en un apilamiento de monopilas de geometría plana implementado en una estructura de separadores acanalados e interconectores que hacen posible la circulación necesaria de los gases y conectan eléctricamente los terminales positivo y negativo de cada unidad con el resto de la serie (ver **Figura 5.3**). Ésta es la estructura típica de pilas de ácido fosfórico, de carbonatos fundidos y algunas de óxidos sólidos.

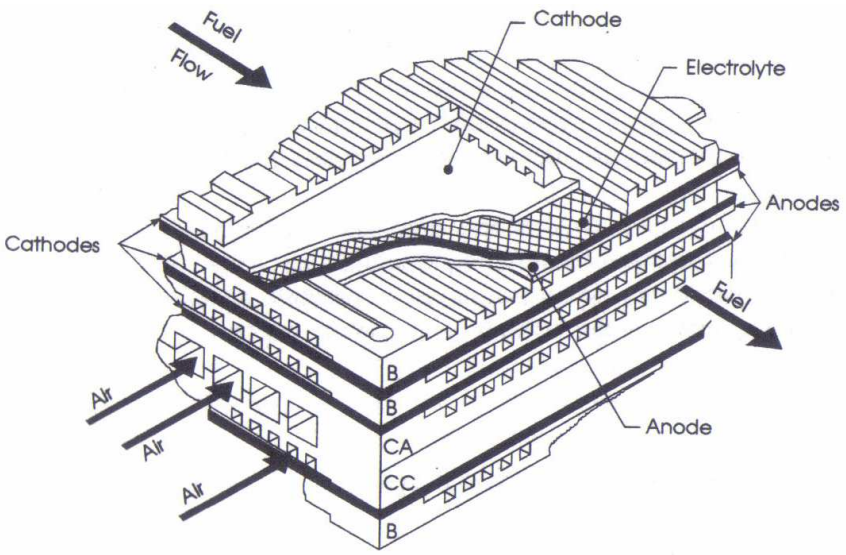


Figura 5.3 Apilamiento en configuración plana.

Presenta la ventaja de que la conexión en serie entre celdas es interna a éstas mientras que en el caso de configuración tubular esta conexión es externa, lo que genera más pérdidas de carga como después se comprobará. Como se observa en la figura anterior, el sellado del gas por compresión de los elementos que forman la celda es complicado y suele llevar asociada una degradación de las superficies en contacto por lo que el grado de desarrollo se encuentra un paso por detrás del de las celdas tubulares.

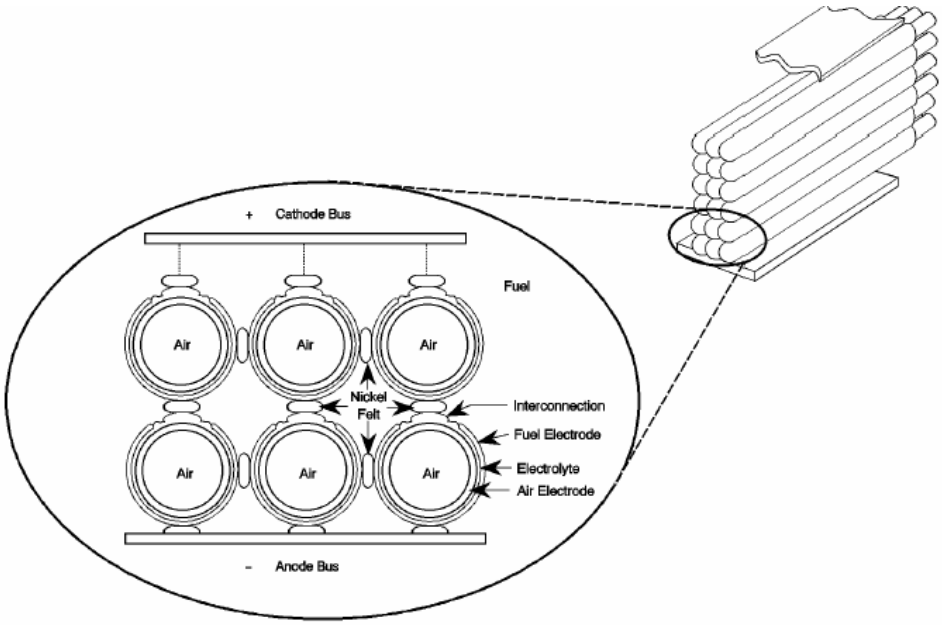


Figura 5.4 Apilamiento en configuración tubular.

Configuración tubular: Aunque el diseño planteado originalmente de las pilas de combustible fue plano, los problemas de sellado del gas entre las finas láminas que componían las celdas motivó la adopción de un modelo tubular. Tal como se observa en la **Figura 5.4**, en este diseño un cilindro hueco cuya pared está formada por los dos electrodos y el electrolito entre ellos garantiza la estanqueidad de los conductos por los que circula el gas. Estos tubos se agrupan posteriormente mediante conexiones externas **[24].**

5.3 SOFCs DE UNA SOLA CÁMARA

Otro tema fundamental que se está investigando actualmente es la evaluación de nuevos diseños de celdas de óxido sólido. En especial, se estudia un nuevo diseño propuesto

recientemente denominado celdas de combustible de óxido sólido de una cámara **[3-10]**. Éstas son celdas que operan en mezclas de aire e hidrocarburos, a diferencia de las celdas convencionales, que cuentan con dos cámaras dónde se separan completamente el aire y el combustible (ver **Figura 5.5**). La principal ventaja de este diseño es que al no separarse los gases, no tienen separadores ni sellantes de cámara, se simplifica considerablemente la celda y se reduce su volumen, peso y coste, lo cual tiene un gran impacto tecnológico.

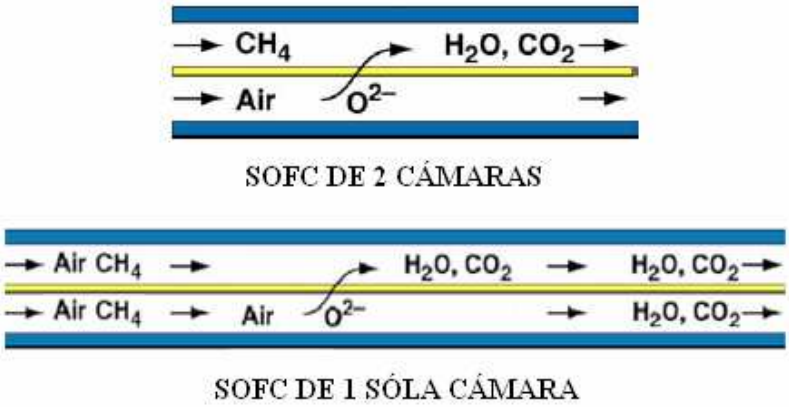


Figura 5.5 Esquemas de las celdas de óxido sólido de dos cámaras y de una sola cámara. Las segundas operan con mezclas de hidrocarburos y aire, con electrodos selectivos a cada gas.

Sin embargo, este diseño novedoso presenta como principal inconveniente unas eficiencias sensiblemente inferiores respecto a las celdas de dos cámaras debido a una incompleta utilización del combustible de entrada y a la presencia de reacciones parásitas de oxidación no electroquímica del hidrocarburo, que no generan electricidad. Estas últimas resultan de la oxidación total (combustión química directa) de una fracción del combustible en el ánodo, en el cátodo y en la atmósfera del reactor.

Por este motivo, las celdas de una cámara emplean de catalizadores selectivos a las reacciones de cada electrodo: la reducción del oxígeno en el cátodo y la oxidación del combustible en el ánodo. En este último caso, se aprovecha el O_2 presente para producir la oxidación parcial del combustible. Por ejemplo, en el caso del CH_4 y C_3H_8, esta reacción es:

$$CH_4 + \tfrac{1}{2}O_2 \rightarrow 2H_2 + CO \qquad \textbf{(Reacción 5.1)}$$

$$C_3H_8 + {}^{3}/_{2}O_2 \rightarrow 4H_2 + 3CO \qquad \textbf{(Reacción 5.2)}$$

Una vez producida la misma, los iones O^{2-} provenientes del electrolito reaccionan con el H_2 y el CO para dar H_2O y CO_2, respectivamente:

$$H_2 + O^{2-} \rightarrow 2H_2O \qquad \textbf{(Reacción 5.3)}$$

$$CO + O^{2-} \rightarrow CO_2 \qquad \textbf{(Reacción 5.4)}$$

El interés de las celdas de una cámara se debe a que la oxidación parcial de hidrocarburos a partir del O_2 del aire se puede producir a temperaturas intermedias o bajas y, por tanto, en principio es posible reducir la temperatura de operación de las celdas, mientras las celdas de dos cámaras con los electrodos separados el reformado interno a partir de agua sólo puede lograrse a alta temperatura**.**

Con el fin de obtener mayor información y/o para cualquier aclaración sobre las propiedades de los hidrocarburos y los tipos de reformados de los mismos se recomienda la consulta del **Anexo A**.

6 SÍNTESIS DE LOS ELECTRODOS Y ELECTROLITO

Se han sintetizado polvos de composición 60-40%, 70-30% y 80-20% de NiO y de $Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{2--\delta}$ (GDC) respectivamente, de tamaño de partícula nanométrico para la preparación de los ánodos y de $La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-\delta}$ (LSC) para la fabricación de los cátodos, por el método de combustión de geles de acrilamida. En el caso de los polvos de NiO-GDC se han preparado simultáneamente por coprecipitación y calcinación para la obtención de una mezcla homogénea de las dos fases con un tamaño de grano lo más pequeño posible.

6.1 SÍNTESIS DE LOS ELECTRODOS MEDIANTE EL MÉTODO DE COMBUSTIÓN DE GELES DE ACRILAMIDA

En este apartado se describe el proceso de síntesis general de combustión de geles de acrilamida que se ha utilizado en la síntesis de NiO-GDC y de LSC. Se puede desglosar todo el procedimiento en tres etapas generales: disolución, gelificación y tratamiento térmico.

En la primera etapa se disuelven los precursores y se estabiliza la solución de partida. Para ello se parte de las cantidades estequiométricas de los precursores: $CeO_2 \cdot H_2O$ (Alfa Aesar, 99.9% pureza), Gd_2O_3 (Alfa Aesar, 99.9% pureza) y $Ni(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$ (Alfa Aesar 99.9% pureza) para el ánodo. Para el cátodo se parte de: La_2O_3 (Alfa Aesar, 99.9% pureza), $Sr(C_2H_3O_2)_2 \cdot 0.5H_2O$ (Alfa Aesar, 99.9% pureza) y $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ (Alfa Aesar 99.9% pureza). Dichos precursores se disuelven en una solución de HNO_3 y H_2O_2 con agitación manteniendo la temperatura en unos 60-70ºC. Después se añade EDTA ácido para complejar los cationes que hay en solución y se basifica el medio con NH_4OH hasta su disolución ajustando el pH del medio entre 6 y 8.

Posteriormente, se precalienta la disolución hasta 80-90ºC y se añaden los agentes gelificantes AA (acrilamida), la BAA (bisacrilamida) y el AIBN (azaisobunitrilo) en polvo. Para ello previamente se pesan y mezclan el monómero AA en un 10% p/vol de la solución acuosa, el agente reticulante BAA al 12,5% p/p de acrilamida y 2 o 3 puntas de espátula de AIBN en polvo como iniciador del proceso de la reacción de polimerización. El efecto de la

adición de los agentes gelificantes disminuye la temperatura de la disolución temporalmente, pero una vez se alcanzan los 85-90ºC, se forma el gel que después se tritura y coloca en una placa calefactora hasta que se produce la combustión.

El gel se calienta en una placa hasta que se produce la autoignición del material. A juzgar por la incandescencia la temperatura puede subir localmente por encima de los 800ºC, aunque el tiempo que una zona de la muestra alcanza esa temperatura es, en general, de pocos segundos. Finalmente, se calcina el polvo resultante entre 500 y 600ºC durante 2 horas con el objetivo de eliminar los restos de materia orgánica que no se han quemado en la etapa de combustión y asegurar la homogeneidad del material **[28].**

6.2 SÍNTESIS DEL ELECTROLITO MEDIANTE EL MÉTODO SOL-GEL DE ACETIL-ACETATO

Los polvos del electrolito ($Gd_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-y}$) se han preparado por el método sol-gel de acetil-acetato (pentadiona) partiendo de los acetatos $Ce(C_2H_3O_2)_3 \cdot 1.5H_2O$ (Alfa Aesar, 99.9% pureza) y $Gd(C_2H_3O_2)_3 \cdot xH_2O$ (Alfa Aesar, 99.9% pureza) como se describe en la referencia **[18].** Los acetatos se disuelven en una solución de ácido acético diluido en agua al 50% vol/vol con agitación manteniendo la temperatura en unos 90ºC. Posteriormente, se añade pentadiona en un 33% en volumen de la disolución total, la cual actúa como agente gelificante. A continuación se adiciona $Co(C_2H_3O_2)_3$ en un 2% p/p de para reducir la temperatura de densificación del electrolito depositado sobre el ánodo como se describe en un trabajo precedente **[29].** Finalmente, se deja la disolución a evaporación durante 12 horas con agitación y 90ºC hasta que ocurre la gelificación.

Se ha controlado la pureza de todos los polvos sintetizados por difracción de rayos X y se ha visto que no presentan fases secundarias (ver **Figuras 6.1, 6.2** y **6.3**).

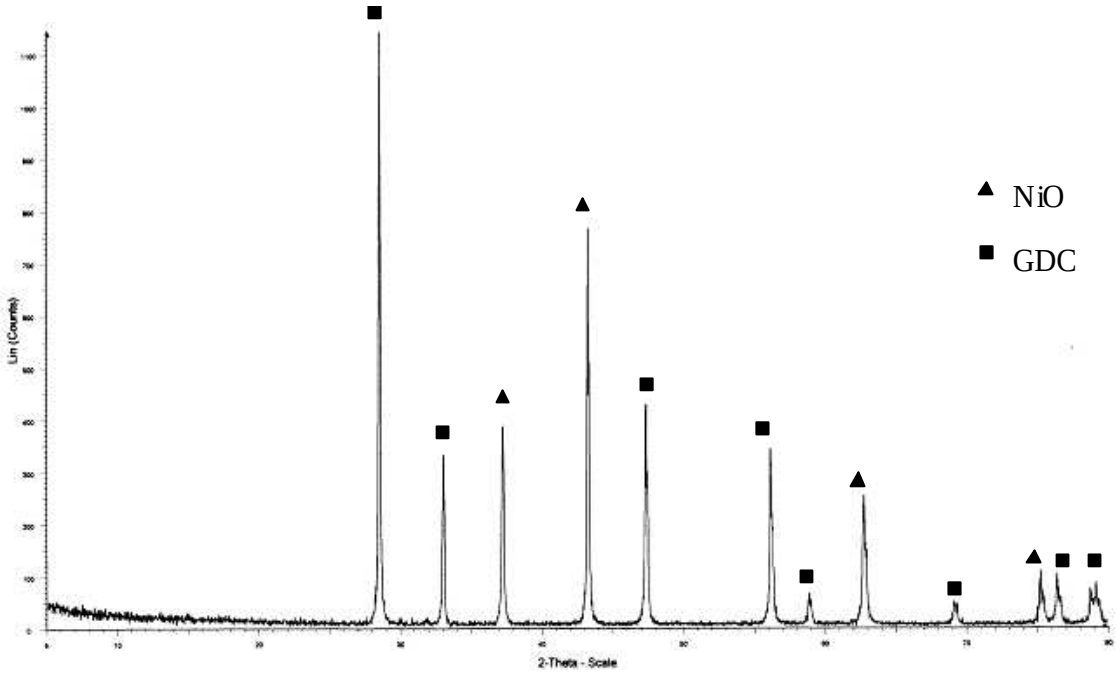


Figura 6.1 Difracción de rayos X de una muestra pura de NiO-GDC (60-40%).

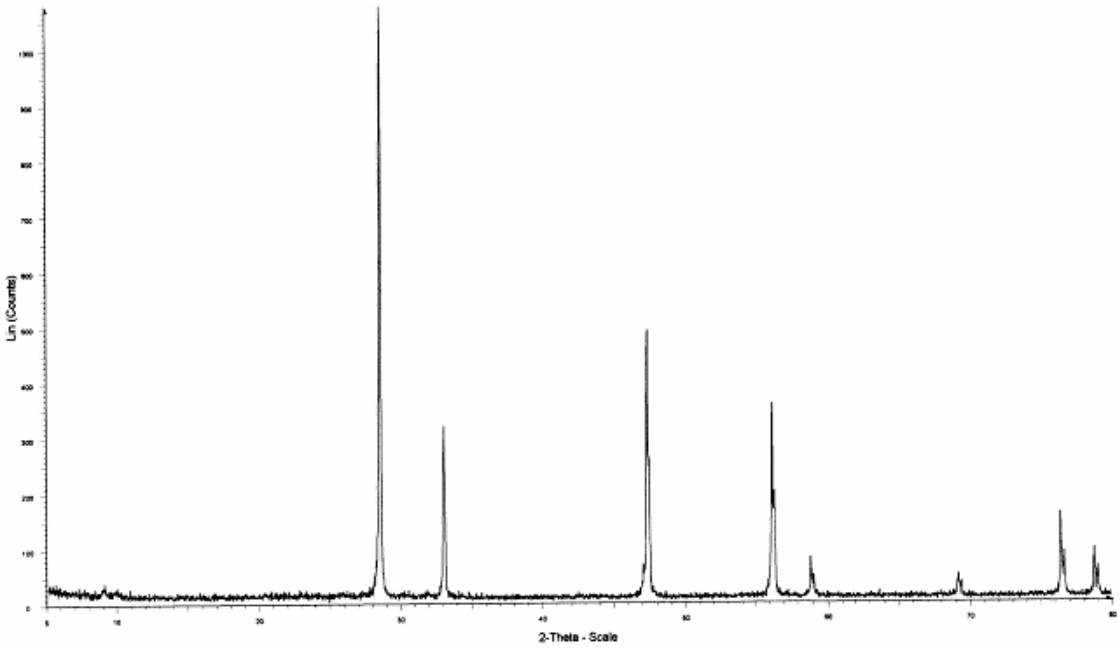


Figura 6.2 Difracción de rayos X de una muestra pura de GDC.

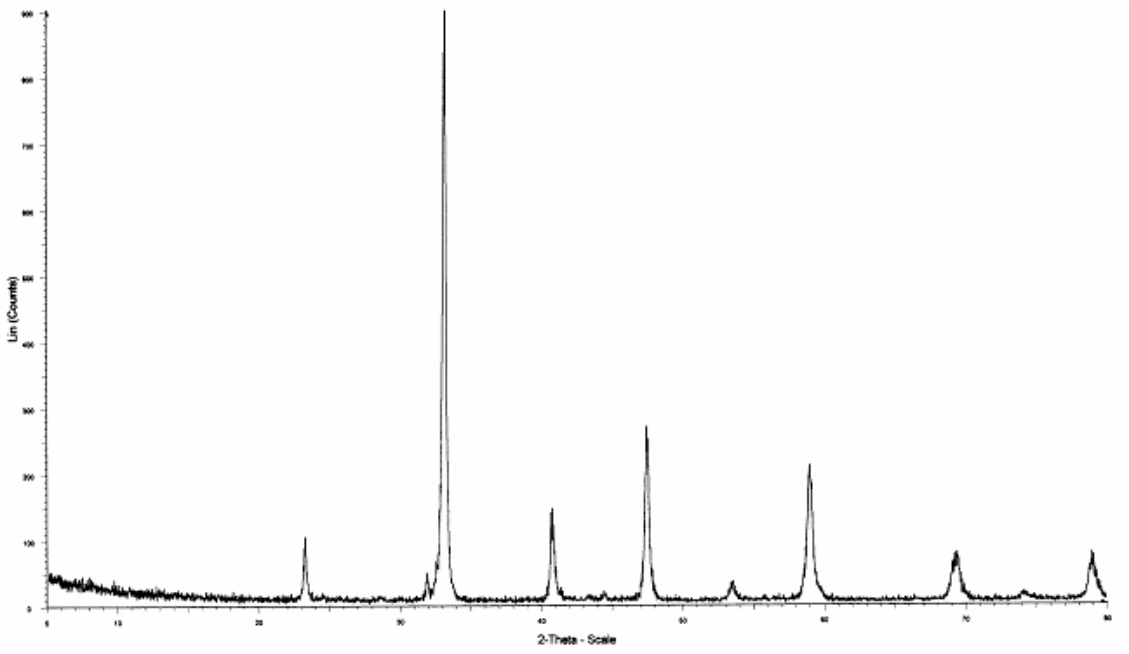


Figura 6.3 Difracción de rayos X de una muestra pura de LSC.

7 FABRICACIÓN DE LAS SOFCs

7.1 FABRICACIÓN DE UNA SOFC SOPORTADA SOBRE EL ÁNODO

7.1.1 PREPARACIÓN DEL ÁNODO Y DEL ELECTROLITO

Para la fabricación de pilas de combustible soportadas sobre el ánodo, se han preparado discos de NiO y GDC (80-20%, 70-30% y 60-40% respectivamente) de 13 mm de diámetro y 0,5 mm de espesor por presión uniaxial a 3 Tn/cm^2 durante 30 segundos. Después, se ha depositado una capa de electrolito de GDC de ~20 µm de espesor por serigrafía, tal como se muestra en la **Figura 7.1**, sobre los discos en verde, utilizando una tinta preparada con los polvos de GDC (con acetato de cobalto en un 2% p/p) dispersados en una resina comercial. La pequeña cantidad de acetato de cobalto que contiene el GDC tiene como finalidad que el cobalto (con bajo punto de fusión) disminuya la temperatura de densificación del GDC (muy refractario). No existen publicaciones al respecto, pero se cree que el Co se coloca en los límites de grano y puntos de triples facilitando la difusión intergranular.

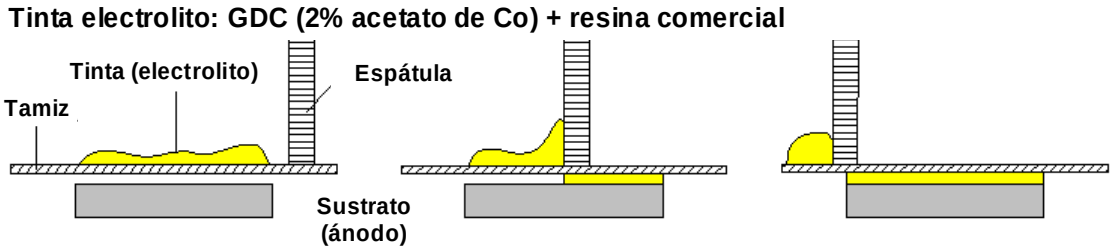


Figura 7.1 Esquema del proceso de serigrafiado de la capa de electrolito sobre el ánodo en verde, la tinta de GDC pasa a través del tamiz al desplazar la espátula para así depositarse.

Posteriormente, los discos se han sinterizado entre 1350ºC y 1440ºC durante 5 horas para producir la consolidación del ánodo y la densificación del electrolito de GDC, simultáneamente (ver **Figura 7.2a**). La preparación de la tinta y el tratamiento térmico de sinterización se ha optimizado para minimizar la formación de defectos en la capa fina del electrolito durante el proceso de densificación. Para ello, se han ajustado los parámetros reológicos de la tinta tales como la viscosidad y el tamaño de grano de las partículas de GDC, así como la temperatura del tratamiento térmico, las rampas de calentamiento y

enfriamiento. En el rango de temperaturas de 200 a 500ºC, la rampa de calentamiento es de únicamente 1ºC/min para eliminar el componente orgánico que contiene la tinta, de manera progresiva evitando así la aparición de "cráteres" y grietas macroscópicas. El resto de rampas de calentamiento y enfriamiento no superan los 3ºC/min con el fin de minimizar el efecto de las dilataciones y contracciones (el GDC posee un coeficiente de dilatación térmico inferior al del compuesto NiO-GDC) en la intercara ánodo-electrolito.

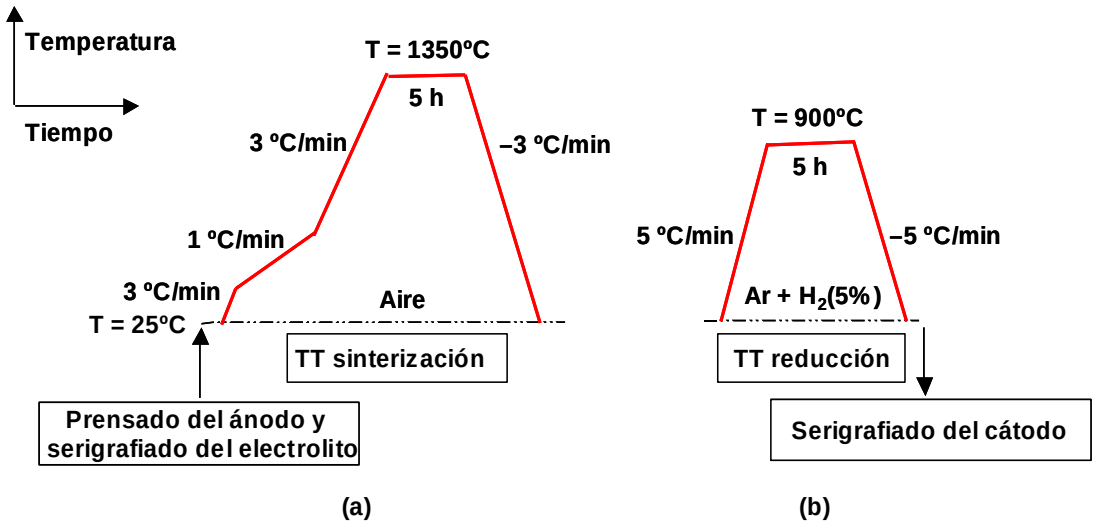


Figura 7.2 Esquema de los tratamientos térmicos de: a) sinterización y b) reducción del ánodo-electrolito optimizados.

