

Materiales conductores mixtos para pilas de combustible de óxidos sólidos

Resumen

En el mundo globalizado actual, en el que la demanda energética se encuentra en continuo ascenso, la mayor parte del consumo total se focaliza en tres grandes fuentes primarias como el petróleo, el gas natural y el carbón. A pesar del esfuerzo que se ha venido prestando en los últimos tiempos al desarrollo de diferentes tipos de energías renovables, éstas constituyen todavía una muy pequeña parte de la energía utilizada. Por otro lado, los grandes riesgos derivados de la energía nuclear, hacen que sea un tipo de energía con una difícil implantación a gran escala. Estos factores hacen que tengamos una alta dependencia energética de fuentes de energía que son limitadas, con un alto carácter contaminante, una muy baja eficiencia y cuyo valor económico de mercado es altamente especulativo. Sin duda alguna, estos aspectos señalan hacia la necesidad de impulsar un cambio en el modelo energético que permita seguir disfrutando de un alto consumo universal sin que esto produzca efectos devastadores a nivel económico y medioambiental. Uno de los mayores inconvenientes asociados a una transición hacia energías limpias y renovables proviene de la amplia red de infraestructuras necesarias no sólo para su generación sino también para su distribución a los diferentes puntos de consumo. Respecto a esto, resulta indispensable realizar una transformación progresiva, en la que se pueda aprovechar las ventajas de las infraestructuras actuales para poco a poco ir disminuyendo la dependencia frente a las fuentes de energía dominantes. En

este punto, las pilas de combustible pueden jugar un papel determinante como elemento de transición debido a su alta eficiencia, baja contaminación, versatilidad de combustibles y carácter modular, que le permiten ser emplazadas en el punto de consumo, con un rango energético que va desde los pocos vatios, requeridos en las aplicaciones en dispositivos móviles, hasta los megawattios, necesarios para las aplicaciones de gran escala asociadas a la generación estacionaria.

1. Introducción

Las *pilas de combustible* son dispositivos electroquímicos capaces de convertir directamente la energía química de un combustible y un oxidante en electricidad y calor, sin recurrir a etapas intermedias [1]. Esta transformación directa hace que se puedan alcanzar eficiencias energéticas muy elevadas, lo que tiene como consecuencia inmediata no sólo un menor consumo de combustible por unidad de energía útil, sino también una menor emisión de gases contaminantes cuando se utilizan combustibles fósiles. Los elementos básicos de una pila de combustible son *el ánodo*, en el que se produce el proceso de oxidación del combustible, *el cátodo*, donde tiene lugar la reducción del oxidante, y *el electrolito*, que se encuentra separando físicamente al ánodo del cátodo y que es el responsable del transporte de las especies iónicas necesarias para que la reacción global tenga lugar (Figura 1).

Por Domingo Pérez Coll

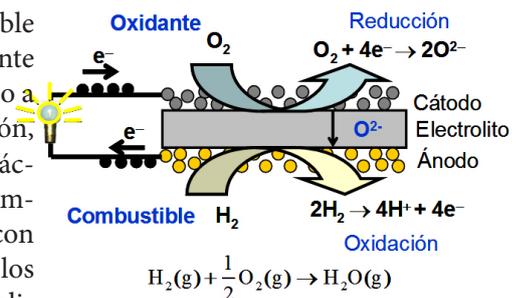


Figura 1. Esquema general del proceso de transformación de energía en una monocelda de combustible.

Existen diferentes tipos de pilas de combustible, atendiendo principalmente al tipo de electrolito utilizado. Entre ellas, destacan las *pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC)*, en las que todos los componentes están formados por materiales cerámicos y que necesitan operar a altas temperaturas para que sus componentes presenten las propiedades eléctricas y electroquímicas adecuadas. Esta característica que puede ser entendida como un obstáculo, produce grandes ventajas como la de favorecer la cinética de las reacciones electroquímicas, que hace que aumente el rendimiento y permite el uso de diferentes tipos de combustibles gaseosos como los hidrocarburos [2], además del hidrógeno. Si bien la alta temperatura en estas pilas produce mejores rendimientos, la utilización práctica de los dispositivos requiere del descenso de la misma para alargar los tiempos de vida de los materiales, disminuir los costes y permitir el uso en aplicaciones de transporte y en dispositivos portátiles [3,4]. El *electrolito* en las SOFC es un material conductor de iones óxido a través de los defectos cristalinos in-

roducidos en su estructura. Estos defectos están formados generalmente por vacantes de oxígeno que han sido generadas mediante un mecanismo de compensación de carga en la estructura cristalina tras el dopado con cationes de estado de oxidación inferior [5]. Los procesos de conducción iónica en estos óxidos cristalinos deben vencer importantes barreras energéticas, por lo que se requiere de altas temperaturas que permitan superar la energía de activación del proceso. Cuando una pila SOFC en circuito abierto es sometida a un gradiente de presiones parciales de oxígeno (pO_2), el potencial químico es compensado con un potencial eléctrico que hace que se produzca en el sistema una *fuerza electromotriz* (OCV), que estará presente siempre y cuando se mantenga la alimentación de los gases que producen dicho gradiente. Cuando el electrolito es un conductor iónico puro, este voltaje en circuito abierto viene determinado por la ecuación de Nernst, de acuerdo con [6]:

$$E_{th} = \frac{RT}{4F} \ln \left(\frac{pO_2'}{pO_2''} \right) \quad (1)$$

donde pO_2' y pO_2'' representan la presión parcial de oxígeno en el cátodo y en el ánodo respectivamente, R, T y F representan la constante universal de los gases, la temperatura absoluta y la constante de Faraday, respectivamente. El material utilizado como *cátodo* debe favorecer el proceso de reducción del oxígeno, pero a su vez debe presentar una alta conductividad electrónica para facilitar tanto la colección de corriente como aumentar al máximo los puntos activos de reacción. En cambio, el material de *ánodo* va a estar sometido al ambiente del combustible, lo que unido a la alta temperatura de operación, podrá producir importantes modificaciones en sus propiedades estructurales y de transporte. Su función principal es la de catalizar la reacción de oxidación del combustible y al igual que en el caso del cátodo, se requiere de la presencia de conducción electrónica para favorecer el proceso [5]. Aunque en

condiciones de circuito abierto el potencial de salida de la monocelda es máximo (OCV), cuando la pila se encuentra en condiciones de operación, es decir bajo circulación de corriente, se produce un descenso de su voltaje útil debido al propio consumo interno asociado a su resistencia total. Es indispensable la optimización de la resistencia interna de la monocelda para obtener valores de potencia de trabajo deseables, minimizando al máximo el consumo interno de energía por parte del propio dispositivo.

2. Aumento del rendimiento de las pilas: control del transporte mixto

En el proceso de transformación de energía representado en la Figura 1 pueden identificarse diferentes elementos de consumo que afectarán al voltaje útil de la celda. De esta forma, la fuerza electromotriz disponible para ser usada en un circuito externo puede expresarse como:

$$E = OCV - \eta \quad (2)$$

donde η representa la pérdida de voltaje total asociada a los diferentes elementos de consumo del sistema. Por un lado, tenemos los *procesos electroquímicos* en los electrodos, gobernados a su vez por diferentes factores, como pueden ser los procesos de transferencia de carga, de transferencia iónica entre la interfase y el electrolito, o de difusión y adsorción de las diferentes especies. Por otro lado, tenemos los procesos asociados al *transporte eléctrico* de las especies cargadas a lo largo de todo el dispositivo. Debido a las altas conductividades de los electrodos, así como a sus pequeños espesores, la resistencia óhmica total de la mo-

nocelda suele estar determinada principalmente por la resistencia asociada al transporte a lo largo del electrolito, que presenta conductividades mucho más bajas. Para minimizar en lo posible el proceso resistivo asociado al transporte óhmico, hay que buscar materiales de electrolito que presenten conductividades adecuadas en el rango de las temperaturas de trabajo.



Unidad APU

Unidad auxiliar de potencia para vehículo comercial basado en una SOFC.

www.delphi.com

Si bien los *electrodos* deben poseer conductividad electrónica y el *electrolito* conductividad iónica, las propiedades de transporte de cada material dependen de la química de defectos asociada al mismo, la cual es altamente dependiente de las condiciones de trabajo. En muchas ocasiones es inevitable que los materiales con mejores propiedades iónicas puedan presentar a su vez conducción electrónica, que perjudica su utilización como electrolito. Tal es el caso de la *ceria dopada* con cationes trivalentes como los lantánidos ($Ce_{1-x}Ln_xO_{2-\delta}$; Ln=Gd, Sm), que presenta conductividad iónica de oxígeno superior al material tradicionalmente utilizado como electrolito, la *zirconia estabilizada con ytria* (YSZ, $Zr_{1-x}Y_xO_{2-\delta}$), pero que a su vez presenta conductividad electrónica apreciable cuando el electrolito se encuentra sometido a las condiciones del combustible. La presencia de estos dos tipos de conducción en el electrolito, sometido al combustible por una de sus superficies y al oxígeno por la otra,

hace que, sin cerrar el circuito externo de la monocelda, se puedan producir las reacciones electroquímicas en los electrodos, acompañadas por conducción iónica y electrónica en el electrolito, produciendo un proceso de permeabilidad electroquímica de oxígeno (Figura 2). Como consecuencia, se produce un descenso en la fuerza electromotriz de salida del sistema de acuerdo con:

$$OCV_{\text{mix}} = OCV_{\text{ion}} \left(\frac{R_e}{R_{\text{ion}} + R_{\eta} + R_e} \right) \quad (3)$$

donde OCV_{mix} ($= E_{\text{obs}}$) y OCV_{ion} ($= E_{\text{th}}$) representan el potencial de circuito abierto de la monocelda cuando el electrolito es un conductor mixto y un conductor iónico puro (Ec. 1), respectivamente; R_e y R_{ion} son las resistencias electrónica e iónica del electrolito, respectivamente, y R_{η} es la resistencia de polarización asociada a los procesos que tienen lugar en las interfases entre los electrodos y el electrolito.