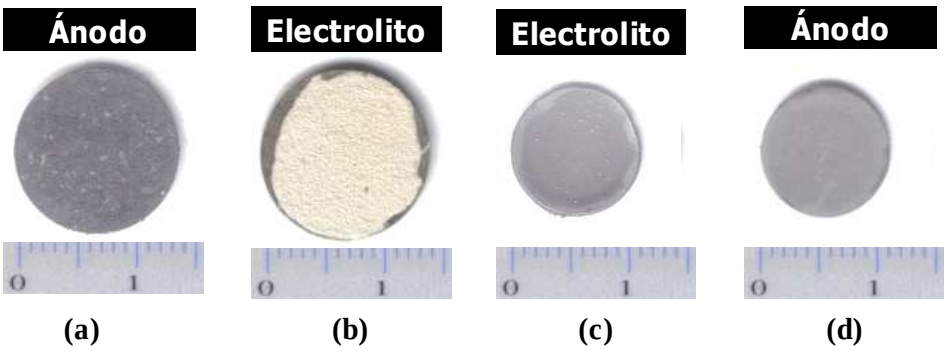


Figura 7.3 Aspecto del ánodo y electrolito de la pila en cada etapa de su procesado. a) Cérmet de NiO-GDC en verde después de su prensado uniaxial. b) Electrolito después del serigrafiado. c) Electrolito densificado después del tratamiento térmico de sinterización a 1350ºC durante 5 horas. d) Ánodo reducido después del tratamiento térmico a 900ºC en Ar-5% H_2.

En la **Figura 7.3** se observa la disminución de volumen, típicamente entre el 30 y el 40%, que tiene lugar en ambos componentes (ánodo y electrolito) antes y después de dicho tratamiento térmico. Finalmente, los discos sinterizados se han tratado térmicamente en una atmósfera reductora (Ar+5% H_2) para reducir el NiO del ánodo a Ni metálico (ver **Figura 7.2a**). En este último tratamiento térmico, la temperatura y las rampas de calentamiento y enfriamiento no son tan críticas como en el de sinterización porque tanto el cérmet como el electrolito ya están consolidados desde el inicio del mismo.

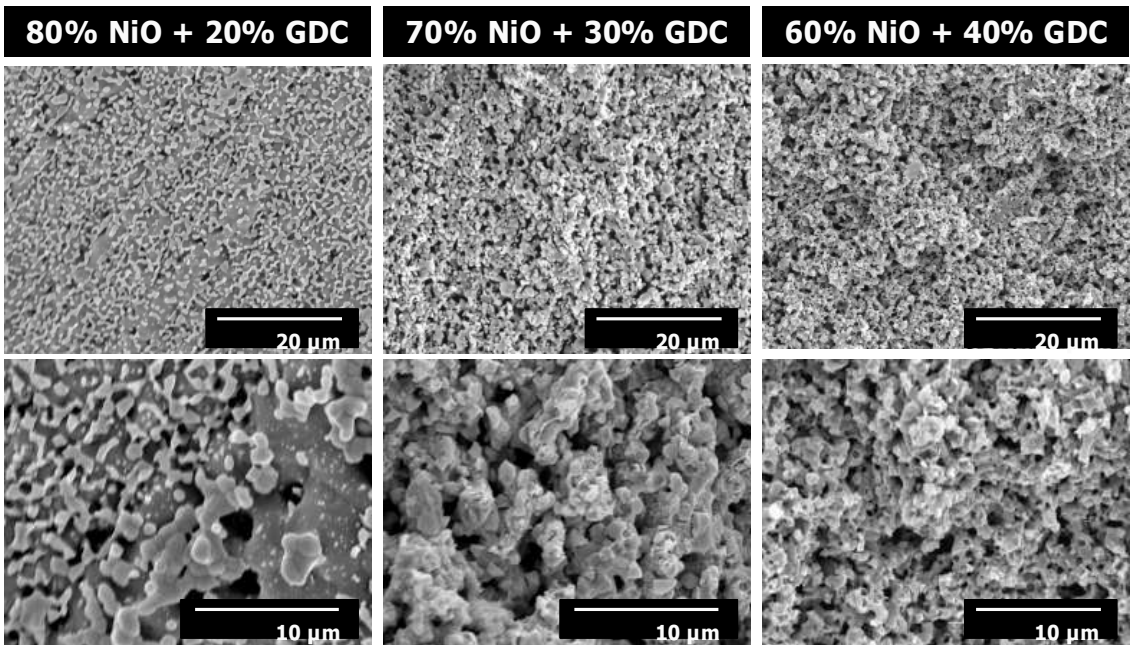


Figura 7.4 Micrografías SEM correspondientes a ánodos, con diferentes composiciones de NiO-GDC, sinterizados a 1350ºC (5 horas) y reducidos a 900ºC en Ar+H_2 (5 horas).

El análisis microestrutural de las muestras sinterizadas se ha efectuado por SEM y se ha encontrado que la distribución de las fases de Ni y GDC que forman el ánodo es bastante homogénea en todas las composiciones estudiadas. En la **Figura 7.4,** se observa la variación de la porosidad en función de la composición NiO-GDC para una temperatura de sinterización fijada en 1350ºC. El diámetro de los poros y el tamaño medio de los granos de Ni del cérmet Ni-GDC, utilizado como ánodo, aumenta con el contenido de NiO. Se observa un crecimiento desmesurado de los granos de Ni ("coarsening") en las muestras con un 80% de NiO y un 20 % de GDC que da lugar a una baja percolación para el GDC, es decir, una insuficiente conectividad entre los granos de GDC (ver **Figura 7.5**). Así, los ánodos de

composición 60% de NiO y 40% de GDC muestran una morfología más uniforme, es decir, presentan una distribución de fases más homogénea con mayor interconectividad de cada fase debido a que el tamaño de los granos de Ni en esta composición es menor que en las restantes.

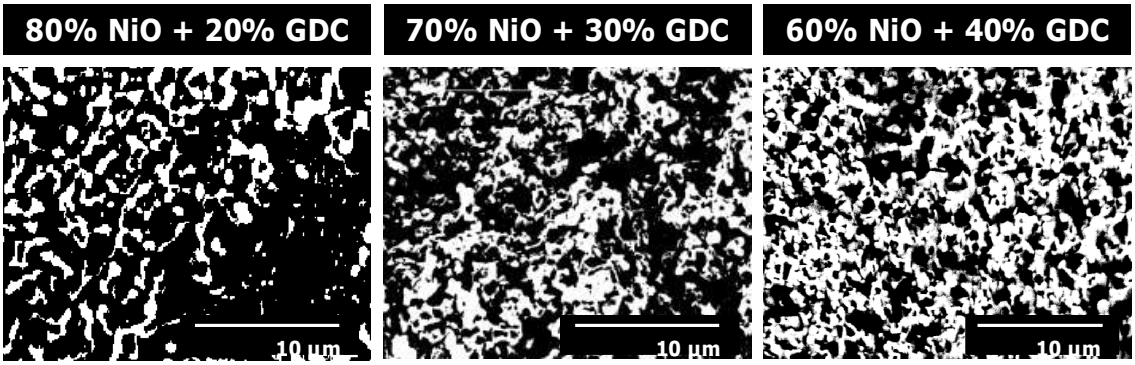


Figura 7.5 Micrografías SEM, de los ánodos de diferentes composiciones de NiO-GDC, obtenidas con el detector de electrones retrodispersados (fase de Ni corresponde al color negro y la fase de GDC en blanco).

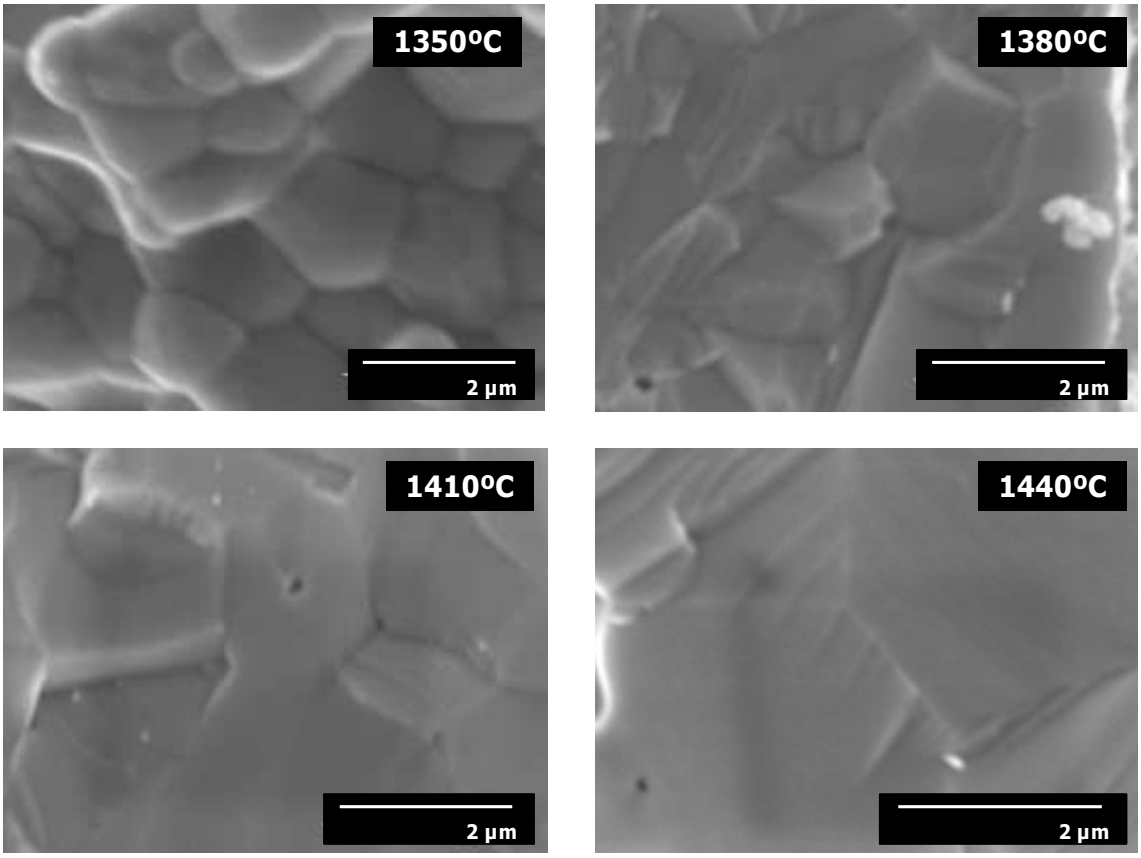


Figura 7.6 Micrografías SEM correspondientes a la variación del tamaño de grano del electrolito con la temperatura de sinterización.

La densificación del electrolito de GDC + 2% (en peso) de acetato de cobalto tiene lugar simultáneamente a la sinterización del ánodo de NiO-GDC (60-40%). Así en la **Figura 7.6** se muestra la variación del tamaño de grano del electrolito con la temperatura. En el rango de 1350ºC a 1440ºC, el diámetro de los granos de GDC se incrementa con la temperatura. En la **Figura 7.7**, se observa que la temperatura óptima de sinterización es 1350ºC, ya que la densificación es incompleta por debajo de ésta, mientras que por encima de dicha temperatura se forman progresivamente mayor cantidad de poros abiertos por la rápida volatilización del CoO y/o por el desprendimiento del oxígeno producido como consecuencia de la reducción de una fracción del CeO_2 a Ce_2O_3:

$$2\ CeO_2 \rightarrow Ce_2O_3 + \tfrac{1}{2}\ O_2$$

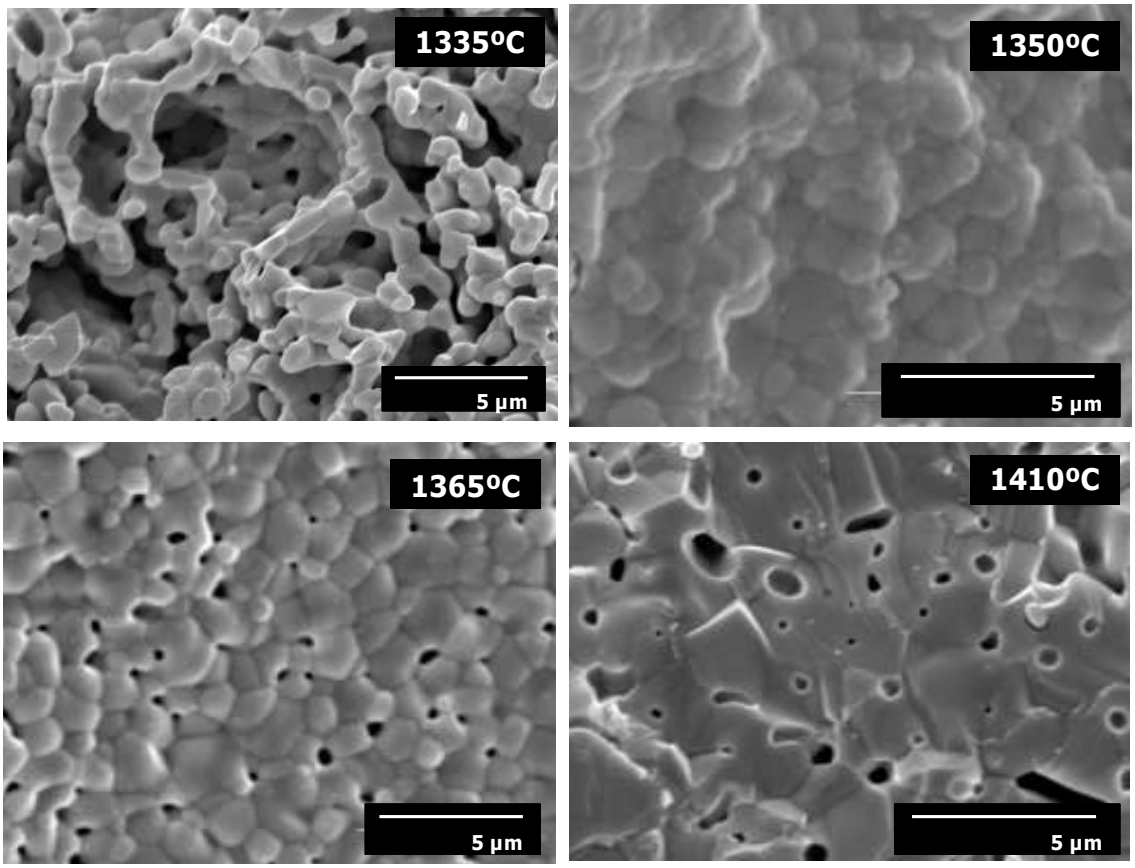


Figura 7.7 Micrografías SEM correspondientes a la optimización de la temperatura de sinterización del electrolito.

7.1.2 PREPARACIÓN DEL CÁTODO

Los cátodos de LSC + 10% de GDC en peso se han preparado a partir de los óxidos obtenidos con anterioridad, mezclándolos en un mortero de ágata y depositándolos por serigrafía directamente sobre la capa densificada del electrolito de GDC, usando una tinta con la misma resina comercial que en el electrolito (ver **Figura 7.8** y **7.9**). La sinterización del cátodo se ha realizado mediante un tratamiento térmico, junto con el ánodo y el electrolito, a 650ºC en el mismo horno y atmósfera dónde se realizan las medidas eléctricas de la pila.

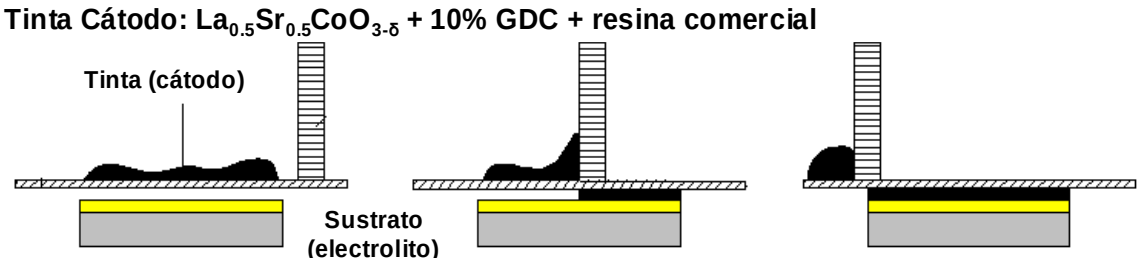


Figura 7.8 Esquema del proceso de serigrafiado del cátodo sobre el electrolito densificado, la tinta de LSC+GDC pasa a través del tamiz al desplazar la espátula y depositándose así sobre electrolito densificado.

Figura 7.9 Aspecto del cátodo de la pila, depositado sobre el electrolito densificado, antes de introducir la pila en el reactor de medidas eléctricas.

7.1.3 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA PILA SOPORTADA SOBRE EL ÁNODO

En la **Figura 7.10c**, se muestra detalladamente la microestructura de una pila de combustible con el ánodo y electrolito preparados a 1350ºC. El electrolito de GDC soportado sobre el

ánodo tiene 15 µm de espesor, y sobre éste se soporta el cátodo de 30 µm de espesor. Ambas capas son homogéneas y uniformes, tanto en espesor como en microestructura, lo cual confirma que el proceso de serigrafiado se ha realizado correctamente.

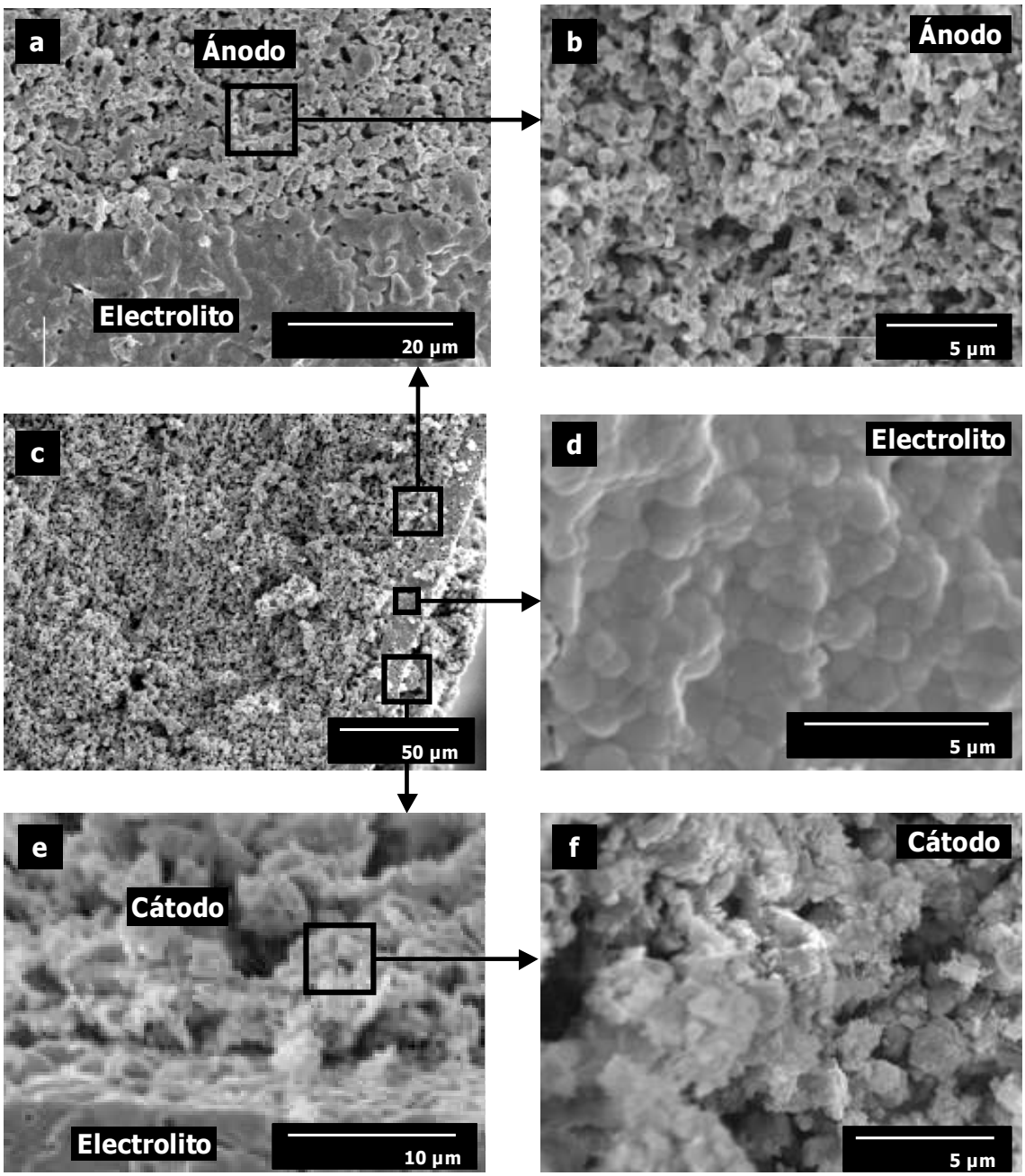


Figura 7.10 Micrografías SEM de una pila de combustible con un electrolito de GDC de 15 µm de espesor soportado sobre el ánodo. a) Intercara ánodo-electrolito. b) Ánodo. c) Celda vista de perfil. d) Electrolito. c) Intercara electrolito-cátodo. d) Cátodo.

En las micrografías correspondientes a las **Figuras 7.10b, d** y **f** se muestran las microestructuras ampliadas del ánodo, electrolito y cátodo, respectivamente. Se observa un electrolito densificado homogéneamente, con baja densidad de defectos (existe baja densidad de poros cerrados y abiertos) y con un tamaño medio de grano de 1 μm. El ánodo posee una microestructura con poros conectados entre sí, parte de los cuales se generan en la etapa de conformado del ánodo por prensado uniaxial y otra fracción por el desprendimiento del oxígeno a consecuencia de la reducción del NiO que contenía inicialmente el ánodo en verde. La porosidad en el cátodo es superior a la del ánodo debido a que la temperatura del tratamiento térmico del cátodo es inferior a la del ánodo (650ºC frente a 1350ºC).

Finalmente, en las **Figuras 7.10a** y **e** se observa que las intercaras ánodo-electrolito y electrolito-cátodo presentan buena adherencia y elevada densidad de puntos triples (Ni-GDC-gas), lo cual permite una buena transferencia de cargas entre los componentes de la pila.

7.2 FABRICACIÓN DE UNA SOFC SOPORTADA SOBRE EL ELECTROLITO

7.2.1 PREPARACIÓN DEL ELECTROLITO

Para la fabricación de una celda soportada mecánicamente sobre el electrolito se han preparado discos de GDC de 13 mm de diámetro y 0,3 mm de espesor por presión uniaxial a 3 Tn/cm^2 durante 30 segundos. En este caso y como se ha comentado en la fabricación de la pila soportada sobre el ánodo, en el polvo nanométrico de GDC se ha añadido un 2% en peso de acetato de cobalto con la finalidad de disminuir la temperatura de densificación del GDC.

A continuación los discos en verde se han sinterizado en aire a 1350ºC durante 5 horas para conseguir la densificación del electrolito de GDC (ver **Figura 7.11**). En la **Figura 7.12** se observa la disminución de volumen (40%) que tiene lugar en el electrolito antes y después de dicho tratamiento térmico.

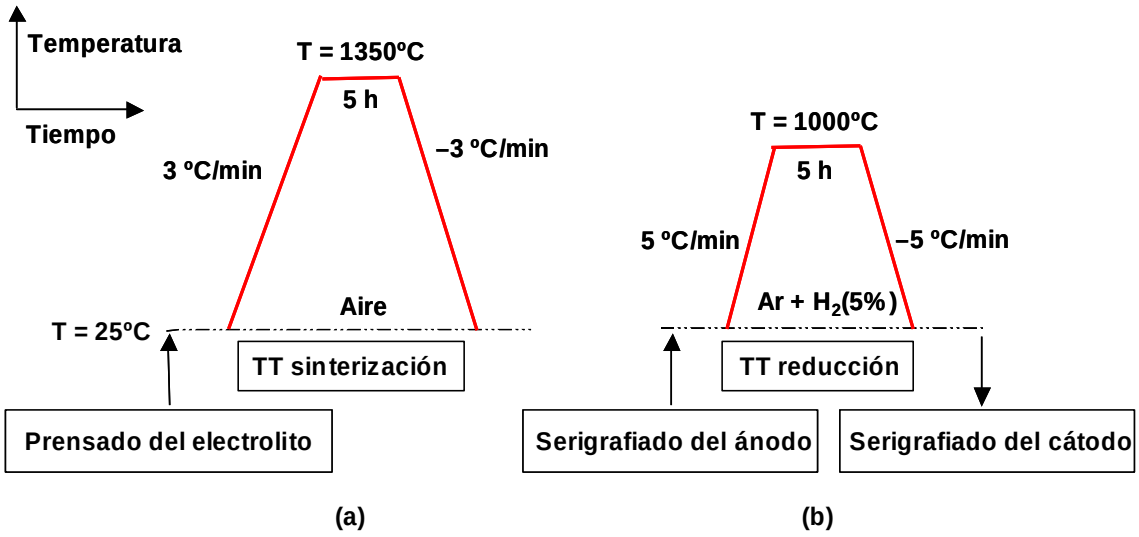


Figura 7.11 Esquema de los tratamientos térmicos de: a) sinterización del electrolito y b) reducción del ánodo-electrolito.

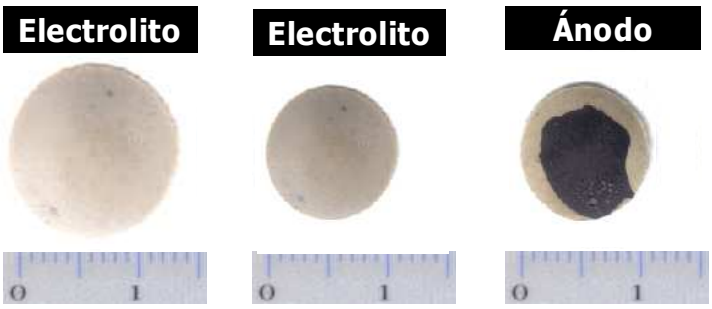


Figura 7.12 Aspecto del electrolito y ánodo de la pila en cada etapa de su procesado. a) Electrolito de GDC en verde después de su prensado uniaxial. b) Electrolito después del tratamiento térmico de sinterización. c) Ánodo después del serigrafiado.

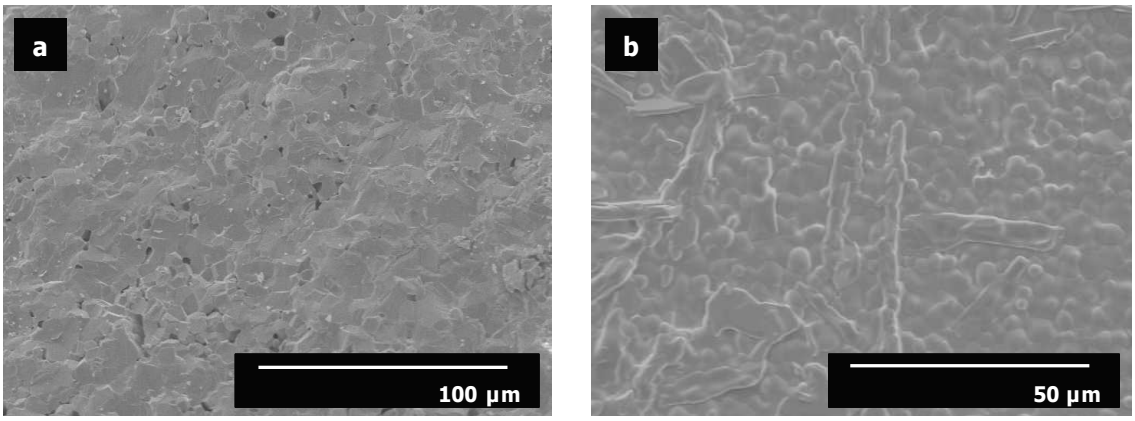


Figura 7.13 Micrografías SEM de un electrolito de GDC + 2% (en peso) de acetato de cobalto sinterizado a 1350ºC: a) Sección transversal. b) Superficie.

El tratamiento térmico de sinterización se ha optimizado para maximizar la densificación y minimizar la formación de defectos (grietas, poros...) en el electrolito, tal como se observa en la **Figura 7.13**. Se han optimizado el tamaño de grano de las partículas de GDC, así como la temperatura del tratamiento térmico, las rampas de calentamiento y enfriamiento.

7.2.2 PREPARACIÓN DEL ÁNODO

A continuación se ha depositado el ánodo de 30 µm de espesor por serigrafía directamente sobre la capa densificada del electrolito de GDC. Para ello se ha utilizado una tinta preparada con NiO (de tamaño micrométrico, comercial) + 10% de GDC en dispersados en resina comercial. La capa depositada del ánodo se ha tratado térmicamente a 1000ºC en una atmósfera reductora (Ar+5% H_2) para sinterizar y reducir el NiO del ánodo a Ni metálico (ver **Figura 7.11b**). La temperatura de este tratamiento térmico en atmósfera reductora no debe ser inferior a 1000ºC, puesto que tiene dos finalidades: la sinterización y reducción del ánodo. Por tanto, a temperaturas inferiores a 1000ºC el ánodo y el electrolito no se adhieren correctamente.

7.2.3 PREPARACIÓN DEL CÁTODO

Los cátodos se han preparado de manera similar a lo comentado en la fabricación de pila soportada sobre el ánodo, es decir, se ha depositado una tinta de LSC + 10% de GDC (usando la misma resina comercial que en el ánodo) por serigrafía directamente sobre la capa densificada del electrolito de GDC. La sinterización del cátodo se ha tratado térmicamente, junto con el ánodo y el electrolito, a 800ºC en el mismo horno y atmósfera dónde se realizan las medidas eléctricas de la pila.

7.2.4 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL DE LA PILA SOPORTADA SOBRE EL ELECTROLITO

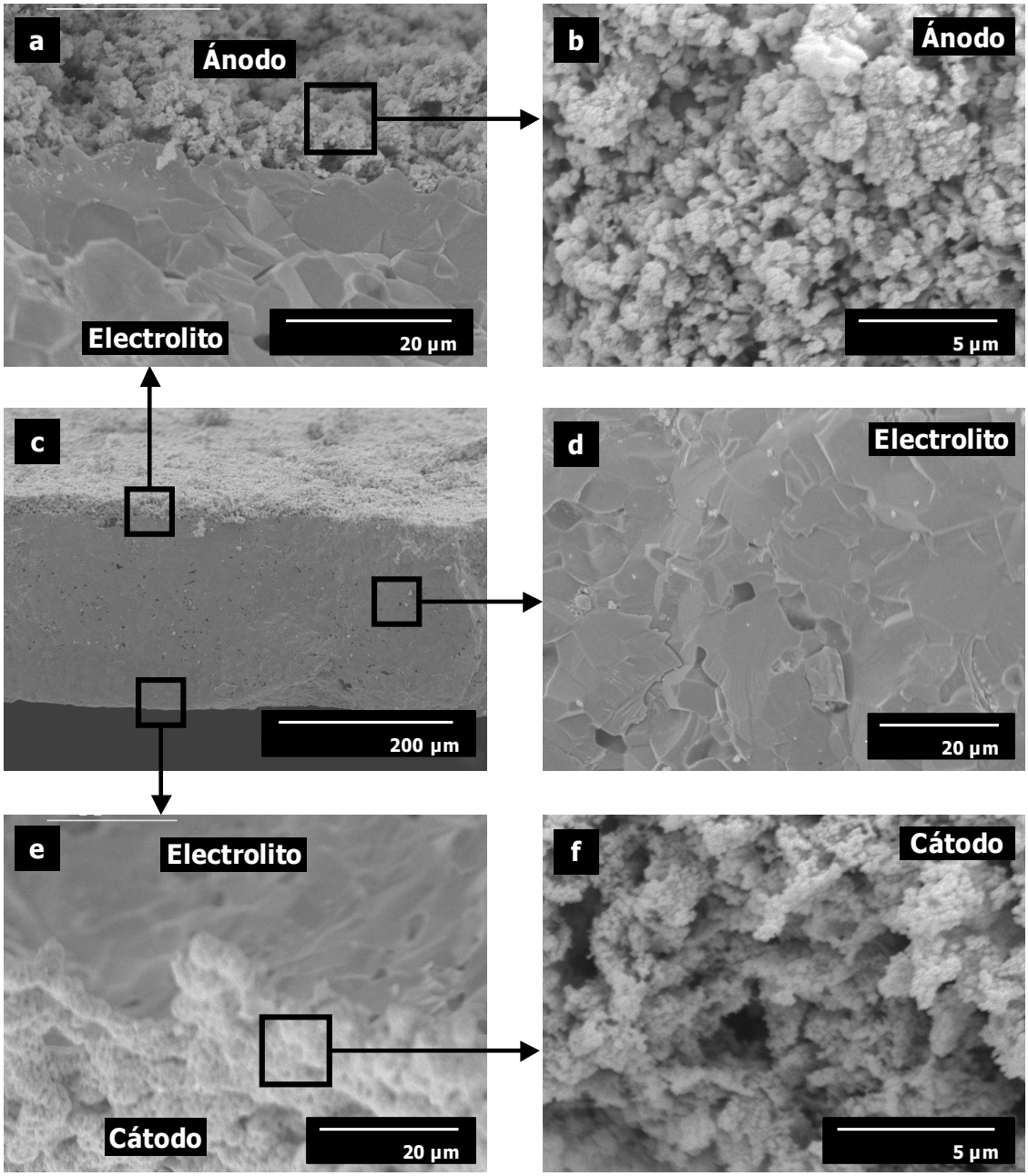


Figura 7.14 Micrografías SEM de una pila de combustible soportada sobre un electrolito de GDC de 200 µm de espesor. a) Intercara ánodo-electrolito. b) Ánodo. c) Celda vista de perfil. d) Electrolito. e) Intercara electrolito-cátodo. f) Cátodo.

En el resto de micrografías, **Figura 7.14b, d** y **f**, se muestran las microestructuras ampliadas del ánodo, electrolito y cátodo, respectivamente. Se observa un electrolito densificado homogéneamente, con muy baja densidad de defectos. El ánodo posee una microestructura con baja porosidad ya que presenta pocos poros por unidad de área, aunque sean con elevado tamaño, y un crecimiento desmesurado del tamaño de los granos de Ni ("coarsening") favorecido por la baja proporción de GDC en la mezcla NiO-GDC, que en este caso es tan solo del 10%. La porosidad en el cátodo es superior a la del ánodo debido a que la temperatura del tratamiento térmico del cátodo es inferior a la del ánodo, 800ºC y 1000ºC respectivamente.

8 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LAS PILAS FABRICADAS

8.1 METODOLOGÍA PARA LA CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE LAS PILAS

Para la caracterización eléctrica de las pilas y antes del tratamiento térmico de sinterizado del cátodo, los electrodos de la pila se han fijado a unos hilos de platino que actúan como colector de corriente. Para conseguir unos contactos eléctricos óptimos entre los electrodos y los hilos de platino, las superficies se han pintado con las tintas de Ni + 10% de GDC en peso para el ánodo y LSC + 10% de GDC en peso para el cátodo (se trata de la misma tinta que se ha utilizado en la deposición del cátodo). La tinta de Ni se ha preparado a partir de un polvo de Ni comercial con una pureza del 99,9% y 2,2-3,0 µm de tamaño medio de partícula. Por otra parte, se ha fijado un termopar adicional en el centro de la superficie del ánodo para determinar la temperatura real de la pila. El hecho de sinterizar simultáneamente el cátodo y los contactos en el horno dónde se llevarán a cabo las medidas eléctricas mejora sensiblemente las condiciones de medida, ya que así se minimizan las manipulaciones a las que debemos someter el dispositivo.

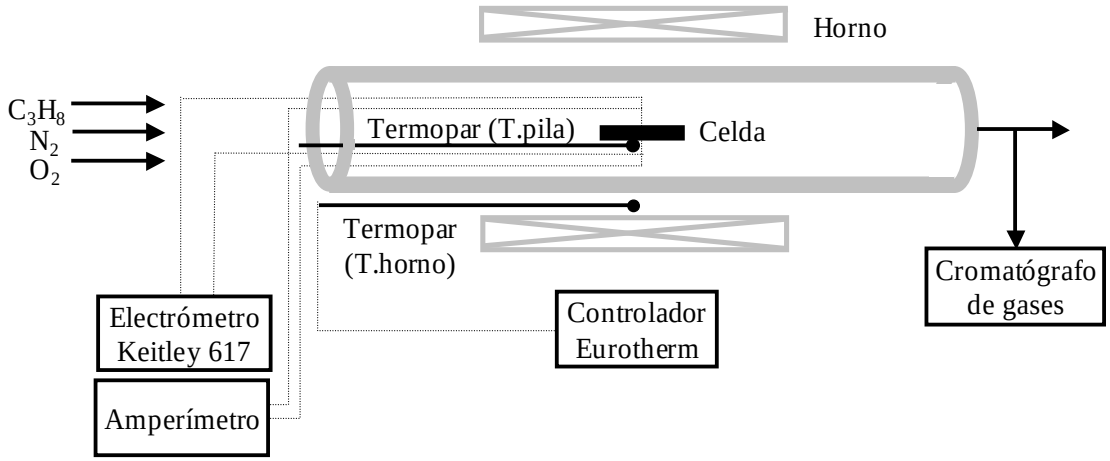


Figura 8.1 Esquema del reactor utilizado para la evaluación de las propiedades electroquímicas de las pilas de combustible preparadas.

La pila así fabricada se ha medido en configuración de una sola cámara, situándose en el interior de un reactor de cuarzo (tubo de 23 mm de diámetro interno) orientado horizontalmente, ver **Figura 8.1**, dónde se ha hecho circular una mezcla de nitrógeno y

oxígeno con la composición del aire (80-20%, respectivamente) a diferentes velocidades de flujo (221-442 ml/min). La influencia de la velocidad del combustible en las medidas eléctricas se ha analizado para flujos de propano de 0 a 50 ml/min y de 0 a 100 ml/min para el caso del metano.

El reactor de cuarzo se ha calentado mediante un horno tubular y las pilas de combustible han sido operativas entre 400-640ºC y 650-800ºC con propano y metano, respectivamente. Con el fin de determinar la temperatura de la pila se ha fijado un termopar en el ánodo de la muestra.

La fuerza electromotriz de la pila se ha medido mediante un electrómetro Keitley 617 con una resistencia de entrada de 10^{14} Ω. El valor de la densidad de corriente se ha determinado midiendo la caída de voltaje con una resistencia auxiliar conocida. Las curvas I-V (intensidad de corriente-voltaje) se han determinado utilizando un equipo para medir la corriente (amperímetro) y el voltaje con cargas variables conocidas.

Finalmente, las presiones parciales de los productos de la reacción se han determinado mediante la utilización de un cromatógrafo de gases, Agilent 3000, acoplado a la salida de los gases del reactor. Posee dos columnas independientes, una específica para detectar especies orgánicas tales como hidrocarburos (CH_4, C_3H_8...), CO, CO_2... y una segunda que detecta especies inorgánicas (Ar, O_2, N_2, H_2...). Para la determinación de la concentración de cada especie, previamente, ha sido necesario identificar su pico cromatográfico y también obtener su curva patrón en el rango de concentraciones de trabajo.

Con el fin de facilitar la comprensión de los siguientes puntos de este capítulo se recomienda la lectura del **Anexo B,** en el cual se comenta brevemente algunos conceptos generales de termodinámica y electroquímica de las pilas de combustible, y en particular de las SOFCs.

8.2 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE UNA SOFC SOPORTADA SOBRE EL ÁNODO OPERANDO CON C_3H_8

8.2.1 OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES OPERACIONALES

El objetivo de este apartado es la búsqueda y estudio de las condiciones de trabajo del sistema que proporcionen un mayor rendimiento. Los parámetros operacionales a optimizar son: la temperatura y las velocidades de flujo de aire e hidrocarburo (en este caso propano). Otro parámetro a optimizar es la presión a la cual opera la pila. En el presente trabajo no se ha realizado ya que el efecto de la presión sobre el rendimiento no es muy elevado (ver **Anexo B**), y por tanto, no compensa el montaje adicional de un compresor y de sellado de la cámara para garantizar la estanqueidad del sistema.

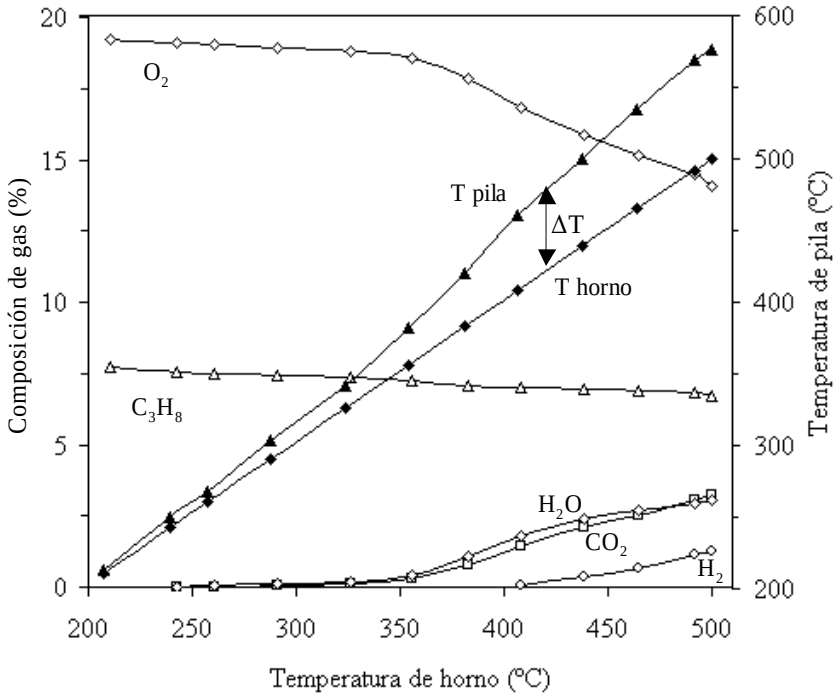


Figura 8.2 Análisis cromatográfico de los gases resultantes de una pila de combustible soportada sobre el ánodo a diferentes temperaturas.

Lo primero que ocurre, cuando se comienza a calentar la pila dentro del reactor, es la eliminación de la fracción orgánica en las tintas de los electrodos (entre 200-300ºC), antes

de llegar a la temperatura a la que empieza la oxidación parcial del propano para producir CO_2 + H_2 (400ºC).

Así, en la **Figura 8.2** se ha representado el análisis cromatográfico de la mezcla de gases que se obtiene en la salida del reactor. Se ha observado que la temperatura de las pilas es aproximadamente la misma que la del horno durante el calentamiento hasta que empieza a reformarse el propano (aparecen CO_2 y H_2O), aproximadamente a 325ºC. A partir de unos 400ºC y coincidiendo con la formación de H_2 en el reformado del propano, aparece una fuerza electromotriz, una corriente eléctrica y la temperatura de la pila aumenta drásticamente. La temperatura real de la pila alcanza unos 80ºC más que la temperatura del horno, dependiendo de las condiciones experimentales tales como el aislamiento del horno, la velocidad de flujo de propano, oxígeno... Al aumentar el flujo de propano se ha observado que la temperatura real de la pila se incrementa debido a que se activa la reacción de reformado del propano.

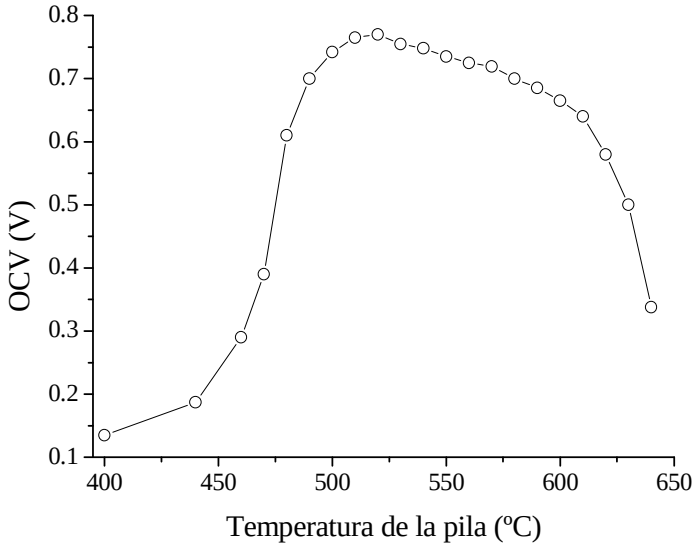


Figura 8.3 OCV en función de la temperatura de la pila de combustible soportada sobre el ánodo para una velocidad de flujo total fijada en 480 ml/min.

Si se sigue aumentando la temperatura de la pila, la fuerza electromotriz permanece prácticamente constante (~0,7 V) hasta que aparece una caída brusca de la misma a temperaturas de pila superiores a los 640ºC, tal y como se observa en la **Figura 8.3**, dependiendo de la presión parcial de propano. Esta caída del voltaje de la pila se debe a que

por encima de los 640ºC, el cátodo comienza a producir CO_2 e H_2 a partir de la misma reacción de oxidación del propano que ocurre en el ánodo, lo que provoca un aumento considerable de la presión parcial de estos gases en el cátodo. Por tanto, disminuyen las diferencias de presiones parciales de H_2 y O_2 entre el ánodo y el cátodo, que son las responsables de generar la fuerza electromotriz.

Como se ha comentado, el voltaje en circuito abierto (OCV) y la densidad de corriente disminuyen hasta cero unos pocos grados por encima de 640ºC, pero las propiedades eléctricas pueden recuperarse de nuevo bajando la temperatura del horno, puesto que estamos en condiciones de operación reversibles. Si la temperatura es demasiado elevada, las condiciones fuertemente reductoras del reactor pueden descomponer el LSC del cátodo. La resistencia total de la pila cae hasta unos pocos kohms durante el calentamiento (300-350ºC) dependiendo del espesor del electrolito y de la superficie pintada del cátodo. Típicamente, se ha medido de 1 a 3 kΩ para electrolitos de 20 µm y superficies de cátodo de 20 mm^2.

En otra serie de experimentos, se ha estudiado el efecto de la velocidad del flujo total (gas portador (aire sintético) + propano) sobre la temperatura de la pila y las propiedades eléctricas de la pila manteniendo constante la temperatura del horno. Previamente se ha realizado un barrido de OCV a diferentes temperaturas manteniendo constante la velocidad flujo total (480ml/min) para determinar la temperatura óptima de trabajo. Se ha observado que si se trabaja a una temperatura de 580ºC, el OCV es ligeramente superior a 0,7 V (ver **Figura 8.3**). Además se ha comprobado que aumentando ligeramente la temperatura, la disminución del OCV no se compensa con el incremento de la densidad de corriente, es decir, disminuye la densidad de potencia.

En la **Figura 8.4** se muestra la densidad de corriente y la temperatura de la pila en función de la velocidad de flujo total para una pila de combustible con un cátodo activo de 20 mm^2. La temperatura de la pila y la densidad de corriente siguen un comportamiento similar, es decir, ambos aumentan con la velocidad de flujo total. Ello se debe a que a medida que se incrementa la velocidad de flujo total, aumenta la cantidad de propano por unidad de tiempo disponible para la reacción de reformado del hidrocarburo (propano), la cual es muy

exotérmica. Por tanto, si se consume una mayor cantidad de propano por una mayor disponibilidad del mismo, se genera más calor, aumentando así la temperatura de la pila y la conductividad iónica del ión O^{2-} en el electrolito, la cual depende exponencialmente de la temperatura de la pila. La densidad de corriente es directamente proporcional a la conductividad iónica del ión O^{2-} en el electrolito, ya que a bajas temperaturas (inferiores a 600-700ºC) ésta es la etapa electroquímica que limita o controla la reacción de la pila.

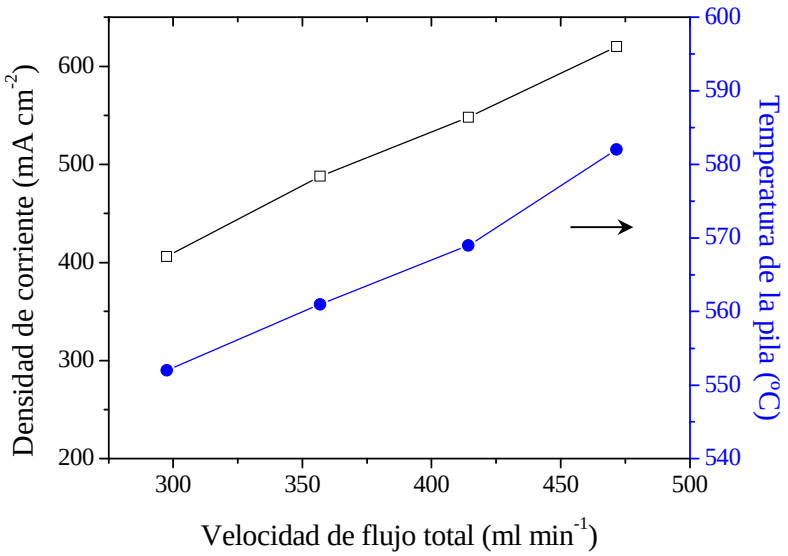


Figura 8.4 Densidad de corriente y temperatura de la pila en función de la velocidad de flujo total para una pila de combustible soportada sobre el ánodo de una sola cámara.

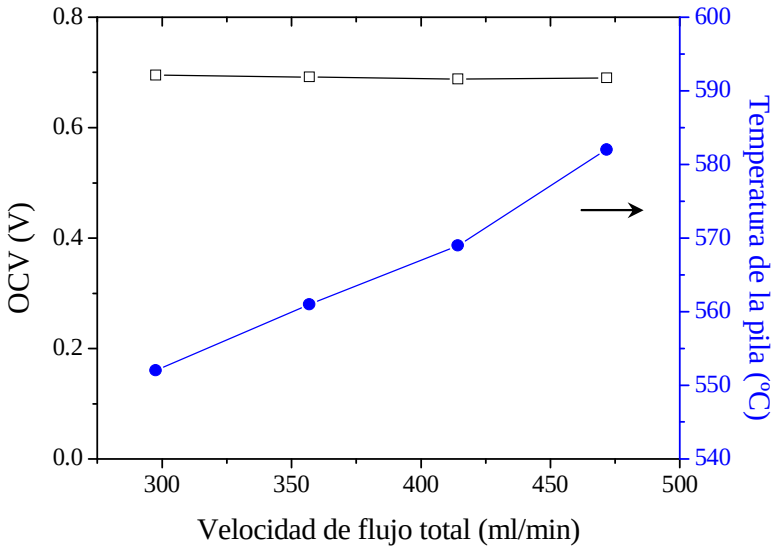


Figura 8.5 Voltaje en circuito abierto (OCV) y temperatura de la pila en función de la velocidad de flujo total para una pila soportada en el ánodo de una sola cámara.

Sin embargo, el OCV no es sensible a la variación de velocidad de flujo total (ver **Figura 8.5**). Teóricamente, tal como describe la ecuación de Nernst, si se aumenta la temperatura de la pila, aumentando la velocidad de flujo, el OCV debería disminuir. No obstante, en este caso probablemente el factor temperatura se ha compensado con la variación de las presiones parciales de los gases (H_2, O_2...) en el ánodo y el cátodo, provocada por la optimización de la relación de C_3H_8/O_2 para cada velocidad de flujo total.

Finalmente, en la **Figura 8.6** se observa gráficamente que a medida que se incrementa la velocidad de flujo total, el pico de densidad de potencia aumenta hasta alcanzar 88 mW/cm^2. La razón es la misma que para la relación entre la densidad de corriente y la velocidad de flujo total, es decir, la temperatura de la pila sube debido a que se activa la reacción de oxidación del propano (exotérmica). Este incremento de la agitación térmica produce un aumento de la conductividad iónica de los aniones O^{2-} en el electrolito, de la densidad de corriente, y por tanto, de la densidad de potencia.

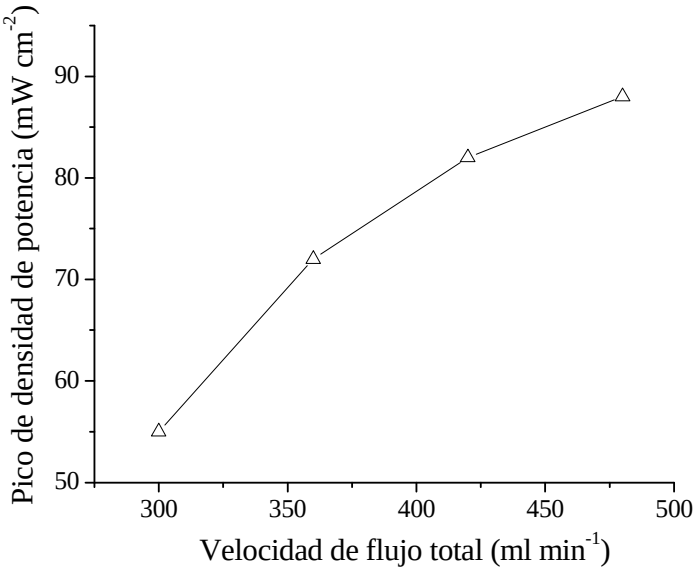


Figura 8.6 Pico de densidad de potencia en función de la velocidad de flujo total para una temperatura de horno de 500ºC.

En conclusión, la mayor densidad de potencia se obtiene con el máximo caudal que proporcionan los caudalímetros del laboratorio, es decir, 480 ml/min de los cuales 442 ml/min corresponden a aire sintético (350 ml/min de N_2 + 92 ml/min de O_2).

En otra serie de experimentos, se ha investigado la dependencia del OCV y la densidad de corriente con la velocidad de flujo de propano. Se ha determinado que hay un estrecho rango de velocidad de flujo de propano en el cual las propiedades eléctricas son óptimas. Unos pocos ml/min por encima o por debajo de la concentración óptima de propano disminuye drásticamente el OCV, la densidad de corriente y la densidad de potencia de la pila (ver **Figura 8.7**).

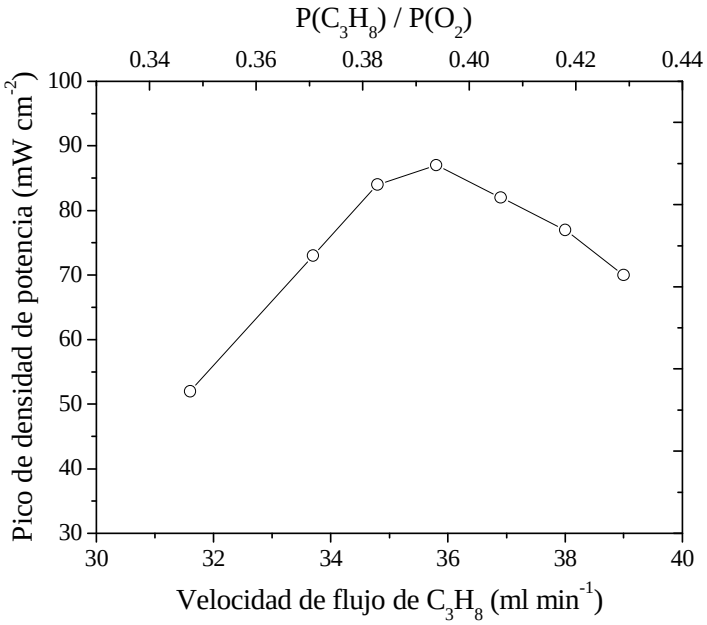


Figura 8.7 Densidad de potencia máxima en función de la velocidad de propano y de la relación de presiones parciales propano-oxígeno, para una velocidad de flujo total de 480 ml/min y una temperatura de horno constante de 500ºC.

8.2.2 RENDIMIENTO DE LA SOFC SOPORTADA SOBRE EL ÁNODO OPERANDO CON C_3H_8

En la **Figura 8.8**, se representan las curvas de descarga (V-I) y densidad de potencia en función de la densidad de corriente para una pila operando a 510 y 579ºC, y a unas velocidades de flujo de propano y total (propano + aire) de 36 ml/min y 478 ml/min, respectivamente. Las pilas de combustible muestran las mismas características eléctricas después de varias horas de reacción y de diversos ciclos de operación. En dicha figura se puede observar que la densidad de potencia alcanza un máximo de 88 mW/cm^2 para una densidad de corriente de 300 mA/cm^2. Tanto la densidad de potencia como el voltaje en

circuito abierto (~ 700 mV) son sensiblemente inferiores a los consultados en la literatura en condiciones similares **[6-12,37]**. Probablemente este comportamiento ocurre debido a la existencia de algunos defectos (microgrietas y/o poros abiertos) en el electrolito, los cuales se atribuyen a la formación esporádica de aglomerados de GDC en la tinta utilizada para fabricar el electrolito y/o a la incorrecta distribución (accidental) de la tinta sobre la superficie del ánodo. Existe una correlación entre la densidad de defectos y la disminución drástica de las propiedades eléctricas (ver **Figura 8.9** y **8.10)**.

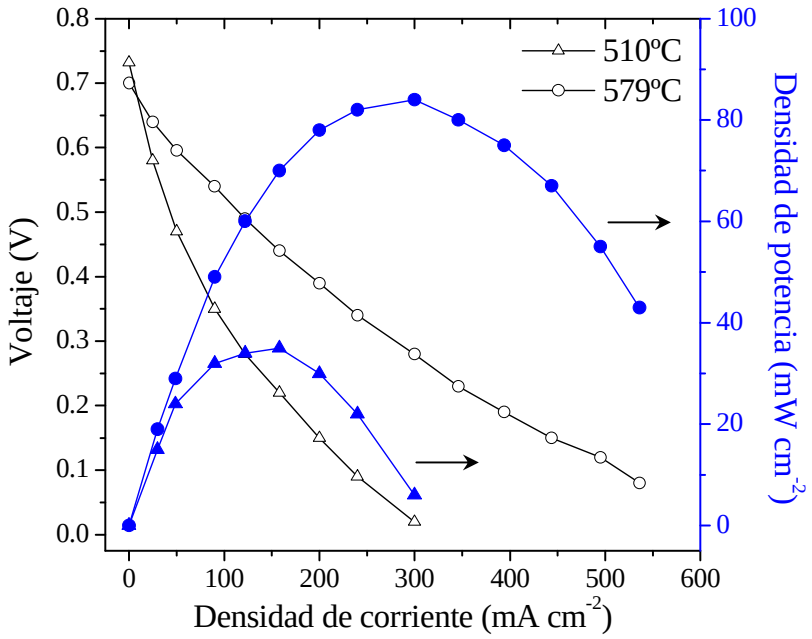


Figura 8.8 Voltaje y densidad de potencia en función de la densidad de corriente para una pila soportada sobre el ánodo de una sola cámara.

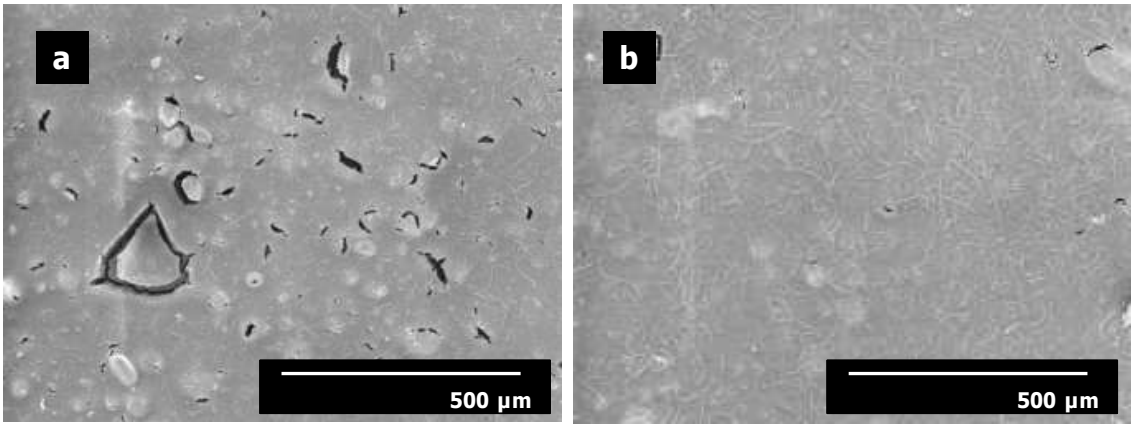


Figura 8.9 Micrografías SEM de las superficies de dos electrolitos con elevada densidad de defectos (a) y con baja densidad (b).

Finalmente, en la **Figura 8.10** se puede observar una disminución del 40% en el OCV para una pila con elevada densidad de defectos respecto a una con baja densidad de defectos. El ánodo de Ni/GDC y el cátodo de LSC/GDC son estables en estas condiciones experimentales **[36]**. Sin embargo, el comportamiento a tiempos mayores y la estabilidad frente a ciclos térmicos deben ser estudiadas con mayor detalle para determinar la verdadera estabilidad de la pila.

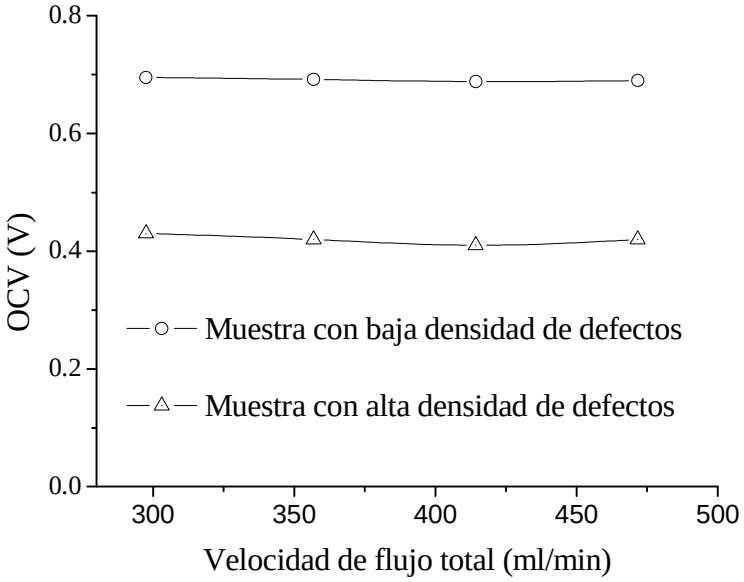


Figura 8.10 Voltaje en circuito abierto (OCV) de dos pilas de combustible soportadas sobre el ánodo con diferentes densidades de defectos en los electrolitos de GDC.

8.2.3 COMPARATIVA ENTRE EL OCV EXPERIMENTAL Y EL TEÓRICO

El OCV obtenido cuando se optimizan las condiciones experimentales es ligeramente superior a 0,7 V. Este resultado, algo inferior comparado con los valores obtenidos por otros investigadores como Hibino *et. al*. y SM. Haile *et. al*. **[11,30,31]**, está bastante lejos del valor del OCV teórico ya que para un rango de temperaturas de entre 500 y 700ºC oscila entre 1,1 y 1V, respectivamente.

En la **Figura 8.11**, se representan los factores que contribuyen inevitablemente a la diferencia que hay entre el OCV experimental y el teórico. En la línea continua superior se

representa el cálculo del OCV (teórico) en función de la temperatura para una pila de combustible de una sola cámara ideal con un electrolito de GDC con conductividad puramente iónica y electrodos electroquímicamente ideales (con sobrepotenciales nulos). Mientras, en la línea continua inferior con cuadrados, se representa el OCV obtenido experimentalmente para una pila de combustible de una sola cámara **[39].**

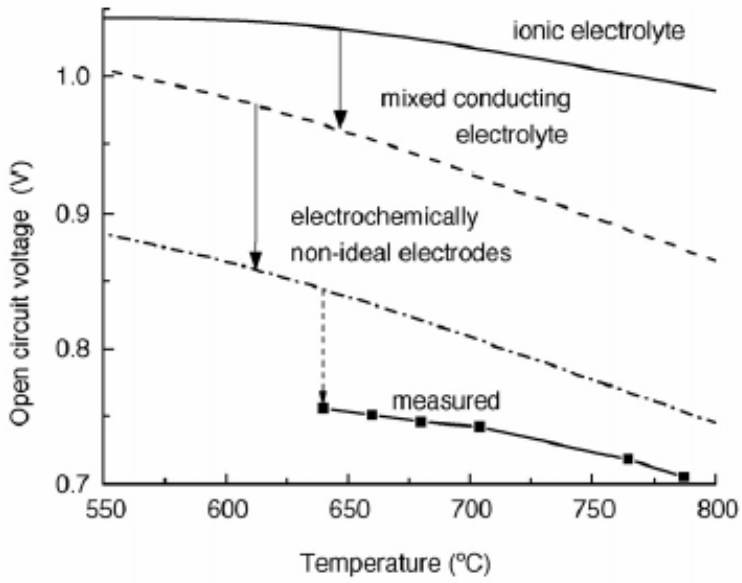


Figura 8.11 Comparación del OCV teórico y experimental en función de la temperatura para una pila de combustible con GDC como electrolito y de una sola cámara operada con metano .

La diferencia de voltaje entre el caso ideal y el experimental se explica por la conductividad electrónica del electrolito, ya que el GDC es un conductor mixto (iónico-electrónico) a temperaturas altas y en condiciones reductoras una fracción de Ce^{4+} puede pasar a Ce^{3+}, quedando electrones libres en electrolito. Este factor explica que en pilas con electrolitos no conductores puramente iónicos (YSZ o LSGM) tengan un voltaje superior (~100-150 mV) a las pilas de ceria dopada con Gd o Sm (GDC o SDC). Un segundo factor es la presencia de sobrepotenciales intrínsecos en cada electrodo.

Finalmente, otro factor a tener en cuenta cuando se realiza el cálculo teórico, son los errores de aproximación cometidos al suponer que la presión parcial de O_2 en el cátodo es idéntica a la de entrada del reactor o que en el ánodo existe un equilibrio químico en base a las presiones parciales de los gases de entrada. Los procesos de difusión y los gradientes de

concentración en los electrodos provocan una disminución de las especies en los puntos de contacto triple, y por tanto, una disminución del OCV.

8.2.4 COMPORTAMIENTO TÉRMICO DE LA SOFC SOPORTADA SOBRE EL ÁNODO OPERANDO CON C_3H_8

Uno de los aspectos más interesantes de las pilas que se han fabricado en este trabajo es su diseño de una sola cámara de manera que el calor liberado en el proceso de oxidación del hidrocarburo se puede aprovechar para mantener e incluso incrementar la temperatura de operación de la pila sin necesidad de proporcionar calor de forma externa. Para minimizar las pérdidas de calor del sistema se ha trabajado con un horno más cerrado, es decir, con menor distancia entre la pared cilíndrica del horno y la muestra para conseguir una mayor estanqueidad térmica.

En este apartado se pretende estudiar la autosostenibilidad térmica de la pila. Para ello se ha calentado la pila hasta la temperatura de operación habitual, a la de máxima potencia, a una temperatura de horno de 500ºC correspondiente a unos 590ºC de pila manteniendo unas velocidades de flujo de los reactantes de 350 ml/min de N_2 + 92 ml/min de O_2 + 35 ml/min de C_3H_8. Después de operar en circuito abierto durante una hora, tiempo suficiente para que la SOFC llegue a un equilibrio lo suficiente estable, se desconecta el horno. De esta manera se obtiene experimentalmente la evolución temporal de la temperatura de la pila. A medida que transcurre el tiempo de la prueba de la temperatura de la pila disminuye progresivamente debido a que el calor de reformado es insuficiente para mantener la pila a la temperatura de inicio de la prueba.

Para evaluar la velocidad de enfriamiento de la pila operando y su aportación en el mantenimiento de la temperatura de la misma, se ha hecho otra prueba similar a la anterior con el horno vacío, manteniendo las velocidades de flujo de los diversos reactantes de forma semejante al experimento con pila.

En la **Figura 8.12**, se representan y comparan las curvas de enfriamiento con el tiempo correspondientes a la pila en horno apagado y horno apagado sin pila. Cuando el horno

permanece sin pila se puede ver que la caída de la temperatura con el tiempo es más acusada sobretodo al principio del experimento, a temperaturas superiores a los 450ºC, describiendo una función exponencial negativa. En la curva de la pila la temperatura cae de forma sostenida hasta los 500ºC, a partir de dicha temperatura la caída es bastante pronunciada debido a que por debajo de 500ºC disminuye bruscamente la oxidación de propano (ver **Figura 8.2**), y por tanto, el calor cedido por el reformado.

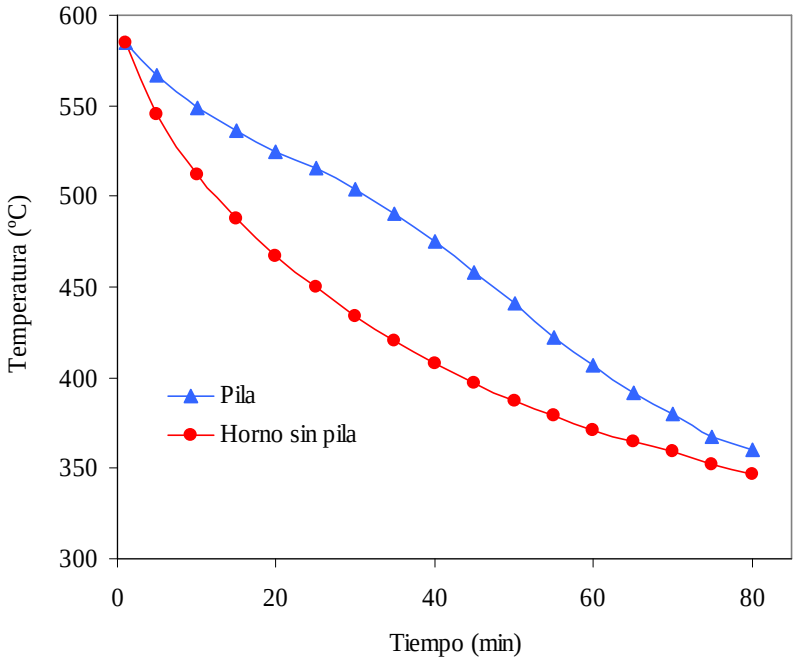


Figura 8.12 Temperatura de la pila de combustible y del horno sin pila en función del tiempo después de ajustar el set point del horno a temperatura ambiente. La velocidad de flujo de los reactantes es de 350 ml/min de N_2 + 92 ml/min de O_2 + 35 ml/min de C_3H_8.

En conclusión, se ha observado que la contribución del calor generado por la pila en el reformado del propano es importante, pero insuficiente para autosostener la reacción. Ello se debe a que el horno está sobredimensionado respecto a la pila. Así pues, equilibrando las dimensiones de la pila y el horno, y mejorando el aislamiento del horno (en el caso de una hipotética aplicación el aislamiento de la pila), se puede pensar en conseguir la total autosostenibilidad térmica del sistema.

8.3 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE UNA SOFC SOPORTADA SOBRE EL ELECTROLITO OPERANDO CON C_3H_8

Para la caracterización de esta configuración se ha seguido un procedimiento análogo a la pila soportada sobre el ánodo.

8.3.1 OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES OPERACIONALES

En primer lugar, se ha estudiado la variación del voltaje en circuito abierto (OCV) con la temperatura (ver **Figura 8.13**). Para ello se ha optimizado la relación de los gases en la entrada del horno, es decir, se ha operado a unas velocidades de flujo de 442 ml/min de aire sintético (350 ml/min de N_2 + 92 ml/min de O_2) y 41 ml/min de C_3H_8. El OCV se ha mantenido por encima de 0,75 V en el rango de 475 a 640ºC. Si se comparan las curvas del OCV correspondientes a la pila soportada sobre el electrolito con la soportada sobre el ánodo (ver **Figura 8.3**) se puede apreciar que la primera polariza de 50 a 100 mV más que la soportada sobre el ánodo. Ello se debe a que en esta última existe una pequeña densidad de defectos en la capa fina del electrolito que produce que ambos electrodos contacten localmente dando lugar a microcortocircuitos (ver **Apartado 8.2.2**).

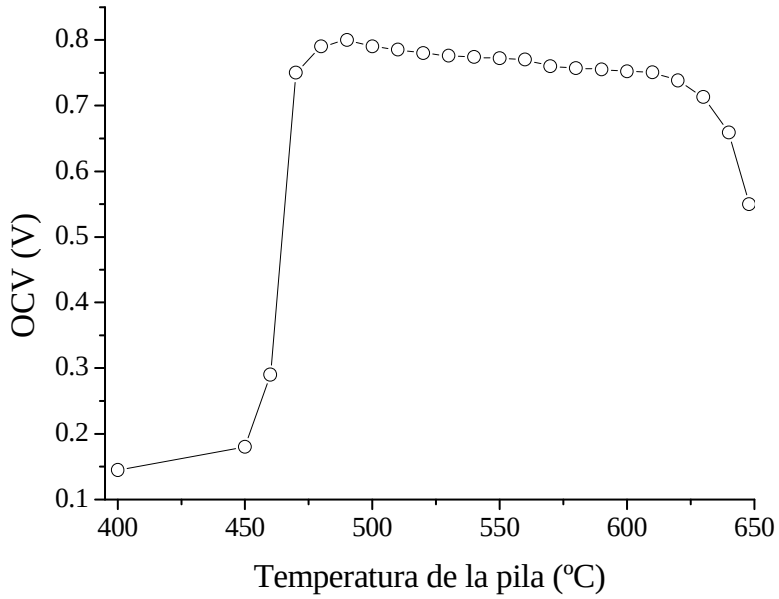


Figura 8.13 OCV en función de la temperatura de la pila de combustible soportada sobre el ánodo para una velocidad de flujo total fijada en 480 ml/min.

En otra serie de experimentos, se ha estudiado el efecto de la velocidad del flujo total (del gas portador (aire sintético) + propano) en la temperatura y en las propiedades eléctricas de la pila para una temperatura constante del horno. En la **Figura 8.14,** se representa la densidad de corriente y la temperatura de la pila en función de la velocidad de flujo total para una pila de combustible con un cátodo activo de 20 mm^2 calentado en el horno a una temperatura constante de 550ºC.

En dicha figura se observa que la densidad de corriente aumenta con velocidad de flujo. Este comportamiento es similar al de la pila soportada sobre el ánodo aunque en la pila soportada sobre el ánodo se obtiene el doble de densidad de corriente a temperaturas inferiores (550-582ºC). En cambio, el OCV no es sensible a la variación de velocidad de flujo total, se comporta de manera similar a la pila soportada sobre el ánodo, siempre que la variación de la temperatura se compense con la variación de las presiones parciales de los gases (H_2, O_2...) en ánodo y cátodo, es decir, optimizando la relación de C_3H_8/O_2 para cada velocidad de flujo total.

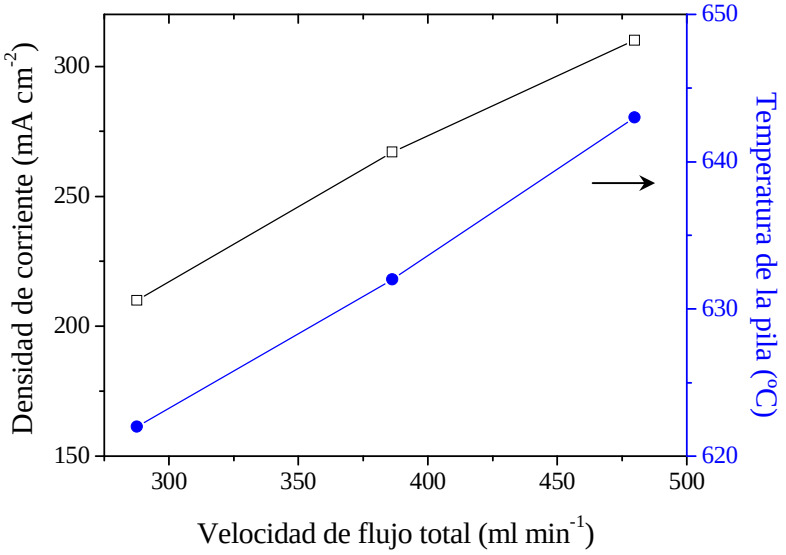


Figura 8.14 Densidad de corriente y temperatura de la pila en función de la velocidad de flujo total para una pila de combustible soportada sobre el electrolito de una sola cámara.

Finalmente, en la **Figura 8.15** se observa gráficamente que a medida que se incrementa la velocidad de flujo total, la temperatura de la pila sube debido a que se activa la reacción de oxidación del propano (exotérmica). Este incremento de la agitación térmica, como se

comentó para la pila soportada sobre el ánodo, produce un aumento de la conductividad iónica de los aniones O^{2-} en el electrolito, de la densidad de corriente y del pico de densidad de potencia hasta valores de 300 mA/cm^2 y 50 mW/cm^2, respectivamente.

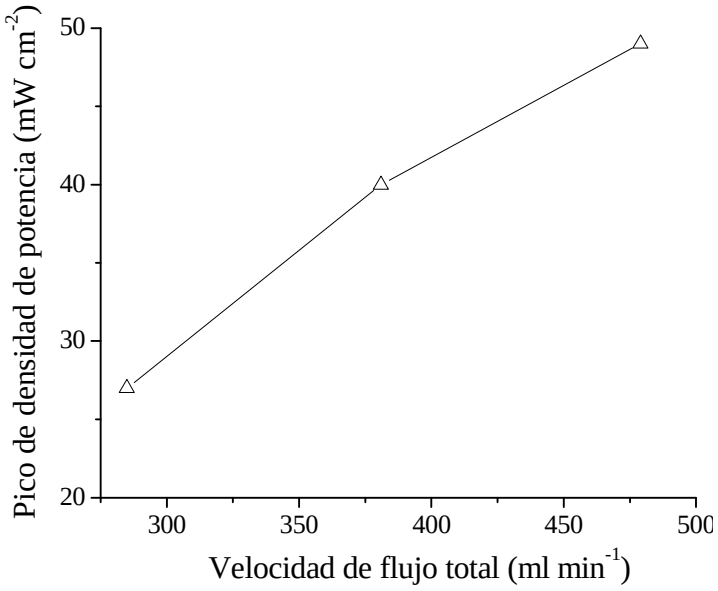


Figura 8.15 Pico de densidad de potencia en función de la velocidad de flujo total para una temperatura de horno de 550ºC.

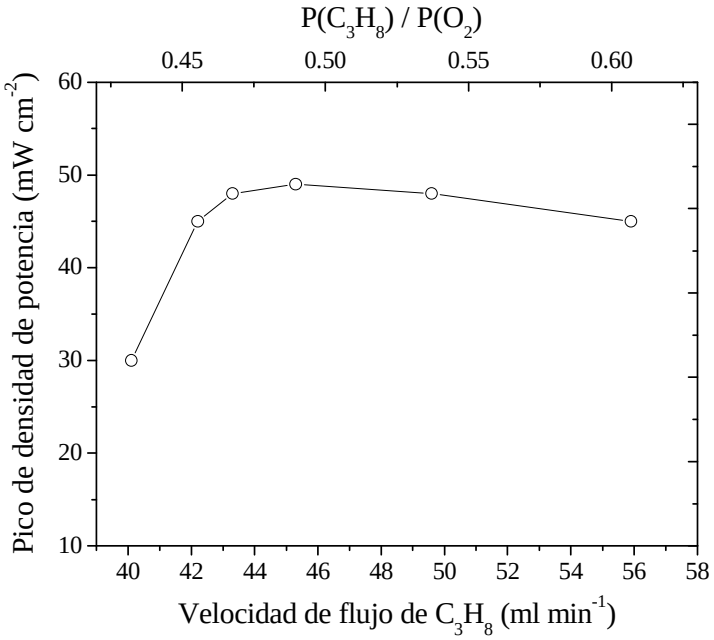


Figura 8.16 Densidad de potencia máxima en función de la velocidad de propano y de la relación de presiones parciales propano-oxígeno, a una temperatura de horno constante de 550ºC.

Por otra parte, se ha investigado la densidad de potencia máxima con la velocidad de flujo de propano. En la **Figura 9.16,** se observa que el pico de densidad de potencia es óptimo en un amplio rango de velocidades de flujo de propano. A un flujo de 45 ml/min de propano se obtiene la máxima densidad potencia y ésta decrece levemente si se continúa aumentando el flujo de propano. Este comportamiento es diferente al de las pilas de combustible de ánodo soportado de una sola cámara, dónde el valor óptimo de velocidad de flujo de propano aparece en una ventana muy estrecha **[32]**. Probablemente, esta diferencia observada se deba al espesor y a la porosidad del ánodo. Cuando el grosor del ánodo es pequeño, caso de pila soportada sobre el electrolito, entonces disminuye la dependencia con la presión parcial de propano ya que desaparecen los efectos difusivos.

8.3.2 RENDIMIENTO DE LA SOFC SOPORTADA SOBRE EL ELECTROLITO OPERANDO CON C_3H_8

En la **Figura 8.17**, se representan las curvas de descarga (V-I) y densidad de potencia en función de la densidad de corriente para una pila operando a 616 y 641ºC, a unas velocidades de flujo de propano y total (propano + aire) de 45 ml/min y 487 ml/min, respectivamente. Las pilas de combustible muestran las mismas características eléctricas después de varias horas de reacción, incluso sometiendo la pila a varios ciclos de operación.

En dicha figura se observa que la densidad de corriente cae linealmente con el voltaje y que el pico de la densidad de potencia es perfectamente simétrico. Probablemente este comportamiento ocurre porque la resistencia óhmica del electrolito es la pérdida que domina y limita el rendimiento de la pila, el cual es de 30 y 50 mW/cm^2 a 616 y 641ºC, respectivamente. Este rendimiento es sensiblemente inferior comparado con el de la pila soportada sobre el ánodo, incluso cuando esta última opera a 50ºC menos que la celda soportada sobre el electrolito. Ello confirma que disminuyendo el espesor del electrolito se consigue minimizar la resistencia del mismo, incrementar la densidad de corriente, y por tanto, la densidad de potencia, especialmente cuando la pila opera a bajas temperaturas.

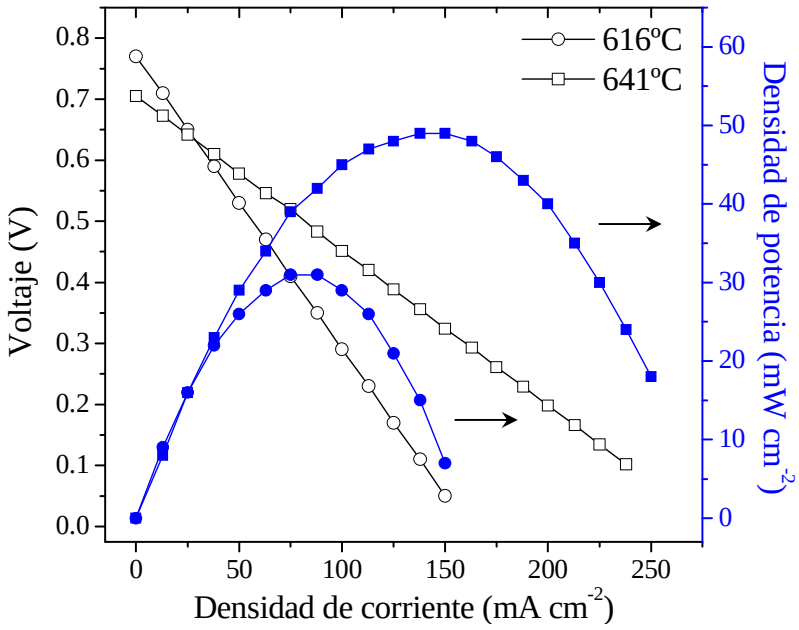


Figura 8.17 Voltaje y densidad de potencia en función de la densidad de corriente para una pila soportada sobre el ánodo de una sola cámara.

8.4 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE UNA SOFC SOPORTADA SOBRE EL ELECTROLITO OPERANDO CON CH_4

8.4.1 OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES OPERACIONALES

Seguimos el mismo esquema, análogo al del propano, para caracterizar las condiciones de operación con metano como combustible. En primer lugar, se ha analizado la composición de la mezcla de gases con la temperatura que se obtiene en la salida del reactor mediante cromatografía de gases. Tal como se muestra en la **Figura 8.18,** a medida que se incrementa la temperatura de horno, aumenta la conversión de metano a CO_2, y por tanto, dicha reacción cede un calor que se refleja en un aumento de la temperatura de la pila respecto a la temperatura de horno. Desde unos 650ºC aparece una fuerza electromotriz y una corriente eléctrica, las cuales coinciden con la formación de H_2 a partir de la oxidación parcial del metano. La temperatura real de la pila alcanza unos 40-50ºC más que la temperatura del horno. El gradiente térmico entre esta pila (soportada sobre el electrolito operada con

metano) y el horno (40-50ºC) es bastante inferior al de las pilas operadas con propano (80ºC), debido a que el metano tiene un poder calorífico inferior al propano.

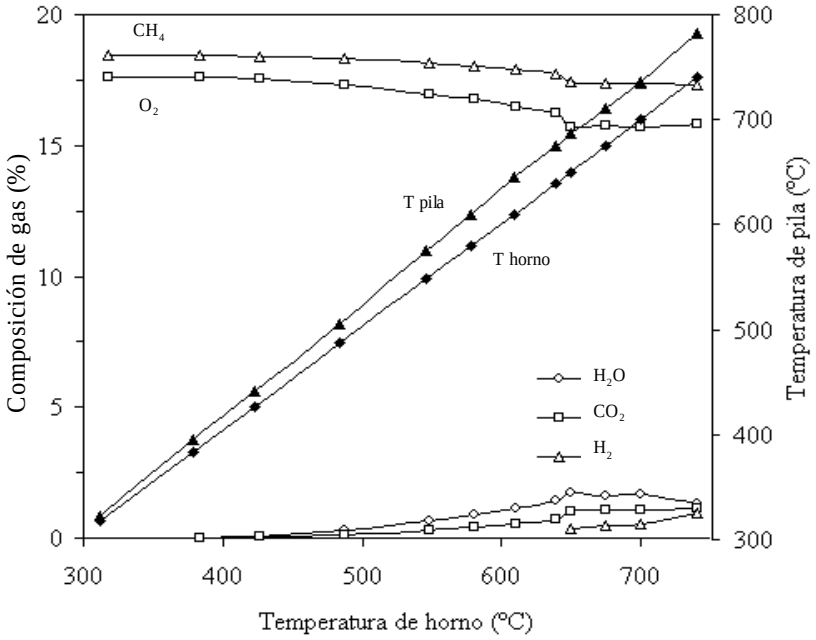


Figura 8.18 Análisis cromatográfico de los gases resultantes de una pila de combustible soportada sobre el electrolito a diferentes temperaturas de horno y una velocidad de flujo total fijada en 540 ml/min.

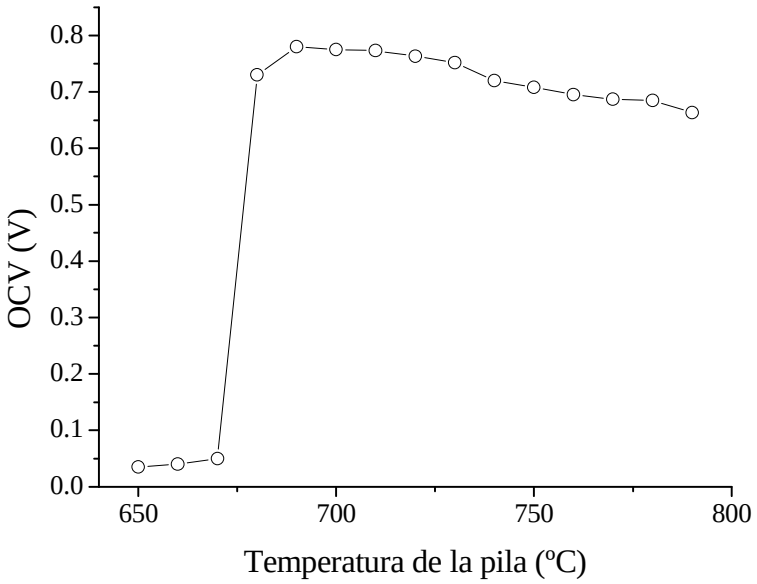


Figura 8.19 OCV en función de la temperatura de la pila de combustible soportada sobre el electrolito para una velocidad de flujo total fijada en 540 ml/min.

Como se muestra en la **Figura 8.19**, si se sigue aumentando la temperatura de la pila, la fuerza electromotriz cae progresivamente desde 0,75 V (a 650ºC) hasta 0,62V (a 800ºC). Esta caída del voltaje de la pila con la temperatura de la celda se debe, básicamente, a la conductividad electrónica del electrolito (GDC) y a que el cátodo comienza a producir de forma progresiva CO_2, H_2O e H_2 proporcionando un aumento considerable de la presión parcial de estos gases en dicho electrodo. Por tanto, disminuyen las diferencias de presiones parciales de H_2 y O_2 entre el ánodo y el cátodo, que son las responsables de generar la fuerza electromotriz.

Por otro lado, la resistencia total de la pila ha sido de 5 a 10 kΩ para una pila típica con un electrolito de 200 µm de espesor y una superficie del cátodo de 20 mm^2. Dicha resistencia es varias veces más elevada que la obtenida en la pila soportada sobre el ánodo ya que en esta pila el electrolito es unas 10 veces más grueso.

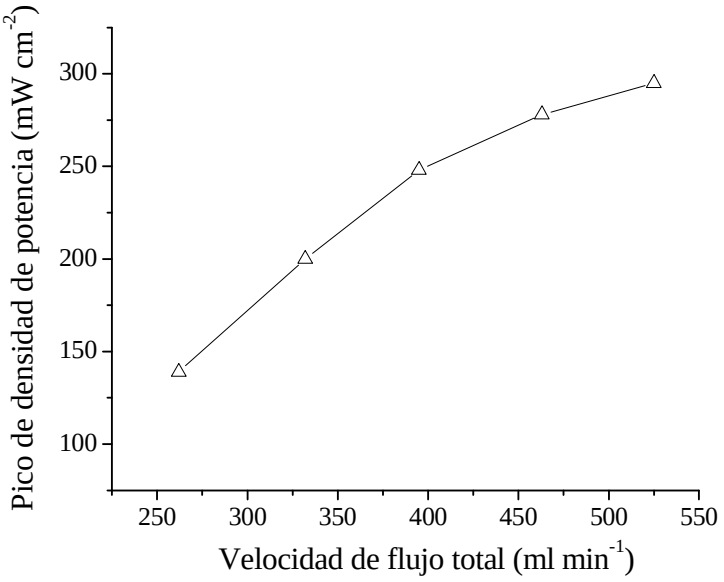


Figura 8.20 Pico de densidad de potencia en función de la velocidad de flujo total para una temperatura de horno de 740ºC.

Si se compara el voltaje en circuito abierto (OCV) en función de la temperatura de pila para una celda que opera con propano con el OCV obtenido cuando la misma pila trabaja con metano, se observan diversas diferencias. La principal está en el rango de temperaturas de pila en el cual se obtiene un OCV de 0,7 V para ambos gases, pues en el propano es de unos 480-630ºC mientras que en metano es de 650-800ºC aproximadamente. Este hecho está

relacionado con las temperaturas a la que se reforma u oxida cada hidrocarburo en el níquel para que la pila de un OCV óptimo, es decir, depende de la energía de activación que se requiere para oxidar cada hidrocarburo en un determinado material que actúa como catalizador. Como el metano es una molécula más estable que el propano, necesita más agitación térmica para oxidarse, y por tanto, temperaturas más elevadas para reformarse y polarizarse (OCV).

En otra serie de experimentos, se ha estudiado el efecto de la velocidad del flujo total (del gas portador (aire sintético) + metano) en la temperatura y en las propiedades eléctricas de la pila para una temperatura constante del horno (740ºC). Al aumentar el flujo total se ha observado un comportamiento similar al de las anteriores pilas de combustible de una sola cámara operadas con propano, es decir, se ha incrementado tanto la temperatura de la pila como la fracción de metano que se ha reformado. También se ha visto que la densidad de corriente así como la densidad de potencia han aumentado con la velocidad de flujo total (ver **Figura 8.20**). La razón de ello es la misma que se ha dado para las pilas operadas con propano y se ha discutido de forma extensa en los **Apartados 8.2.1** y **8.3.1.**

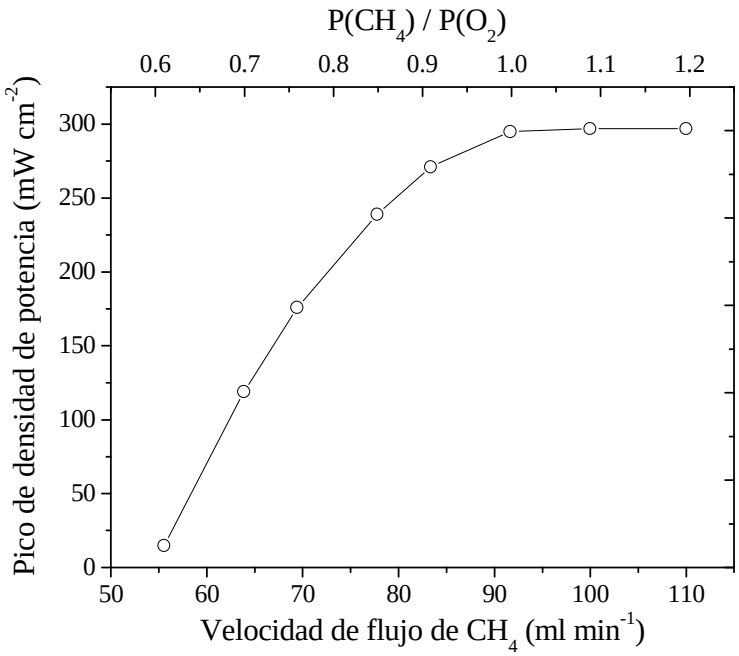


Figura 8.21 Densidad de potencia máxima en función de la velocidad de metano y de la relación de presiones parciales metano-oxígeno, a una temperatura de horno constante de 740ºC.

Finalmente, se ha estudiado la densidad de potencia máxima con la velocidad de flujo de propano. Tal y como se muestra en la **Figura 8.21,** el pico de densidad de potencia se estabiliza para un amplio rango de velocidades de flujo de metano (de 90-110 ml/min). Este comportamiento es similar al de las pilas de combustible de electrolito soportado de una sola cámara operadas con propano (ver **Apartado 8.3.1**).

8.4.2 RENDIMIENTO DE LA SOFC SOPORTADA SOBRE EL ELECTROLITO OPERANDO CON CH_4

En la **Figura 8.22**, se representan las curvas de descarga (V-I) y densidad de potencia en función de la densidad de corriente para una pila operando a 732, 745 y 780ºC, y a unas velocidades de flujo de total (metano + aire) 540 ml/min y de metano de 100 ml/min, respectivamente. Como se ha mencionado en otras ocasiones, las pilas de combustible muestran las mismas características eléctricas después de varias horas de funcionamiento y de varios ciclos de operación.

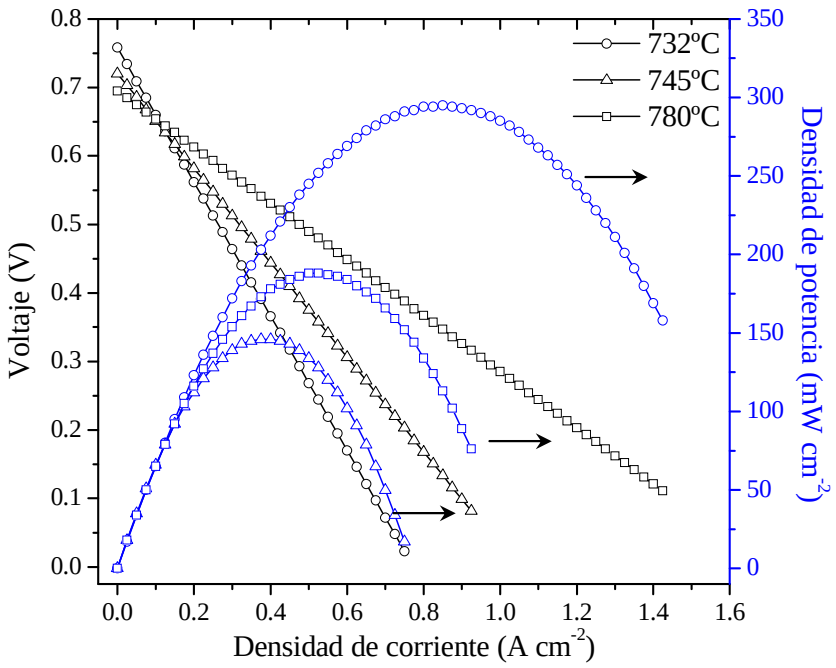


Figura 8.22 Voltaje y densidad de potencia en función de la densidad de corriente para una pila soportada en el ánodo de una sola cámara.

En dicha figura se puede observar que la densidad de potencia alcanza un máximo de 297 mW/cm^2 (a 780ºC) a una densidad de corriente de 850 mA/cm^2, los cuales son valores cercanos a los obtenidos por otros grupos en unas condiciones experimentales similares **[7-9,33]**.

Además en la mencionada figura se observa que la densidad de corriente cae linealmente con el voltaje, que el pico de la densidad de potencia es simétrico y que éste aparece a la mitad del valor de densidad de corriente máxima. Este comportamiento es característico de las pilas soportadas sobre el electrolito en las cuales el electrolito limita el rendimiento global por su elevada resistencia óhmica. Además, como no tiene grietas que provoquen el contacto entre electrodos, no hay pérdidas de polarización o voltaje. Tampoco existen problemas de difusión de los gases en los electrodos, los cuales suelen aparecer a elevadas densidades de corriente, ya que éstos son finos.

8.5 CARACTERIZACIÓN ELÉCTRICA DE UNA SOFC SOPORTADA SOBRE EL ÁNODO OPERANDO CON CH_4

8.5.1 OPTIMIZACIÓN DE LAS CONDICIONES OPERACIONALES

En la **Figura 8.23** se muestra la variación del voltaje en circuito abierto (OCV) con la temperatura, habiéndose optimizado la relación de los gases en la entrada del horno a unas velocidades de flujo de 442 ml/min de aire sintético (350 ml/min de N_2 + 92 ml/min de O_2) y 60 ml/min de CH_4.

En dicha figura se observa que el OCV no cae bruscamente con la temperatura. No obstante, se han obtenido unos valores bastante bajos puesto que oscilan entre 0,65 V (690ºC) y 0,52 V (775ºC). Por tanto, la pila soportada sobre el ánodo y operada con metano tiene un OCV sensiblemente inferior respecto a la soportada sobre el electrolito y operada con el mismo combustible (ver **Figura 8.19**). Esta diferencia entre ambas pilas, superior a los 150 mV, se debe principalmente a los mencionados defectos en la capa fina del electrolito de la celda soportada sobre el ánodo.

Por otro lado, se ha observado que existe una ventana estrecha de velocidades de flujo de propano en la cual el pico de densidad de potencia es óptimo, tal como se muestra en la **Figura 8.24**. Este comportamiento es similar al mostrado cuando este mismo diseño de pila opera con propano (ver **Apartado 8.2.1**).

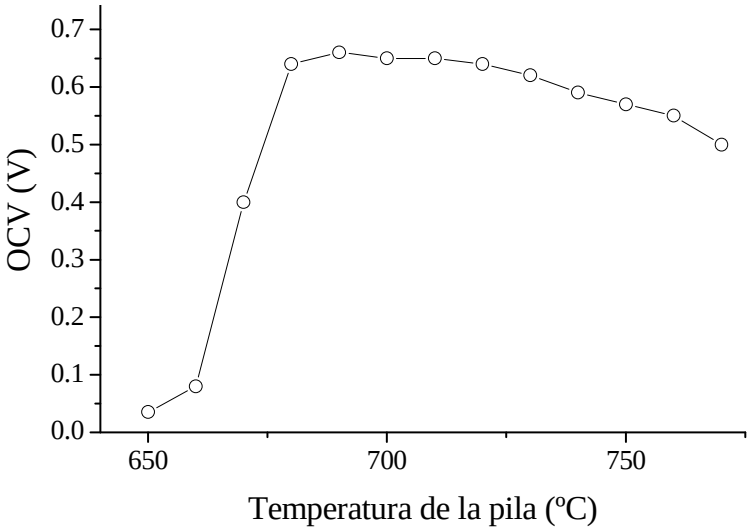


Figura 8.23 OCV en función de la temperatura de la pila de combustible soportada sobre el ánodo para una velocidad de flujo total fijada en 540 ml/min.

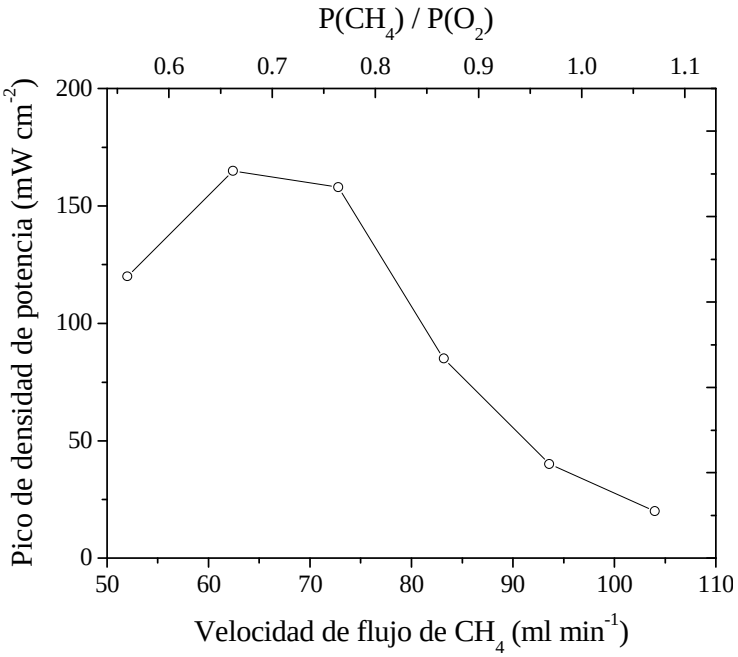


Figura 8.24 Densidad de potencia máxima en función de la velocidad de metano y de la relación de presiones parciales metano-oxígeno, a una temperatura de horno constante de 690ºC.

8.5.2 RENDIMIENTO DE LA SOFC SOPORTADA SOBRE EL ÁNODO OPERANDO CON CH_4

En la **Figura 8.25**, se representan las curvas de descarga (V-I) y densidad de potencia en función de la densidad de corriente correspondientes a una celda soportada sobre el ánodo operada a 731ºC, y a unas velocidades de flujo de metano y total (metano + aire) de 66 ml/min y 505 ml/min, respectivamente. En la mencionada figura se observa que la densidad de corriente cae linealmente con el voltaje hasta una densidad de corriente de 600 mA/cm^2. A partir de dicho valor, el voltaje disminuye rápidamente debido a que la difusión de los gases en el ánodo limita el rendimiento de la pila.

La máxima densidad de potencia que alcanza esta pila, una vez que se han optimizado las condiciones experimentales, es de 165 mW/cm^2 (a 731ºC) para una densidad de corriente de 500 mA/cm^2. Si se comparan estos resultados con los obtenidos por otros grupos trabajando en condiciones similares, se deduce que las pilas soportadas sobre el ánodo operadas con metano en una sola cámara estudiadas en este trabajo tienen unas prestaciones bastante inferiores (entre 1,5 y 4 veces menor) **[31,33]**.

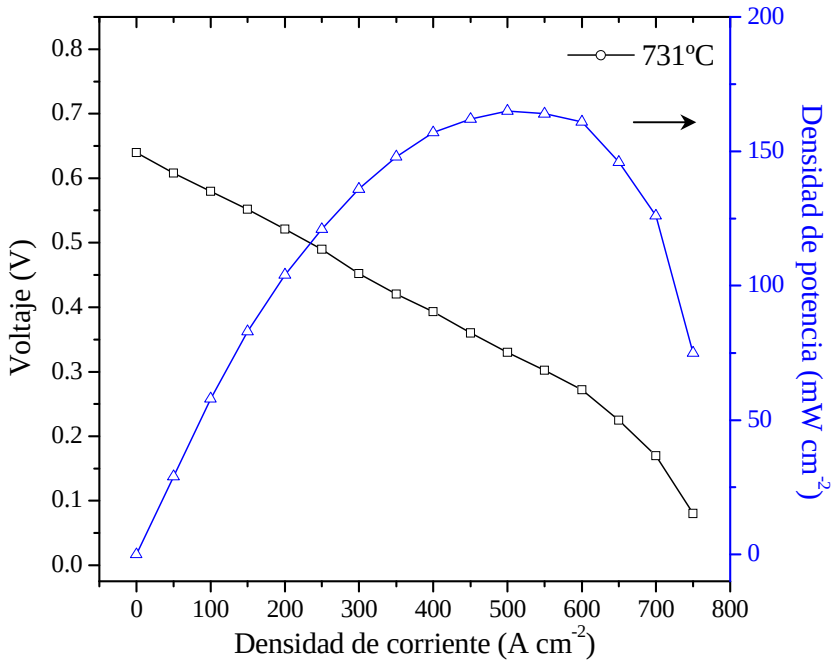


Figura 8.25 Voltaje y densidad de potencia en función de la densidad de corriente para una pila soportada en el ánodo de una sola cámara.

8.6 COMPARATIVA DE LAS PROPIEDADES ELÉCTRICAS DE LAS SOFCs SOPORTADAS SOBRE EL ÁNODO Y EL ELECTROLITO OPERANDO CON C_3H_8 Y CH_4

Como se ha comentado diversas ocasiones en este trabajo, a nivel estructural las principales diferencias entre una pila soportada sobre el ánodo con respecto a la soportada sobre el electrolito es que la primera posee un electrolito con un espesor un orden de magnitud menor que la segunda. Esta diferencia de espesor en el electrolito repercute decisivamente en la densidad de corriente, y en consecuencia, en la máxima densidad de potencia obtenida para cada una de ellas cuando operan con propano (ver **Tabla 8.1**). Así, una pila fabricada con los mismos materiales, si el electrolito se soporta sobre el ánodo tiene una potencia específica (88 mW/cm^2) de casi el doble respecto a la de una celda con el ánodo soportado sobre el electrolito (50 mW/cm^2), habiéndose optimizado las condiciones experimentales (flujo de los reactantes, temperatura de horno...) de manera independiente para cada una de ellas.

Otra diferencia observada entre ambas pilas se encuentra en el voltaje en circuito abierto, ya que la soportada sobre el electrolito polariza unos 50 mV más que la soportada sobre el ánodo. Ello se debe a que los defectos del electrolito son un factor mucho más trascendente en las capas finas que en los electrolitos másicos porque algunos pocos poros y/o grietas abiertas que traspasen el electrolito localmente (cuando la capa es fina) dan lugar a microcortocircuitos, la suma de los cuales representa el total de pérdida de tensión de la pila.

Finalmente, otro aspecto a considerar es el desfase entre las temperaturas de trabajo del horno y de la pila, el cual es de 60-80ºC en ambos tipos de celdas a pesar de que la conversión (porcentual) de propano en la pila soportada sobre el ánodo es superior debido a que tiene más cantidad de catalizador (níquel). No obstante, la menor conversión de la pila soportada sobre electrolito queda compensada con un mayor consumo, es decir, una mayor velocidad de flujo de propano.

En conclusión, desde un punto de vista de rendimiento eléctrico la mejor opción utilizando propano como combustible es la pila soportada sobre el ánodo porque consigue casi el doble de potencia que la otra alternativa operando a menor temperatura.

Tabla 8.1 Resumen de las propiedades eléctricas de las celdas de combustible de una sola cámara soportadas sobre el ánodo y el electrolito operadas con metano y propano.

COMBUSTIBLE	PROPANO		METANO	
SOFC SOPORTADA SOBRE	ÁNODO	ELECTROLITO	ÁNODO	ELECTROLITO
Rango de temperaturas de operación (ºC)	500-600	500-640	680-800	680-800
Máximo OCV (V)	0,75 (525ºC)	0,80 (490ºC)	0,65 (685ºC)	0,77 (690ºC)
Velocidades de flujo del combustible y total óptimas (ml/min)	36 (478)	44 (486)	63 (505)	92 (534)
OCV (V) a la máxima densidad de potencia	0,69 (579ºC)	0,70 (641ºC)	0,64 (731ºC)	0,66 (780ºC)
Densidad de corriente (mA/cm^2) a 0,35 V	260 (579ºC)	140 (641ºC)	460 (731ºC)	850 (780ºC)
Máxima densidad de potencia (mW/cm^2)	88 (579ºC)	50 (641ºC)	165 (731ºC)	297 (780ºC)

La temperatura de trabajo en una SOFC de una sola cámara que opera con metano es de 100-150ºC superior respecto a una que opera con propano toda vez que la oxidación del metano para producir hidrógeno se produce a mayor temperatura al tratarse de una molécula más estable (con un solo carbono) que el propano (con tres carbonos). Por tanto, el rendimiento y las propiedades eléctricas de cada tipo de pila depende del hidrocarburo con que se operen.

En la **Tabla 8.1** se observa que la pila soportada sobre el electrolito obtiene un OCV y una densidad de corriente y potencia superiores a la soportada sobre el ánodo después de optimizar las condiciones experimentales (flujo de los reactantes, temperatura de horno...) de manera independiente para cada una de ellas. Sin embargo, cuando estas mismas pilas operan con propano el rendimiento es superior en la soportada sobre el ánodo. Ello se debe a que a bajas temperaturas (inferiores a 600ºC) el componente que limita el rendimiento de la celda es el espesor del electrolito por su elevada resistencia óhmica ya que la conductividad iónica del anión óxido depende exponencialmente de la temperatura. En cambio a temperaturas de trabajo superiores a 700ºC, como en el caso de las pilas que operan con metano, este factor no tiene tanta importancia en el rendimiento global de la celda.

A medida que se opera a temperaturas más elevadas los factores como la porosidad y espesor de los electrodos, especialmente el ánodo de la celda soportada sobre el ánodo, se vuelven más críticos ya que son decisivos para la difusión de los gases. A mayor temperatura también tiene una mayor trascendencia la densidad de defectos en la capa fina del electrolito correspondiente a la pila soportada sobre el ánodo porque con la agitación térmica se facilita la difusión y contacto de los electrodos. Probablemente este último factor haya sido el más decisivo ya que la tensión de la pila soportada sobre el ánodo es unos 150 mV inferior a la soportada sobre el electrolito, lo cual repercute críticamente sobre la densidad de potencia obtenida por dicha pila.

Cuando las celdas operan con metano el desfase de temperaturas entre el horno y la pila son similares para ambos tipos de pilas. Sin embargo, dicho desfase es sensiblemente inferior (30-50ºC) respecto a la misma pila operada con propano. La razón de ello es que la reacción de reformado del metano cede menor calor por unidad molar que la del propano porque tiene un poder calorífico molar inferior, el cual no se compensa completamente con el mayor número de moles reaccionados (superior velocidad de flujo) de metano cuando la pila trabaja con dicho combustible.

En conclusión, cuando la pila opera con metano la alternativa a escoger es la pila soportada sobre el electrolito puesto que ésta duplica la máxima densidad de potencia a la soportada sobre el electrolito. A priori, ésto es cierto siempre que se opere a elevadas temperaturas

(superiores a 750ºC), ya que si la temperatura de trabajo de la pila de combustible es más moderada, por ejemplo 730ºC, ambas celdas rinden unos 160 mW/cm^2. A pesar de esta aparente igualdad en rendimiento, hay que dejar claro que sigue siendo preferible la elección de la pila soportada sobre el electrolito porque tiene una mayor fiabilidad en la estabilidad de rendimiento, es decir, consigue una superior constancia de las características eléctricas con el tiempo de funcionamiento y los ciclos de operación.

8.7 COMPARATIVA DEL RENDIMIENTO DE LAS SOFCs PREPARADAS EN ESTE TRABAJO FRENTE A LAS CONSULTADAS EN LA LITERATURA

El objetivo de este punto es comparar y analizar el rendimiento de las pilas preparadas en el presente proyecto con respecto a una selección representativa de las publicaciones más recientes y de mayor impacto. En la **Tabla 8.2** se muestra un resumen de la densidad de potencia y del OCV de las SOFCs combinando diferentes electrolitos (YSZ o ceria dopada (GDC o SDC)), combustibles (CH_4 o C_3H_8)**,** diseños de horno (unicameral o bicameral) y de pila (soportada sobre el ánodo o electrolito) **[5,24,33-40]**.

Exceptuando la pila soportada sobre el electrolito operada con metano, la cual obtiene unas prestaciones del mismo orden que las consultadas en la literatura, dicha tabla refleja que las pilas preparadas en este proyecto poseen unas prestaciones sensiblemente inferiores respecto a las publicaciones consultadas. La principal razón del bajo rendimiento de las pilas soportadas sobre el ánodo, tal como se ha mencionado en diversas ocasiones a lo largo de este capítulo, es la presencia de defectos abiertos en el electrolito.

Por otro lado si comparamos las pilas del presente trabajo (y las de las referencias) que tienen electrolitos de ceria dopada y operan con metano con las fabricadas con YSZ se percibe que las primeras obtienen potencias similares a temperaturas inferiores, lo cual confirma que el electrolito de ceria dopada con gadolinia es una buena alternativa al de YSZ.

Otra conclusión importante que se puede extraer de dicha tabla es que la opción de trabajar en una sola cámara no ocasiona una disminución del rendimiento de la pila respecto a la

alternativa bicameral, ya que en líneas generales las celdas testadas para ambos diseños de reactor presentan unas prestaciones muy semejantes. Por tanto, la obtención de un elevado rendimiento depende en mayor medida de los materiales seleccionados y de la calidad del conformado de la pila que de la elección de una u otra configuración de reactor.

Tabla 8.2 Resumen del rendimiento de las SOFCs alimentadas mediante hidrocarburos.

DISEÑO DEL REACTOR	ÁNODO	CÁTODO	ELECTROLITO Y SU ESPESOR (µm)	FUEL	TEMP. HORNO (ºC)	OCV (mV)	DENSIDAD DE POTENCIA (mW/cm^2)
SOFCs PREPARADAS EN EL PRESENTE TRABAJO							
Unicameral	**Ni-GDC**	**LSC**	**GDC (200)**	**C_3H_8**	**560**	**700**	**50**
				CH_4	**730**	**660**	**297**
			GDC (20)	**C_3H_8**	**500**	**690**	**88**
				CH_4	**700**	**640**	**165**
SOFCs DE REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS							
Unicameral	**Ni-SDC**	**BSCF-SDC**	**SDC (500)**	**C_3H_8**	**650**	**780**	**210**
			SDC (20)		**600**	**700**	**440**
				CH_4	**650**	**700**	**780**
	Ni-GDC	**SSC**	**GDC (290)**	**CH_4**	**600**	**680**	**468**
	Ni-YSZ	**LSCF**	**YSZ (10)**	**CH_4**	**750**	**830**	**120**
		LSM			**800**	**850**	**360**
					800	**1050**	**260**
Bicameral	**Ni-Cu-GDC**	**LSCF-GDC**	**GDC (20)**	**C_3H_8**	**600**	**900**	**433**
				CH_4	**600**	**900**	**519**
	Ni-YSZ	**LSCF-YSZ**	**YSZ (10)**	**CH_4**	**640**	**1100**	**220**
					800	**1000**	**750**

9 EFICIENCIA ENERGÉTICA DE LAS SOFCs

La eficiencia o rendimiento termodinámico de una pila de combustible se expresa como cociente de la energía generada por la pila y la energía consumida por la misma. El rendimiento global de las pilas que operan con hidrocarburos en reformado interno y directo (SOFCs con reformado en ánodo) es el resultado del producto de los rendimientos parciales de los dos procesos que ocurren en la pila. El primero corresponde a la etapa de reformado y el segundo está relacionado con el proceso de generación de electricidad a partir de la oxidación del hidrógeno:

$$\eta_{GLOBAL} = \eta_{REFORMADO} \cdot \eta_{PILA} \qquad \textbf{(Ecuación 9.1)}$$

Así, desde un punto de vista termodinámico el rendimiento correspondiente a la etapa de reformado se puede expresar mediante la siguiente ecuación:

$$\eta_{REFORMADO} = \frac{G_{H_2} \cdot HHV_{H_2}}{G_{C_nH_m} \cdot HHV_{C_nH_m} \cdot \beta_{C_nH_m}} \qquad \textbf{(Ecuación 9.2)}$$

dónde G_{H2} es el flujo de hidrógeno (mol/h) producido en el ánodo, HHV_{H2} es el valor del calor más alto cedido (J/mol) en la reacción del hidrógeno para dar vapor de agua; G_{CnHm} es el flujo total de hidrocarburo (mol/h) en la entrada del reactor, HHV_{CnHm} es el valor del calor más alto cedido (J/mol) en la reacción del hidrocarburo para dar dióxido de carbono y vapor de agua, y β_{CnHm} es el factor de utilización del hidrocarburo en el reactor, es decir, es la fracción de flujo de hidrocarburo que se consume.

Sin embargo, en las pilas estudiadas la sección del tubo reactor está sobredimensionado con respecto a las dimensiones de la pila, ya que el tamaño del portamuestras impide utilizar un tubo de menor diámetro. De esta manera solo se consume o reforma un 6-12% del propano y/o del metano de alimentación (en la entrada del reactor). Por este motivo, el cálculo de las eficiencias del reformado se han realizado a partir de la **Ecuación 9.3** en lugar de la **Ecuación 9.2**, es decir, partiendo del cociente del hidrógeno obtenido mediante el reformado

del hidrocarburo y el hidrógeno teórico que se obtendría del hidrocarburo consumido en caso de que la eficiencia fuera del 100%:

$$\eta_{REFORMADO} = \frac{G_{H_2}}{(m/2)\cdot G_{C_nH_m}} \qquad \textbf{(Ecuación 9.3)}$$

dónde G_{H2} es el flujo de hidrógeno (mol/h) producido por la pila, G_{CnHm} es el flujo de metano (mol/h) que reacciona para dar hidrógeno y m/2 es el número teórico de moles de hidrógeno que da el hidrocarburo en la reacción de reformado.

En el proceso de reformado y en menor medida en el proceso electroquímico de la pila también se libera energía en forma de calor, en mayor o menor cantidad según el tipo de pila, lo que permite la posibilidad de utilizar la cogeneración (generación simultánea de electricidad y calor). La producción simultánea de electricidad en la pila y el aprovechamiento del calor generado bien para obtener más energía eléctrica (en una turbina) o para suplir las necesidades térmicas de la instalación donde esté ubicada la pila permite obtener una mayor eficiencia global:

$$\eta_{TOTAL} = \frac{E+Q}{Q_0} \qquad \textbf{(Ecuación 9.4)}$$

dónde E la energía eléctrica producida en la pila, Q es la energía utilizada en forma de calor y Q_0, la energía disponible en el combustible utilizado. Esta opción es muy utilizada en aplicaciones estacionarias de pilas de combustible en centrales de potencia media y elevada. Dado que las pilas estudiadas están orientadas para una aplicación de baja potencia (1-50 kW), en este trabajo no se ha determinado el aprovechamiento del calor generado **[34]**.

Finalmente, el rendimiento de la etapa electroquímica de producción de electricidad se obtiene a partir de la siguiente ecuación:

$$\eta_{PILA} = \frac{V\cdot I}{G_{H2}\cdot HHV_{H2}\cdot \eta_{H2}} \qquad \textbf{(Ecuación 9.5)}$$

dónde V y I son el voltaje (V) y la densidad de corriente (A/cm^2) de salida de la celda; G_{H2} es el flujo de hidrógeno en el ánodo (mol/h), HHV_{H2} es el valor del calor más alto cedido en la reacción del hidrógeno para dar vapor de agua (J/mol) y η_{H2} es el factor de utilización del hidrógeno en el ánodo **[34].** Para obtener una información más amplia de este capítulo consultar los **Apartados B.6-B.8** del **Anexo B**.

En este apartado de cálculo de las eficiencias de las pilas únicamente se van a estudiar aquellas combinaciones de diseños de pilas e hidrocarburos de mayor rendimiento, es decir, para las celdas alimentadas con propano se va a calcular la eficiencia de la pila soportada sobre el ánodo y con las de metano la eficiencia de la pila soportada sobre el electrolito.

9.1 EFICIENCIA DE LA SOFC SOPORTADA SOBRE EL ÁNODO OPERADA CON C_3H_8

Los experimentos para determinar la eficiencia global de la pila soportada sobre el ánodo operando con propano se han realizado en las condiciones de trabajo óptimas de rendimiento, es decir, a una temperatura 582ºC con una velocidad de flujo de aire sintético de 442 ml/min y a 35 ml/min de propano.

Aplicando la **Ecuación 9.3** se ha obtenido una eficiencia correspondiente a la etapa de reformado del 39%. Esto es debido a que la reacción de reformado del propano en las condiciones mencionadas es poco selectiva hacia la producción de hidrógeno. El resto del hidrógeno reacciona con el oxígeno para dar agua directamente, oxidándose totalmente el propano. A pesar de que esta última reacción no es deseable porque desaprovecha una parte importante del hidrógeno que se puede obtener potencialmente del hidrocarburo, hay que resaltar que es más exotérmica que la que da hidrógeno, y por tanto, contribuye significativamente en el desfase térmico entre el reactor y la pila, y en una hipotética autosostenibilidad térmica de la pila.

A partir de los datos de densidad de corriente y voltaje, así como el flujo de hidrógeno generado por la pila, todos ello obtenidos experimentalmente y aplicando la **Ecuación 9.5** se ha obtenido la curva de eficiencia de la pila soportada sobre el ánodo operando con propano para diferentes valores de densidad de potencia y corriente. En la curva de eficiencia mostrada en dicho gráfico no se incluye el proceso de reformado.

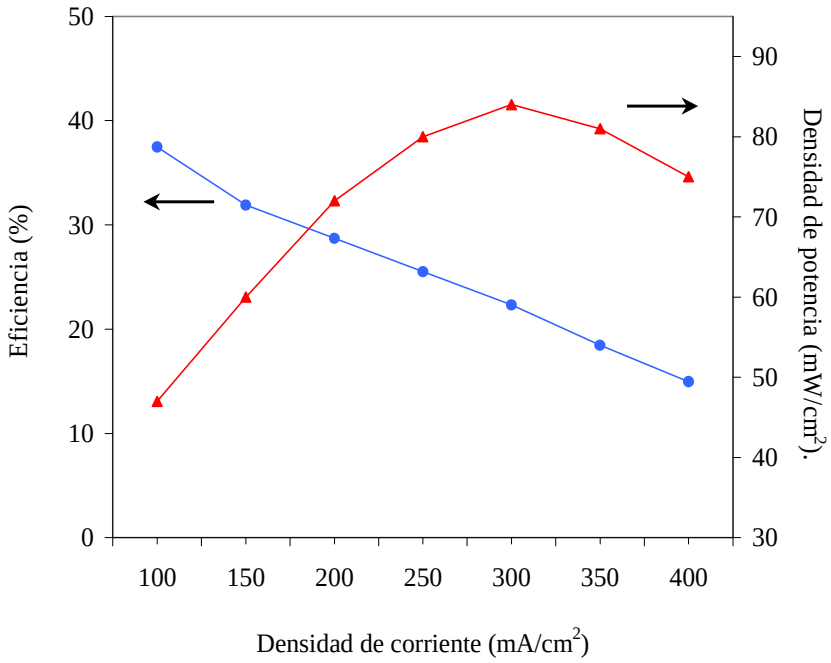


Figura 9.1 Eficiencia y densidad de potencia en función de la densidad de corriente en una pila soportada sobre el ánodo que opera a una temperatura de 582ºC y a una velocidad de flujo de 442 ml/min de aire sintético y 35 ml/min de propano.

Se observa que al aumentar la densidad de corriente la eficiencia de la pila disminuye ya que el consumo se incrementa en mayor proporción que la densidad de potencia, sobretodo a partir del valor de densidad de corriente correspondiente al máximo de densidad de potencia. El rango óptimo de densidades de corriente para operar con esta pila obteniendo una eficiencia y una densidad de potencia elevadas es de 200-300 mA/cm^2 ya que en este rango se consigue más del 85% de la densidad de potencia máxima y la eficiencia oscila del 22-29%.

En conclusión, la eficiencia global de la celda, incluyendo las etapas del reformado y del proceso electroquímico de la pila, cae hasta el 10-15% si se trabaja entre 200-300 mA/cm^2.

9.2 EFICIENCIA DE LA SOFC SOPORTADA SOBRE EL ELECTROLITO OPERADA CON CH_4

La eficiencia del proceso de reformado en la pila soportada sobre el electrolito operando con metano, sin contabilizar la fracción de calor cedido en el reformado que se puede aprovechar, es del 47% a 775ºC con una velocidad de flujo de 442 ml/min de aire sintético y 90 ml/min de metano. En este caso la eficiencia es un 7% superior respecto a la obtenida con el propano probablemente debido a las diferencias microestructurales y composicionales de los ánodos en ambas pilas, así como de las distintas reactividades de los hidrocarburo en las condiciones en que se han realizado los experimentos.

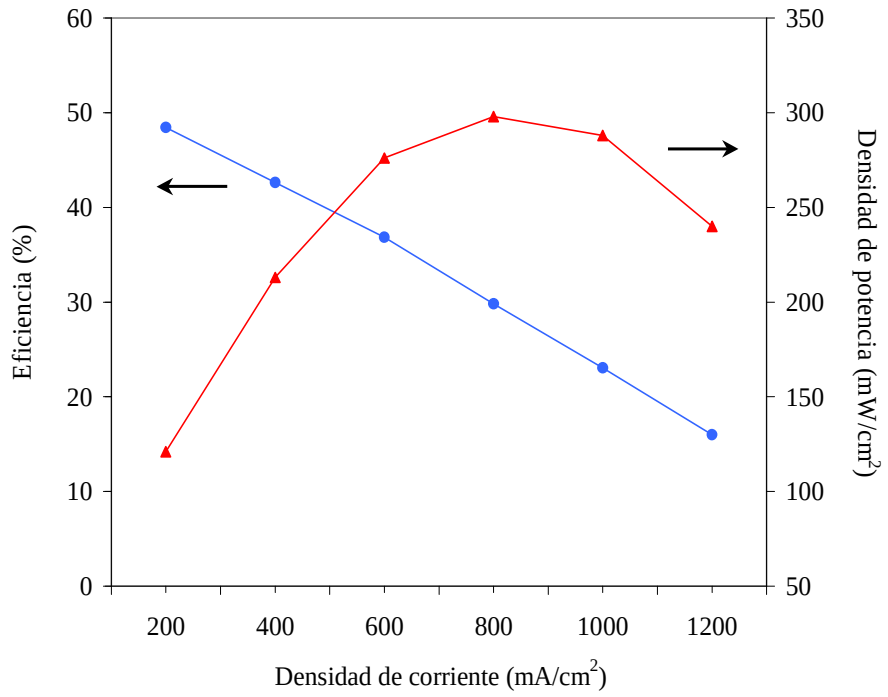


Figura 9.2 Eficiencia y densidad de potencia en función de la densidad de corriente en una pila soportada sobre el electrolito que opera a una temperatura de 780ºC y a una velocidad de flujo de 442 ml/min de aire sintético y 90 ml/min de metano.

En la **Figura 9.2** se muestra la curva de eficiencia de la pila soportada sobre el electrolito operando con metano. En este caso también se observa un decrecimiento gradual de la eficiencia con la densidad de corriente aunque con menor pendiente que en la pila-hidrocarburo anterior. Probablemente ello se debe a que esta pila soportada sobre el

electrolito tiene menores pérdidas de tensión (densidad de potencia) con el aumento de la densidad de corriente por la ausencia de defectos abiertos en la capa del electrolito.

En esta pila soportada sobre el electrolito combinada con metano el rango óptimo de trabajo se traslada a densidades de corriente superiores respecto a la anterior celda operada con propano. El rango óptimo es de 500-800 mA/cm^2 pues para estas densidades de corriente se obtiene una eficiencia superior al 30% con más del 85% de la densidad de potencia máxima. La eficiencia global (reformado-pila) es del 19% si se trabaja a 500 mA/cm^2.

Generalmente cuando se informa de la eficiencia global de las pilas con reformado externo, tal como las SOFCs de dos cámaras que operan con hidrógeno, se hace referencia únicamente al proceso electroquímico de la pila, excluyendo el rendimiento del reformado. Es por este motivo que si se comparan las eficiencias correspondientes a la etapa electroquímica de las pilas estudiadas en este trabajo se observa que son del mismo orden (30-40%) respecto a las pilas mencionadas anteriormente **[24].**

No obstante las eficiencias del reformado (39-47%), las cuales repercuten directamente sobre las globales, sí son sensiblemente inferiores comparativamente con los procesos de reformado externo que tienen lugar en el exterior de la pila (80-90%). Este hecho no es sorprendente pues los catalizadores usados para el reformado externo son más específicos o selectivos hacia la obtención de hidrógeno que los cérmets basados en Ni-GDC, los cuales en las pilas de una sola cámara cumplen con la tarea de reformar el hidrocarburo y la función de ánodos de la pila.

Con todo se trata de un diseño de pila bastante novedoso y sencillo (elimina los separadores y sellantes de cámara) con largo recorrido hasta su total optimización, en el cual lo prioritario es la versatilidad de trabajar con diversos hidrocarburos (incluyendo la posibilidad de operar con combustibles ecológicos tal como metanol, etanol...) a bajas e intermedias temperaturas.

10 IMPACTO MEDIOAMBIENTAL

Las ventajas medioambientales de las pilas de combustible son uno de los principales factores que han contribuido en la fuerte apuesta que están haciendo instituciones públicas y privadas por esta tecnología. Las pilas de combustible tienen un enorme potencial en cuanto a la reducción de emisiones contaminantes y acústicas contribuyendo de esta forma al desarrollo sostenible de los países.

10.1 EMISIONES ATMOSFÉRICAS

A corto y medio plazo, mientras se siga haciendo uso de los combustibles fósiles (gas natural, propano...), las pilas de combustible pueden participar con dos contribuciones fundamentales. Por una parte, el alto rendimiento de las pilas de combustible permite reducir el impacto ambiental en forma de contaminación, tanto en emisiones de CO_2, por el menor consumo, es decir, mayor eficiencia (ver **Figura 10.1**), como de otros contaminantes como CO, NOx, SOx... por ser un proceso más "limpio" que la combustión de otros combustibles de cadena más larga (gasóleo) que tiene lugar en las centrales térmicas convencionales **[24].**

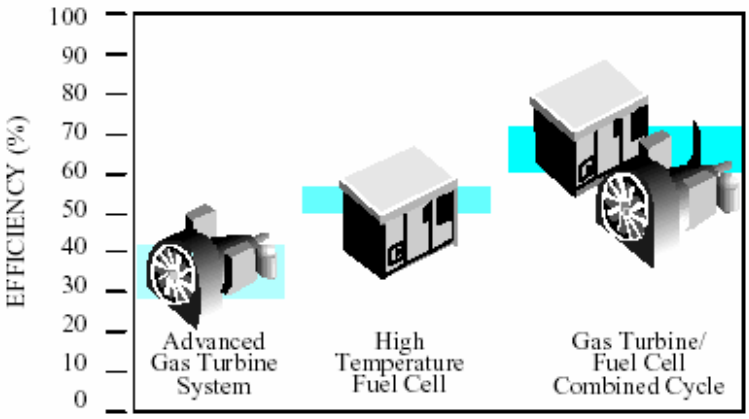


Figura 10.1 Eficiencia de los sistemas de turbinas gas avanzados, pìlas de combustibles de alta temperatura y la combinación de ambos sistemas.

Otra ventaja de las pilas de combustible, que contribuye a la disminución de las emisiones atmosféricas, es que pueden ubicarse cerca del punto de uso final, lo que permite explotar el calor generado en el proceso y reducir las pérdidas de electricidad en su transporte.

Los gases de efecto invernadero que todos los países se comprometieron a reducir en el protocolo de Kyoto, se pueden evitar en gran medida con las pilas de combustible **[39].** Las emisiones de SOx o NOx se eliminan casi por completo, mientras que la producción de COx depende del método utilizado para la producción de hidrógeno. Si este hidrógeno se obtiene de la electrólisis del agua mediante energías renovables, si que se puede hablar de una tecnología completamente limpia, sin ninguna emisión contaminante. A continuación, en la **Figura 10.2**, se presenta un estudio comparativo realizado por el "Methanol Research Institute", que analiza las distintas emisiones de CO_2 de los automóviles en función de la tecnología utilizada **[19].**

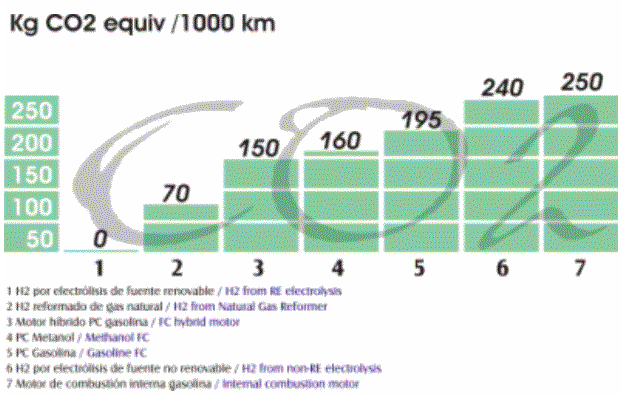
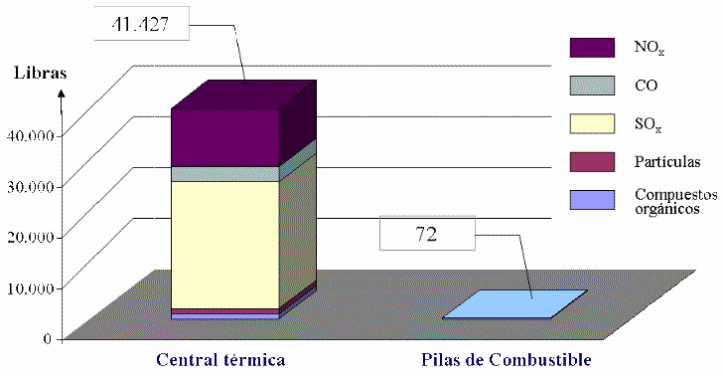


Figura 10.2 Estudio comparativo de las distintas emisiones de CO_2 en función de la tecnología utilizada para la obtención de hidrógeno.



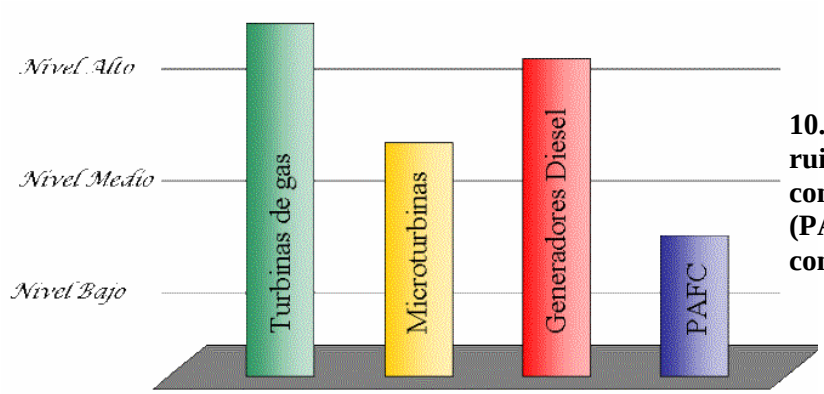
10.3 Emisiones atmosféricas (distintas de CO_2) de las centrales térmicas convencionales versus pilas de combustible relativas a un año de operación (1650 MW).

Sin embargo, como se ha comentado anteriormente, la reducción de emisiones de CO_2 no es la más relevante cuando se utiliza la tecnología de las pilas de combustible, otros gases de

efecto invernadero se ven reducidos de una manera drástica. En la **Figura 10.3** elaborada por el "Instituto Nacional de Engenharia e Tecnología Industrial de Portugal" (INETI), se recoge las emisiones contaminantes, distintas al dióxido de carbono, de una central térmica convencional comparada con una pila de combustible de óxido sólido de la misma potencia.

10.2 EMISIONES ACÚSTICAS

La contaminación acústica de las ciudades es cada vez más preocupante y una reducción de ruidos en coches, generadores u otros dispositivos mejoraría la calidad de vida de los habitantes. Al carecer de partes móviles, las pilas de combustible son silenciosas, no producen vibraciones. Esta afirmación no es válida para algunos de los componentes auxiliares, sobretodo cuando el calor de los gases de emisión de la pila de combustible se utiliza para mover una turbina para incrementar su eficiencia. A continuación se comparan los niveles sonoros de las distintas fuentes energéticas **[19].**



10.4 Comparación del nivel de ruido generado por una pila de combustible de ácido fosfórico (PAFC) frente a las centrales convencionales.

10.3 IMPACTO VISUAL

El impacto visual de una SOFC depende de la potencia total y específica que tenga dicha planta. En caso de fabricar una planta de 6kW de potencia para abastecer el consumo de una vivienda supondría ocupar un volumen inferior a 100 litros (sumando las celdas, interconectores, aislantes, componentes auxiliares...) para un diseño de stack plano de 30x30x30 cm y escogiendo la pila de mayor potencia específica (250 mW/cm^2) de las que se

han presentado en este trabajo. Por tanto, su impacto visual es mínimo pues lo ideal sería ubicarla en un lugar ventilado, por ejemplo, en el balcón de un piso o en el jardín de una casa.

Si la planta debiera suministrar electricidad para una comunidad de vecinos (250kW-1MW) se deberían aplicar medidas correctivas para minimizar su impacto visual ya que podría llegar a ocupar un espacio de 10x3x2 m (similar al de los contenedores que se utilizan para transportar mercancías). Así para minimizar el impacto visual y al mismo tiempo atenuar el ruido acústico se suele rodear dicha planta con un "envoltorio" verde, es decir, mediante la plantación de arbustos, árboles... propios de ecosistemas de la zona en que se ubique la SOFC. Toda vez que esta opción solo es aplicable en zonas rurales o residenciales de la periferia de las grandes ciudades.

10.4 REAPROVECHAMIENTO Y REUTILIZACIÓN DE LAS SOFCs EN EL FINAL DE SU VIDA ÚTIL

A priori el reaprovechamiento de los materiales de las SOFCs para utilizarlos como catalizadores, por ejemplo para la producción de hidrógeno a partir de hidrocarburos y/o biocombustibles, es la solución menos compleja tecnológicamente y de mayor viabilidad económica. Generalmente los catalizadores del reformado de hidrocarburos contienen una fase activa de un metal de transición Fe, Co, Ni y/o Cu, y a nivel de trazas metales preciosos como Ru, Rh, Pd, Ir o Pt. También tienen aditivos para garantizar la estabilidad, dispersión y evitar la sinterización del catalizador (Al_2O_3, MgO, grafito, ZnO o CeO_2) y materiales soportadores de la fase activa (CeO2 o ZnO). Por tanto, los materiales usados en las SOFCs son compatibles con los utilizados como catalizadores. No obstante, previamente es necesario realizar un proceso de transformación hasta su optimización tanto composicional como microestructural mediante tratamientos térmicos, de molienda así como de corrección de la composición y la adición de aditivos **[40,41].**

La alternativa, al reaprovechamiento, es la reutilización de los materiales usados para la fabricación de nuevas pilas de combustible, que como en la mayoría de materiales compuestos, es compleja por la dificultad que tiene separar dichos componentes. En un hipotético proceso de reutilización, éste dependería del diseño de pila, es decir, si la pila se soporta sobre el ánodo o bien sobre el electrolito.

En la pila soportada mecánicamente sobre el ánodo la alternativa más viable, tanto económicamente como técnicamente, es separar el cátodo del conjunto ánodo-electrolito mediante un rascado físico. De esta manera se recupera la cobaltita (LSC) mezclada con el 10% de GDC, material que se puede reutilizar perfectamente para preparar un cátodo en una pila nueva o para un uso como catalizador. Con el conjunto ánodo-electrolito lo más simple técnicamente es triturar ambos componentes y reutilizar el material resultante para fabricar ánodos nuevos. Es preferible no separar el GDC del electrolito y el cérmet Ni-GDC, ya que la pureza del material del electrolito es crítica, pues se trata de un material conductor de aniones que incluso las impurezas en partes por millón pueden disminuir su conductividad iónica. Posteriormente, cuando se prepare un ánodo nuevo con el material reutilizado, se debe reajustar la composición mediante la adición de NiO para compensar el exceso de GDC procedente del electrolito.

En la pila soportada sobre el electrolito la mejor opción es separar ambos electrodos del electrolito mediante un rascado físico. Como es inevitable que queden restos de cobaltita y cérmet en la superficie del electrolito lo más práctico es utilizar este material para la obtención de nuevos ánodos mezclándolo con NiO, porque en el ánodo no es crítica la existencia de impurezas.

En conclusión, la reutilización de pilas es una tarea compleja, económicamente cara y sin plenas garantías de que la celda nueva pueda tener un rendimiento óptimo a pesar de que las SOFCs estudiadas en el presente trabajo son bastante simples. A veces además de los cuatro componentes básicos (electrodos, electrolito e interconectores) contienen las capas barreras electrolito-ánodo y electrolito-cátodo y/o ocasionalmente multicapas en los electrodos.

11 EVALUACIÓN ECONÓMICA

Una vez se ha estudiado la fabricación y caracterización eléctrica (rendimiento, eficiencia...) de las diversas alternativas propuestas en este trabajo, es importante evaluar el coste económico de cada opción ya que se trata de dispositivos de generación eléctrica, en los cuales el coste por unidad de potencia es decisivo a la hora de escoger uno de ellos.

Para el cálculo de la viabilidad económica de las pilas propuestas, se ha llevado a cabo un análisis económico de cada una de las alternativas, es decir, combinaciones de diseño de pila e hidrocarburo. En este análisis se calculará, para cada caso, la inversión inicial y los costes de operación y mantenimiento, a partir de los cuales se obtendrá el coste de generación eléctrica.

11.1 INVERSIÓN EN CAPITAL INMOVILIZADO

En este trabajo únicamente se van a contabilizar los costes directos locales tales como el importe de las materias primas para la fabricación de los electrodos, electrolito, interconectores, elementos auxiliares..., el coste del procesado semiartesanal, los honorarios de la ingeniería y beneficios e impuestos directos del dispositivo. Obviamente, no se van a computar los costes no locales (terreno, obra civil, obras de infraestructura, permisos...) y otras contingencias similares.

Dado que estamos estudiando prototipos y no dispositivos finales, se va a realizar un estudio económico independiente del tamaño de la pila, es decir, el coste de las pilas se va a expresar en unidades monetarias por unidad de área y/o potencia. Para simplificar dicho estudio se ha partido de la hipótesis de que el coste de inversión, mantenimiento y combustible son lineales con el tamaño o potencia del equipo. Por tanto, el coste específico final de la electricidad es independiente de la potencia de la planta, siempre que ésta tenga una potencia que esté dentro del rango de 5 a 50 kW (requerida para el abastecimiento de una o varias viviendas). Para plantas con potencias superiores a 50 o 100 kW la relación coste-tamaño obedece a economías de escala, lo cual implica que cuanto más grande sea el equipo, más barato es en términos relativos. Igualmente para dispositivos de menor potencia

a 1 kW la relación coste-tamaño obedece a economías de "microescala", es decir, cuanto más pequeño sea el equipo, más caro será en términos relativos. Otra hipótesis de trabajo ha sido suponer una fabricación en series de decenas y/o centenares de unidades, de manera que el procesado corresponde a un modelo semiartesanal **[42,43]**.

Tabla 11.1 Resumen del presupuesto del coste específico de la fabricación de las SOFCs expresado en unidades monetarias por unidad de área de la pila.

DISEÑO DE SOFC	SOFC SOPORTADA SOBRE EL ÁNODO (€/m^2)		SOFC SOPORTADA SOBRE EL ELECTROLITO (€/m^2)	
Componente	Material	Procesado	Material	Procesado
Ánodo	357,7	380,0	15,2	350,0
Electrolito	66,7	630,0	483,4	510,0
Cátodo	26,2	180,0	26,2	180,0
Interconector	81,9	310,0	81,9	310,0
Ensamblaje		770,2		770,2
Elementos auxiliares	500,0	450,8	500,0	450,8
Coste de ingeniería e imprevistos		2800,0		2600,0
SUBTOTAL (€/m^2)	1032,5	5521,0	1106,7	5171,0
TOTAL ANTES DE BENEFICIOS E IMPUESTOS (€/m^2)	6553,5		6277,7	
TOTAL DESPUÉS DE BENEFICIOS E IMPUESTOS (€/m^2)	10452,9		10013,0	

Así, en la **Tabla 11.1** se muestra el resumen de los costes específicos (en euros por unidad de superficie) de la fabricación de los dos diseños de pilas propuestos en este trabajo (para disponer del presupuesto detallado ver **Anexo C)**. El coste de los materiales utilizados para la fabricación de cada tipo de pila se ha calculado a partir de la suma del coste de cada compuesto utilizado en la fabricación de cada tipo de pila. Para obtener más detalles de dicho coste consultar los **Anexo D**.

El coste del procesado de cada componente (ánodo, electrolito y cátodo) es el resultado de la suma de las tareas de síntesis del material, del proceso de conformación (prensado uniaxial para el componente que soporta la pila o deposición de capa mediante serigrafía) y del tratamiento térmico de sinterización y/o reducción. En el importe del interconector se incluye la deposición mediante serigrafía de las pinturas correspondientes a los contactos de los electrodos así como la manipulación de los interconectores de acero inoxidable ferrítico antes del ensamblaje. En el coste del ensamblaje de las celdas se contabiliza el importe de la interconexión en serie de las celdas y la puesta a punto del dispositivo. Finalmente, el montaje del aislamiento térmico, de la carcasa externa del apilamiento y otros elementos complementarios (instrumentación, controladores de temperatura y potencia, carcasa aislante de la pila, fontanería...) se incluye en la partida de elementos auxiliares.

Como se observa en la **Tabla 11.1**, el precio total por unidad de superficie de los materiales utilizados en la fabricación de cada tipo de celda es bastante próximo debido a que el compuesto que las encarece en mayor medida, tanto por su uso en cantidad como por su precio, es la gadolinia del GDC. Éste se encuentra en cantidades próximas en ambas pilas porque está tanto en el electrolito (en un 99%) como en el ánodo (en un 40%).

El coste de las diversas operaciones de procesado es algo superior en la opción de la pila soportada sobre el ánodo porque su fabricación presenta una mayor complejidad (correcta deposición y densificación del electrolito). No obstante, dicha diferencia a favor de la pila soportada sobre el electrolito queda ligeramente compensada por el menor coste de los materiales de la SOFC soportada sobre el ánodo. Por esta razón la pila soportada sobre el electrolito sólo resulta unos 280 € más económica (antes de beneficios e impuestos) que la otra opción.

Otro parámetro que resulta útil para evaluar y comparar económicamente los generadores de electricidad es el coste por unidad de potencia específica, en este caso, se tiene en cuenta el hidrocarburo utilizado ya que la potencia específica de las SOFCs dependen del tipo de combustible utilizado. En la **Tabla 11.2** se muestran los costes específicos (en € por unidad de potencia) de la fabricación de cada una de las opciones estudiadas en este trabajo.

Además se indica, a modo orientativo, el precio de cada alternativa para el hipotético abastecimiento de una vivienda cuyos requerimientos de potencia fueran de 6 kW.

Tabla 11.2 Coste específico de la fabricación de las SOFC expresado en unidades monetarias por unidad de área y potencia (operando a una media del 85% de la potencia máxima).

HIDROCARBURO	PROPANO		METANO	
SOFC SOPORTADA SOBRE	ÁNODO	ELECTROLITO	ÁNODO	ELECTROLITO
Coste pila (€/m^2)	10452,9	10013,0	10452,9	10013,0
Potencia específica (kW/m^2) (85% de la máxima potencia)	0,70	0,43	1,40	2,50
Coste específico (€/kW)	14932,7	23286,0	7466,4	4005,2
Ejemplo del coste de instalación de 6kW (€)	89596,3	139716,2	44798,1	24031,2

En dicha tabla, se observa que las opciones más económicas son las SOFCs que operan con metano pues alcanzan potencias específicas muy superiores respecto a las que operan con propano. La combinación más económica es la SOFC soportada sobre el electrolito operando con metano tiene un coste de unos 4000 €/kW después de beneficios e impuestos.

Las pilas de combustible, y en particular las SOFCs, se fabrican en la actualidad manualmente y en un número reducido. El coste actual de un prototipo para la generación de energía eléctrica estacionaria a base de celdas de combustible con sus equipos complementarios se sitúa en un intervalo de 1000 a 5000 € por kW. Con todo, los precios de las pilas operadas con metano, que se han estudiado en este proyecto, son competitivos ya que se sitúan en la parte media de dicho rango. En cambio las celdas que se alimentan con propano superan ampliamente los 10000 €/kW .

Las estimaciones de los objetivos de los precios para la comercialización de las pilas de combustible en sus diferentes aplicaciones entran dentro de la norma de la industria, es decir, los precios de fabricación disminuyen entre 10 y 20 veces una vez se pasa de una

producción semiartesanal a una producción masiva. Las previsiones del coste a largo plazo señalan que se situarán alrededor de los 500-800 € por kW, de manera que se convertirán en una alternativa sólida a los sistemas de producción de electricidad convencionales **[44].**

11.2 OPERACIÓN Y MANTENIMIENTO (O&M)

Generalmente, los costes de operación y mantenimiento se presentan en unidades monetarias por kWh cuando se conoce la potencia de la pila montada. Como en este trabajo se pretende dar una orientación del coste específico independiente de la potencia de la pila (que sea válido para un rango de potencias 1-50 kW) se ha supuesto que los costes de operación y mantenimiento de las pilas SOFCs para una vida útil de 10 años (en pilas SOFC de una sola cámara no se han realizado estudios de vida útil a tan largo plazo) ascienden al 5-10% del coste capital inicial **[44].**

11.3 COSTE DEL COMBUSTIBLE

El precio del propano es de 0,98 €/kg para una bombona de 11 kg de un proveedor Cepsa (enero de 2008). El precio específico medio es 0,07317 €/kWh, teniendo en cuenta que el poder calorífico específico inferior (P.C.I.) y superior (P.C.S) son 11082 kcal/kg y 12052 kcal/kg, respectivamente **[45].** Para el metano se han realizado los cálculos a partir del precio del Gas Natural ya que estas pilas pueden operar de forma similar con Gas Natural (contiene un 90-95% de metano). El precio específico del Gas Natural para un hogar del área metropolitana de Barcelona es de 0,051929 €/kWh (abril de 2008) **[46,47].** Para ambos combustible se ha supuesto una tasa de crecimiento anual del 3%.

11.4 PRECIO DE LA ELECTRICIDAD

El precio de la electricidad en España en el año 2008 es de 0,092834 €/kWh para un cliente con una potencia de 2,5-5kW, incluyendo la parte subvencionada por el estado **[48].** Dicho

valor se utilizará para comparar la pila de combustible con el suministro habitual de energía eléctrica.

11.5 COSTE DE LA ELECTRICIDAD

En este apartado se pretende determinar el coste de la generación eléctrica de cada combinación de pila y combustible. Para ello se han estudiado dos posibles escenarios con sus respectivas hipótesis de trabajo:

- Aplicación estacionaria con una producción suficiente para abastecer de electricidad a una o diversas viviendas:

  Tiempo de operación por año: 5000 horas/año.
  Vida útil de la planta: 10 años.
  Coste de inversión: Desde 4005,2 hasta 23286,0 €/kW (ver **Tabla 11.2**).
  Coste de combustible: 0,07317 €/kWh (propano) y 0,051929 €/kWh (gas natural).
  Eficiencia global: 12% para la SOFC que opera con propano y 19% para la que opera con gas natural.
  Coste anual de mantenimiento: 10% de la inversión de la planta.
  Tasa crecimiento anual del coste de combustible: 3%/año.
  Tasa crecimiento anual del coste de mantenimiento: 2%/año.

- Aplicación portátil para abastecer a equipos de pequeño tamaño tales como aparatos de aire acondicionado y otros aparatos electrónicos portátiles como generadores de electricidad para situaciones de emergencia o usos puntuales:

  Tiempo de operación por año: 1000 horas/año.
  Vida útil de la planta: 10 años.
  Coste de inversión: Desde 4005,2 hasta 23286,0 €/kW (ver **Tabla 11.2**).
  Coste de combustible: 0,07317 €/kWh (propano) y 0,051929 €/kWh (gas natural).

Eficiencia global: 12% para la SOFC que opera con propano y 19% para la que opera con gas natural.

Coste anual de mantenimiento: 10% de la inversión de la planta.

Tasa crecimiento anual del coste de combustible: 3%/año.

Tasa crecimiento anual del coste de mantenimiento: 2%/año.

Como se ha comentado al inicio del presente capítulo, otra hipótesis de trabajo que se ha seguido es que el coste de inversión, mantenimiento y combustible son lineales con el tamaño o potencia del equipo (5-50 kW).

En las **Tablas 11.3** y **11.4** se muestran los resultados del coste específico de la electricidad generada para una aplicación estacionaria y portátil, respectivamente. Para una hipotética aplicación portátil, el coste capital y el de combustible tienen pesos similares ya que el coste de combustible es el mismo que en el de las aplicaciones estacionarias, mientras que el coste capital es bastante superior porque para aplicaciones portátiles no se suelen sobrepasar las 1000 horas de trabajo (amortización) por año.

Tabla 11.3 Coste específico de la electricidad producida a partir de las pilas fabricadas para una aplicación estacionaria operando 5000 horas/año durante 10 años.

APLICACIÓN ESTACIONARIA (OPERANDO 5000 HORAS/AÑO DURANTE 10 AÑOS)		
HIDROCARBURO	PROPANO	METANO (GAS NATURAL)
SOFC SOPORTADA SOBRE	ÁNODO	ELECTROLITO
Coste capital (€/kWh)	0,299	0,080
Coste combustible (€/kWh)	0,699	0,313
Coste mantenimiento (€/kWh)	0,033	0,009
Coste de electricidad (€/kWh)	1,030	0,402

Tabla 11.4 Coste específico de la electricidad producida a partir de las pilas fabricadas para una aplicación portátil operando 1000 horas/año durante 10 años.

APLICACIÓN PORTÁTIL (OPERANDO 1000 HORAS/AÑO DURANTE 10 AÑOS)		
HIDROCARBURO	PROPANO	METANO (GAS NATURAL)
SOFC SOPORTADA SOBRE	ÁNODO	ELECTROLITO
Coste capital (€/kWh)	1,493	0,401
Coste combustible (€/kWh)	0,699	0,313
Coste mantenimiento (€/kWh)	0,164	0,044
Coste de electricidad (€/kWh)	2,356	0,758

Finalmente, la alternativa más interesante económicamente es la que opera con gas natural (metano) y con la pila soportada sobre el electrolito ya que consigue producir electricidad a unos 40 cent€/kWh y 76 cent€/kWh para una aplicación estacionaria y portátil, respectivamente. Aun así estos costes son más de 4 veces superiores al precio de la electricidad de uso doméstico en España (9-10 cent€/kWh).

11.6 VIABILIDAD ECONÓMICA

Generalmente para evaluar la viabilidad económica de un proyecto se calculan los índices de rentabilidad más representativos (VAN, TIR, PR) y los costes de producción de la energía eléctrica desglosados. Como ocurre con la mayoría de nuevas formas de generar electricidad mediante energías renovables, las SOFCs se encuentran en un estado aún inmaduro tecnológicamente y costoso económicamente, por lo que se requieren importantes subvenciones, primas y exenciones fiscales para su implantación **[49].**

En España las pilas de combustible, a diferencia de otras energías renovables (eólica, fotovoltaica, termoeléctrica...), no están legisladas a nivel de primas, subvenciones.... Por este motivo, en este trabajo se ha prescindido del cálculo de los índices de rentabilidad y

únicamente se ha comparado el coste de producción de dicha SOFC con el de diversas tecnologías de generación eléctrica tanto convencionales como renovables (ver **Figura 11.1**) **[42].** En dicha figura se ha escogido el valor correspondiente a la pila de combustible SOFC de una sola cámara que en el mejor de los casos genera electricidad a unos 40 cent€/kWh.

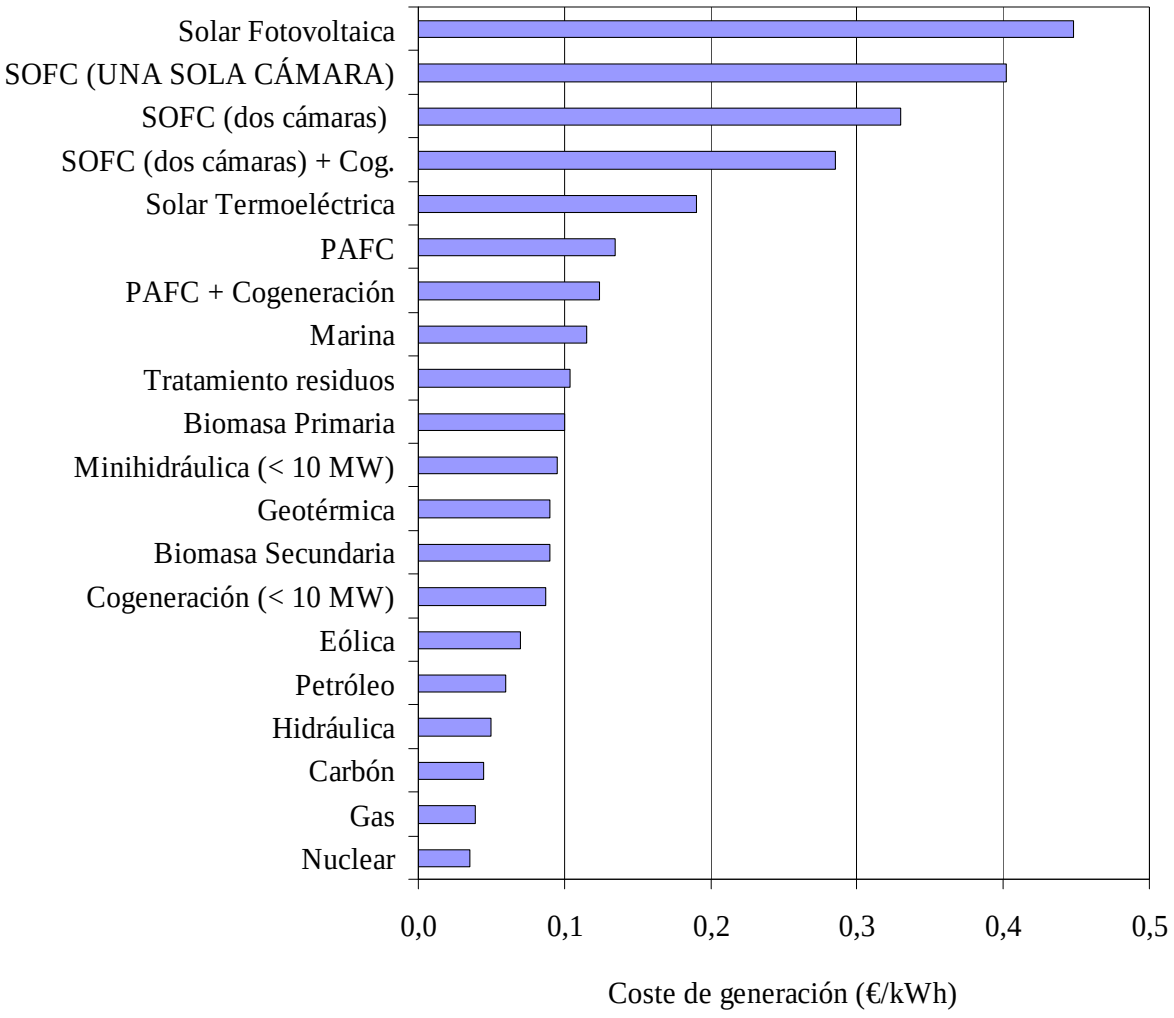


Figura 11.1 Coste de producción eléctrica de diversas tecnologías en el año 2006.

La generación eléctrica con pilas de combustible SOFC, y en particular las de una sola cámara, se encuentra entre las tecnologías que conllevan un coste de generación más elevado, ya que sólo es superada por la energía solar de tipo fotovoltaica. Ésto es así porque se trata de una tecnología cuya producción es semiartesanal (elevado coste capital) y a su vez las SOFCs de una sola cámara todavía se encuentran en un estado inmaduro a nivel

tecnológico. Por esta razón actualmente se están llevando a cabo muchos trabajos en I+D para lograr el objetivo de acumular experiencia y lograr avances en la tecnología de materiales y en el campo de la electroquímica (sobretodo en eficiencia y fiabilidad) para conseguir una reducción progresiva de los costes de inversión y producción de electricidad.

Tabla 11.5 Coste de generación eléctrica actual y futuro de diferentes tecnologías.

ENERGÍA PRIMARIA	Coste actual (€ /kWh)	Penalización (€ /kWh)	Coste total (€ /kWh)
NUCLEAR	0,035	0,000	0,035
GAS	0,039	0,037	0,076
CARBÓN	0,045	0,096	0,141
HIDRAÚLICA	0,050	0,000	0,050
PETRÓLEO	0,060	0,077	0,137
EÓLICA	0,070	0,000	0,070
COGENERACIÓN (< 10 MW)	0,087	0,037	0,124
BIOMASA SECUNDARIA	0,090	0,000	0,090
GEOTÉRMICA	0,090	0,000	0,090
MINIHIDRAÚLICA (< 10 MW)	0,095	0,000	0,095
BIOMASA PRIMARIA	0,100	0,000	0,100
TRATAMIENTO DE RESIDUOS	0,104	0,024	0,128
MARINA	0,115	0,000	0,115
PILA PAFC + COGENERACIÓN	0,124	0,018	0,142
PILA PAFC	0,135	0,018	0,153
SOLAR TERMOELÉCTRICA	0,190	0,000	0,190
PILA SOFC (DE DOS CÁMARAS) + COGENERACIÓN	0,285	0,018	0,303
PILA SOFC (DE DOS CÁMARAS)	0,330	0,018	0,348
PILA SOFC (DE UNA CÁMARA)	0,402	0,018	0,420
SOLAR FOTOVOLTAICA	0,448	0,000	0,448

Si se añadiera un sistema de cogeneración (circuito de una bomba, una caldera, una turbina y un condensador) para aprovechar la transferencia de calor de los gases de salida se incrementaría la eficiencia en un 10-15%, lo que supondría disminuir el coste de producción sensiblemente, entre 3 y 5 céntimos, de forma similar a las SOFCs de dos cámaras con y sin cogeneración.

La imposibilidad del cumplimiento de los valores exigidos por el protocolo de Kyoto en la mayoría de los países, y muy en concreto en España, supondrá un encarecimiento del coste de generación de energía para la gran mayoría de tecnologías tradicionales. La emisión extra (por encima de los valores acordados) supone el pago de una penalización que la UE establece en 100 € por tonelada a partir de este mismo año (2008). En la **Tabla 11.5** se muestran los costes de generación normalizados actuales y la penalización por emisión de CO_2 comentada **[42,50].**

Como puede verse en la tabla, a excepción de la energía nuclear e hidráulica, las fuentes energéticas que actualmente son más competitivas sufrirán un importante encarecimiento. En concreto la producción eléctrica a partir del carbón se encarecerá más del 200%, la obtenida de derivados del petróleo en un 130% Y la basada en gas natural casi un 100%. En cambio, el coste de generación mediante pilas de combustible sólo se encarecerá un 15% **[50].** Este hecho permite augurar un futuro más favorable para el abastecimiento energético mediante pilas de combustible PAFC y SOFC, pues ganarán competitividad frente a muchas de las alternativas actuales. Además la acumulación de experiencia en la fabricación de pilas SOFC y los avances en tecnología de materiales y en electroquímica conseguirán una reducción progresiva de los costes de inversión, que con el tiempo aportarán mayor ventaja a esta tecnología.

Por último, otro factor positivo a tener en cuenta será el desarrollo de un sistema de producción, distribución y abastecimiento de hidrógeno enmarcado en la llamada “economía del hidrógeno”. Ello, junto con la energía nuclear y el desarrollo de tecnologías alternativas para su producción, contribuirá de forma definitiva a la implantación y desarrollo de las pilas de combustible.

12 CONCLUSIONES

En el proyecto se han desarrollado y evaluado nuevas celdas de combustible de óxido sólido de una sola cámara, basadas en electrolitos de GDC y operadas con hidrocarburos a temperaturas bajas (hasta 600ºC) e intermedias (hasta 800ºC) como se pretendía en los objetivos de este trabajo.

El nuevo diseño de pila de una cámara permite la oxidación de hidrocarburos en el propio ánodo de la celda, sin una etapa previa de reformado externo. Esto tiene un gran impacto tecnológico, ya que permite simplificar estos dispositivos al no necesitar separar los gases (aire y combustible). Además se reduce significativamente el coste de las celdas, el peso y el volumen de las mismas. También destacan por su versatilidad pues pueden operar con un amplio abanico de hidrocarburos (gas natural, metano, etano, propano, butano...).

En este tipo de pilas, el calentamiento producido por el reformado del hidrocarburo se puede aprovechar para mantener las condiciones operacionales de la pila. Mejorando el aislamiento térmico del horno, es posible aumentar la temperatura de la pila e incluso se puede pensar en conseguir la total autosostenibilidad térmica del sistema.

Las propiedades eléctricas (densidad de corriente y potencia) dependen notablemente de la velocidad de flujo del gas transportador (aire sintético) y de la presión parcial de hidrocarburo. A medida que se incrementa la velocidad de flujo total, optimizando a la vez la relación hidrocarburo/gas portador, la reacción de reformado se activa dando lugar a un aumento de la densidad de potencia.

Un resultado muy importante de este trabajo es que se comprobó que las pilas de combustible de una sola cámara soportadas sobre el ánodo son una prometedora alternativa para obtener elevadas densidades de potencia, incluso a bajas temperaturas (inferiores a 600ºC), porque permiten reducir considerablemente la resistencia eléctrica de la pila debido al espesor del electrolito. No obstante, es difícil obtener una buena calidad de capa de electrolito y una óptima porosidad para el ánodo simultáneamente.

Las densidades de potencia de estas celdas unicamerales, tanto para las soportadas sobre el electrolito como las que lo están sobre el ánodo, son del mismo orden respecto a las tecnologías de SOFCs de dos cámaras. Sin embargo, las eficiencias globales (etapas de reformado y electroquímica) obtenidas resultan ser algo inferiores si se comparan con las celdas cerámicas bicamerales y con otras pilas de combustible más consolidadas tecnológicamente (PAFC, PEMP...).

Los resultados aportados en el presente proyecto ponen de manifiesto que la generación eléctrica basada en pilas de combustible SOFC en una cámara tiene tres puntos que conviene optimizar para que sean económicamente viables:

- Elevado precio de la pila: Los trabajos de I+D deben esforzarse en encontrar materiales más baratos y abundantes en la naturaleza para la fabricación de las pilas, así como abaratar el conformado de dichas pilas.

- El elevado coste del combustible: Dado que el rendimiento de la etapa de reformado no es muy elevado, ésto da lugar a que el coste del combustible contribuye en más del 50% sobre el coste global de la generación eléctrica mediante una SOFC de una sola cámara.

- La vida útil de la pila: Otro punto crítico es la prevención del desgaste de los materiales mediante la sustitución de materiales y tecnologías para conseguir el alargamiento de las horas de vida útil de las pilas.

13 LÍNEAS DE FUTUROS ESTUDIOS

A continuación se presentan una serie de líneas sobre las que esperamos trabajar en un futuro para mejorar los puntos anteriormente señalados:

A corto plazo, se debería mejorar la capa densa del electrolito (en las SOFCs soportadas sobre el ánodo), disminuyendo la densidad de defectos, ya que en el presente trabajo se ha observado que el electrolito es el componente que nos está limitando más en la obtención de un mayor rendimiento global de la pila.

Una vez se haya conseguido dicha mejora en el electrolito, se deberían optimizar tanto el ánodo como el cátodo. Así, en el ánodo se introducirían pequeñas cantidades de Pd para mejorar la catálisis del reformado y de Cu para disminuir la sinterización del Ni, la cual disminuye progresivamente la porosidad del ánodo durante el tiempo que opera la pila. Para el cátodo se deberían estudiar y comparar diversas perovskitas de cobalto: ($Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-\delta}$ (SSC), $Y_{0,5}Ba_{0,5}CoO_{3-\delta}$ (YBC), $Pr_{0,5}Ba_{0,5}CoO_{3-\delta}$ (PBC), $La_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,8}Fe_{0,2}O_{3-\delta}$ (LSCF)...) como alternativa a la cobaltita $La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-\delta}$ utilizada en el presente proyecto. Para cada cobaltita se estudiaría su actividad catalítica de la reacción de oxidación del propano y su sobrepotencial para escoger la opción que de mayores prestaciones. Paralelamente a lo anteriormente mencionado, se debería estudiar y optimizar la eficiencia de las pilas preparadas. Para ello se debería minimizar en la medida de lo posible las reacciones parásitas que hay en el ánodo y cátodo, las cuales suponen una fracción importante del combustible total consumido, que no se transforma en energía eléctrica.

También se debería estudiar en mayor profundidad la degradación de los materiales de la pila con el tiempo de operación y con los ciclos de calentamiento y enfriamiento, es decir, evaluar la estabilidad química a alta temperatura, la fatiga térmica, la dilatación térmica de cada componente de la pila... En este punto el principal problema existente es la facilidad que tiene el Ni del ánodo para oxidarse y reducirse al variar bruscamente la temperatura de trabajo de la pila en ambientes redox. Ello provoca la aparición de la delaminación (pérdida de contacto) de la interfase ánodo-electrolito ya que mientras el electrolito se mantiene estable sin cambios de volumen por oxidación y reducción, el ánodo puede sufrir cambios de volumen del 20-30% cada vez que se calienta y enfría la pila

A largo plazo, se debería investigar una alternativa para el ánodo que evitara en la medida de lo posible todos los problemas comentados anteriormente. Para dejar clara la dificultad de este objetivo hay que decir que actualmente, a nivel de publicaciones científicas, la alternativa más seria al uso del Ni como ánodo que es la perovskita $La_{0,75}Sr_{0,25}Co_{0,5}Mn_{0,5}O_{3-\delta}$ (LSCM), la cual debe trabajar a temperaturas superiores a los 800-900ºC para obtener una densidad de potencia aceptable ya que tiene baja conductividad eléctrica. Por tanto, su uso está limitado a la configuración de dos cámaras dónde no se compromete su estabilidad química. En la búsqueda de este nuevo material utilizado como ánodo hay que tener en cuenta que se debe combinar óptimamente con un cátodo adecuado, es decir, debe haber un desfase o ventana de temperaturas de inicio de la reacción de oxidación del hidrocarburo (la que da H_2) lo suficientemente amplio como para garantizar que el cátodo será inactivo catalíticamente para dicha reacción a la temperatura de trabajo de la pila.

14 AGRADECIMIENTOS

Lo primero que debo decir es que durante la realización de este trabajo han colaborado, me han ayudado o me han apoyado un gran número de personas, probablemente más de las que recuerdo.

El lugar de honor lo ocupan el director y la ponente del proyecto final de carrera. Mi más sincero agradecimiento para el doctor Javier García Capdevila del Grupo DIOPMA (Centre de Disseny i Optimització de Processos) del Dpt. de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica de la Facultat de Química de la Universitat de Barcelona, que con su dedicación y su vocación investigadora es un ejemplo para mí. Con su competencia, dedicación y exigencia han mejorado notablemente la calidad de este trabajo. A la doctora Ana Inés Fernández Renna también le debo un agradecimiento especial por ayudarme y aconsejarme en muchos aspectos de este trabajo. Ellos me han enseñado en qué consiste la investigación, y espero que estén satisfechos conmigo.

A los doctores Mercè Segarra (directora del Grupo DIOPMA) y Ferrán Espiell (colaborador de la dirección del Grupo DIOPMA) también les debo expresar mi gratitud por darme la oportunidad de conocer de cerca el mundo de la ciencia. También quiero agradecer el apoyo y los consejos del resto de mis compañeros del Grupo DIOPMA. A mis compañeros de laboratorio y despacho del citado grupo: Anna, Joan Josep, Carlos, José Antonio y Helena que, de una manera u otra, también han aportado su granito de arena en la realización de este trabajo. Tampoco puedo olvidar a mis compañeros de la séptima planta: Chema, Mónica, Elena, Sergio, Ferran, Esther, Miki, Núria... y del laboratorio 028: Laia, Maria, Joan, Óscar, Montse, Anita... Con ellos comparto mucho más que el trabajo diario. Muchas gracias por vuestros consejos y vuestro apoyo.

Gracias a todos los miembros del Dpt. de Ciència dels Materials i Enginyeria Metal·lúrgica de la Universitat de Barcelona que, de una forma u otra, han facilitado el desarrollo de este trabajo.

También quiero agradecer el apoyo mostrado a aquellos miembros del Institut de Ciència de Materials de Barcelona (ICMAB-CSIC) que han contribuido activamente en el desarrollo de una parte muy importante de este trabajo. En especial destacar la colaboración y la labor

desarrollada con los doctores Salvador Piñol, José Luis García, Carlos Frontera y Óscar Castaño.

Debo agradecer a Albert Tarancón del grupo EME del Dpt. de Física Aplicada de la Facultat de Física de la Universitat de Barcelona su disponibilidad, ayuda y consejos en la realización de la caracterización eléctrica de las pilas en la estación de medidas que posee dicho grupo.

Merecen una mención especial los servicios técnicos que han colaborado en las medidas experimentales de este trabajo: los técnicos de difracción de rayos X, el personal del Servei de Microscòpia... de los Serveis Científico-tècnics de la UB y del ICMAB.

La realización de este trabajo también ha sido posible gracias a la beca FPI concedida por el Ministerio de Ciencia y Tecnología asociada al proyecto del plan nacional MAT2003-04556. Además quiero agradecer la financiación que me han proporcionado durante este tiempo de trabajo el Ministerio de Ciencia y Tecnología a través del proyecto del plan nacional MAT2003-04556, a la Generalitat de Catalunya a través del CERMAE (Centre de Referència en Materials Avançats per a l´Energia) y a la Universitat de Barcelona.

Por último quiero agraceder a mis padres, a mi hermana Clara, familiares y amigos todo el apoyo que me han demostrado y agradecerles toda la ayuda prestada.

15 BIBLIOGRAFÍA

[1] B.C.H. STEELE, A. HEINZEL. Materials for fuel-cell technologies. Nature 414, (2001) 345.

[2] N. P BRANDON, S. SKINNER, B.C.H. STEELE. Recent advances in materials for fuel cells. Annu. Rev. Mater. Res. 33, (2003) 183.

[3] G.A.LOUSI, J.M.LEE, D.L.MARICLE AND J.C.TROCCIOLA. Solid electrolyte electrochemical cell. U.S.Pat. 4.248.941 (1981).

[4] C.K. DYER. A novel thin-film electrochemical device for energy conversion. Nature 343 (1990) 547.

[5] T.W. NAPPORN, X. JACQUES-BEDARD, F. MORIN,B AND M. MEUNIERA. Operating Conditions of a Single-Chamber SOFC. Journal of The Electrochemical Society, 151 (12) (2004) A2088-A2094.

[6] T. HIBINO, H. TSUNEKAWA, S. TANIMOTO, AND M. SANO. Improvement of a Single-Chamber Solid-Oxide Fuel Cell and Evaluation of New Cell Designs. Journal of The Electrochemical Society, 147 (4) (2000) 1338-1343.

[7] T. HIBINO, A. HASHIMOTO, T. INOUE, J.I. TOKUNO, S.I. YOSHIDA AND M. SANOB. Single-Chamber Solid Oxide Fuel Cells at Intermediate Temperatures with Various Hydrocarbon-Air Mixtures. Journal of The Electrochemical Society, 147 (8) (2000) 2888-2892.

[8] T. HIBINO, S. WANG , S. KAKIMOTO, M. SANO. One-chamber solid oxide fuel cell constructed from a YSZ electrolyte with a Ni anode and LSM cathode. Solid State Ionics 127 (2000) 89–98.

[9] T. HIBINO, A. HASHIMOTO, T. INOUE, J.I. TOKUNO, S.I. YOSHIDA AND M. SANOB. A Solid Oxide Fuel Cell Using an Exothermic Reaction as the Heat Source. Journal of The Electrochemical Society, 148 (6) (2001) A544-A549.

[10] Z. SHAO, S.M. HAILE, J. AHN, PD. RONNEY, Z. ZHANAND AND S.A. BARNETT. A thermally self-sustained micro solid-oxide fuel-cell stack with high power density. Nature 435 (2005) 795.

[11] T. HIBINO, A. HASHIMOTO, T. INOUE, J. TOKUNO, S. YOSHIDA Y M. SANO. A Low-Operating-Temperature Solid Oxide Fuel Cell in Hydrocarbon-Air Mixtures. Science 288 (2000) 2031.

[12] Z. SHAO AND S.M. HAILE. A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. Letters to Nature 431 (2004) 171.

[13] B.C.H. STEELE. Appraisal of $Ce_{1-y}Gd_yO_{2-y/2}$ electrolytes for IT-SOFC. operation at 500°C. Solid State Ionics 129 (2000) 95.

[14] L. MINERVINI, M.O. ZACATA, R.W. Defect cluster formation in M_2O_3-doped CeO_2. Grimes, Solid State Ionics 116 (1999) 339.

[15] H. YAHIRO, K. EGUCHI, H. Electrical properties and reducibilities of ceria-rare earth oxide systems and their application to solid oxide fuel cell. Arai, Solid State Ionics 36 (1989) 71.

[16] K. EGUCHI, T. SETOGUCHI, T. INOUE, H. ARAI. Electrical properties of ceria-based oxides and their application to solid oxide fuel cells. Solid State Ionics 52 (1992) 165.

[17] I. RIESS, D. BRAUNSHTEIN, D.S. TANNHAUSER. Density and ionic conductivity of sintered cerium oxide-gadolinium oxide $[(CeO_2)_{0.82}(GdO_{1.5})_{0.18}]$. J. Am. Ceram. Soc. 64 (1981) 480.

[18] D. PÉREZ-COLL, D. MARRERO-LÓPEZ, P. NÚÑEZ, S. PIÑOL AND J.R. FRADE. Grain boundary conductivity of $Ce_{0.8}Ln_{0.2}O_{2-\delta}$ ceramics (Ln=Y, La, Gd, Sm) with and without Co-doping. Electrochimica Acta 51 (28) (2006) 6463-6469.

[19] ASOCIACIÓN ESPAÑOLA DE PILAS DE COMBUSTIBLE. http://www.appice.es.

[20] N.Q. MINH AND T. TAKAHASHI. Science and technology of ceramic fuel cells. Elsevier, Amsterdam (1995).

[21] S. PARK, J.M. VOHS, R.J. GORTE. Direct oxidation of hydrocarbons in a solid oxide fuel cell. Nature 404 (2000) 265.

[22] D.G. LAMAS, R.O. FUENTES, I.O. FÁBREGAS, G.E. LASCALEA, M.E. RAPP, J.R. CASANOVA, N.E. WALSÖE DE RECA, A.F. CRAIEVICH, M.C.A. FANTINI. Estudio de la estructura cristalina de soluciones sólidas nanoestructuradas de ZrO_2-Y_2O_3, ZrO_2-CeO_2 y ZrO_2-CaO por difracción de rayos X con radiación de sincrotrón. Anales del Congreso CONAMET-SAM 2004.

[23] S. TAO, J.T.S. IRVINE. J. Electrochem Soc. 151 (2) (2004) A252.

[24] U.S. DEPARTMENT OF ENERGY OFFICE OF FOSSIL ENERGY NATIONAL ENERGY TECHNOLOGY LABORATORY P.O. Morgantown, West Virginia. Fuel Cell Handbook (Seventh Edition) By EG&G Technical Services, Inc. (2004).

[25] T. ISHIHARA, H. MATSUDA, Y. TAKITA. Journal of the American Chemical Society 116 (1994) 3801

[26] M. FENG, J.B. GOODENOUGH. European Journal of Solid State and Inorganic Chemistry 31 (1994) 663.

[27] S.J. SKINNER. Fuel Cells Bulletin 33 (2001) 6-12.

[28] JAVIER GARCÍA CAPDEVILA. Síntesis de cerámicos tecnológicos mediante métodos de combustión de geles de acrilamida. Tesis doctoral. Universidad de Barcelona (2007).

[29] S. PIÑOL. Stable single-chamber solid oxide fuel cells based on doped ceria electrolytes and $La_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ as a new cathode. Fuel Cells Science and Technology (2006) 3.

[30] Z. SHAO, C. KWAK, S.M. HAILE. Anode-supported thin-film fuel cells operated in a single chamber configuration 2T-I-12. Solid State Ionics 175 (2004) 39.

[31] Z. SHAO, J.MEDEROS, W.C. CHUEH, S.M. HAILE. High power-density single-chamber fuel cells operated on methane. Journal of Power Sources 162 (2006) 589.

[32] S. PIÑOL, M. MORALES, F. ESPIELL. Low temperature anode supported solid oxide fuel cells based on gadolinium doped ceria electrolytes. Power of Sources 169 (2007) 2.

[33] M. YANO, A. TOMITA, M. SANO, T. HIBINO. Recent advances in single-chamber solid oxide fuel cells: A review. Solid State Ionics 177 (2007) 3351–3359.

[40] S. ZHA, A. MOORE, H. ABERNATHY, M. LIU. GDC-Based Low-Temperature SOFCs Powered by Hydrocarbon Fuels. J. Electrochem. Soc., 151, 8, (2004) A1128.

[34] ARTHUR D. LITTLE. Conceptual Design of POX/SOFC 5kW net System Department of Energy, Final Report (2001).

[35] A. TOMITA, S. TERANISHI, M. NAGAO, T. HIBINO, M. SANO. Comparative Performance of Anode-Supported SOFCs Using a Thin $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ Electrolyte with an Incorporated $BaCe_{0.8}Y_{0.2}O_3$ Layer in Hydrogen and Methane. J. Electrochem. Soc., 153, 6, (2006) A956.

[36] T. SUZUKI, P. JASINSKI, V. PETROVSKY, H.U. ANDERSON, FATIH DOGAN Performance of a Porous Electrolyte in Single-Chamber SOFCs. J. Electrochem. Soc. 152, 3, (2005) A527.

[37] X. JACQUES-BÉDARD, T.W. NAPPORNA, R. ROBERGEB, M. MEUNIERA. Performance and ageing of an anode-supported SOFC operated in single-chamber conditions. Journal of Power Sources 153, (2006), 108.

[38] T. HIBINO, A. HASHIMOTO, K. ASANO, M. YANO, M. SUZUKI, M. SANO. An Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cell Providing Higher Performance with Hydrocarbons than with Hydrogen. Electrochem. Solid-State Lett., 5, 11, (November 2002) A242.

[39] CONFEDERACIÓN EMPRESARIAL VASCA (CONFEBASK), Boletín de información medioambiental, Comercio de derechos de emisión de gases de efecto invernadero. Marzo (2004) número 11, año III.

[40] RUFINO MANUEL NAVARRO YERGA. Producción de hidrógeno a partir de alcoholes e hidrocarburos líquidos. Cursos de verano de Universidad de Castilla La Mancha (2006). www.icp.csic.es/eac.htm

[41] KUGAI, VELU, SONG. Low-temperature reforming of ethanol over CeO_2-supported Ni-Rh bimetallic catalysts for hydrogen production. Catal. Letters, 101, (2005) 255.

[42] JAVIER CABALLERO ÁGUILA. Hibridación de una pila PAFC operando en poligeneración con Ciclo de Rankine Orgánico. Universidad Pontificia Comillas (Madrid, 2007).

[43] MARK KOSLOWSKE. A Process Based Cost Model for Multi-Layer Ceramic Manufacturing of Solid Oxide Fuel Cells. Faculty of the Worcester Polytechnic Institute (2003).

[44] A. LOKURLU, T. GRUBE, B. HÖHLEIN, D. STOLTEN. Fuel cells for mobile and stationary applications-cost analysis for combined heat and power stations on the basis of fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy 28 (2003) 703-711.

[45] CEPSA. http://www.cepsa.es.

[46] GAS NATURAL. http://www.gas natural.es.

[47] MINISTERIO DE INDUSTRIA, TURISMO Y COMERCIO. Boletín Estadístico de Hidrocarburos de Abril de 2008.

[48] MINISTERIO DE INDUSTRIA, TURISMO Y COMERCIO. BOE 29/12/2007.

[49] INSTITUTO PARA LA DIVERSIFICACIÓN Y AHORRO DE LA ENERGÍA. Energía Solar en España 2007. Estado actual y perspectivas (2007).

[50] MINISTERIO DE ECONOMÍA. Real Decreto 436/2004, BOE 75, 13217.