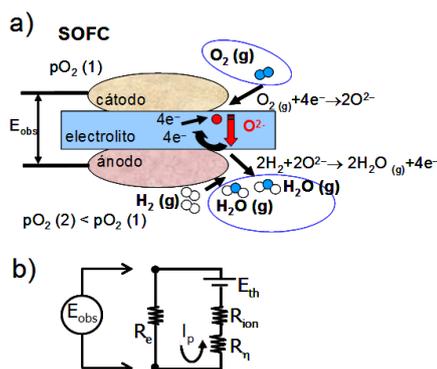


Figura 2. (a) Proceso de permeabilidad electroquímica de oxígeno en una monocelda SOFC cuando el electrolito es conductor mixto; (b) circuito equivalente asociado al sistema en las condiciones de trabajo.

Por otro lado, la presencia de una cierta *conductividad electrónica minoritaria* en el electrolito puede resultar beneficiosa para el aumento del rendimiento de los propios electrodos [7]. Esto es debido a que la conductividad electrónica en el electrolito puede extender los puntos activos para que las reacciones electroquímicas tengan lugar (Figura 3).

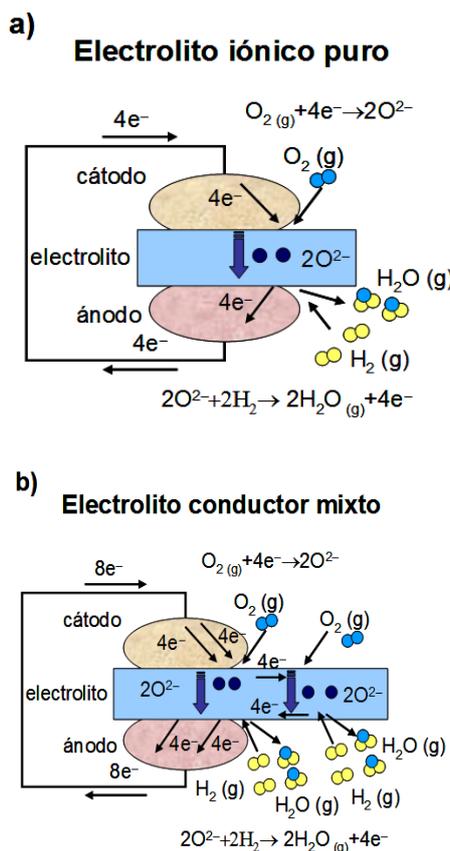


Figura 3. Esquema representativo de las reacciones electroquímicas en las interfases formadas por los electrodos con el electrolito cuando éste es un conductor iónico puro (a) y cuando es un conductor mixto (b).

Así pues, un aspecto que puede mejorar el rendimiento de los dispositivos consiste en la introducción de una conductividad electrónica minoritaria, muy inferior a la conductividad iónica, para no afectar al voltaje de circuito abierto del sistema, pero que al mismo tiempo aumente considerablemente el rendimiento de los electrodos. En el caso de los materiales a base

de ceria, el descenso del voltaje en circuito abierto es menor a medida que disminuye la temperatura, ya que la conductividad electrónica disminuye más rápidamente que la iónica al disminuir la temperatura (mayor energía de activación de la primera). Esto hace que estos materiales resulten muy interesantes para ser utilizados principalmente en el rango de temperaturas intermedias de 500-700 °C. Sin embargo, si disminuimos la temperatura de trabajo aumentará la resistividad iónica, por lo que se hace necesario disminuir el espesor de los electrolitos. Debido a esto, la tendencia es la de trabajar con monoceldas en las que el soporte físico sea el ánodo y no el electrolito, ya que el aumento del espesor del primero prácticamente no va a afectar a la resistencia óhmica del sistema. En este sentido, cobran un interés fundamental las técnicas de deposición de capas gruesas y delgadas para poder desarrollar los diseños adecuados para las diferentes aplicaciones.

Desde el punto de vista de los electrodos, si bien es indispensable que presenten conductividad electrónica para que las reacciones electroquímicas puedan producirse, la presencia de conductividad iónica en los mismos aumenta de manera general el rendimiento del sistema. Esto es debido a que los puntos de triple fase en los que tienen lugar las reacciones electroquímicas pueden extenderse a toda la superficie del electrodo (Figura 4), y no únicamente a las zonas de interfase entre el electrodo y el electrolito. Así pues, la optimización de las propiedades de transporte mixto puede considerarse como un factor fundamental para mejorar el rendimiento de las SOFC. Para ello, deben realizarse modificaciones en los materiales que produzcan las variaciones deseadas de sus propiedades.

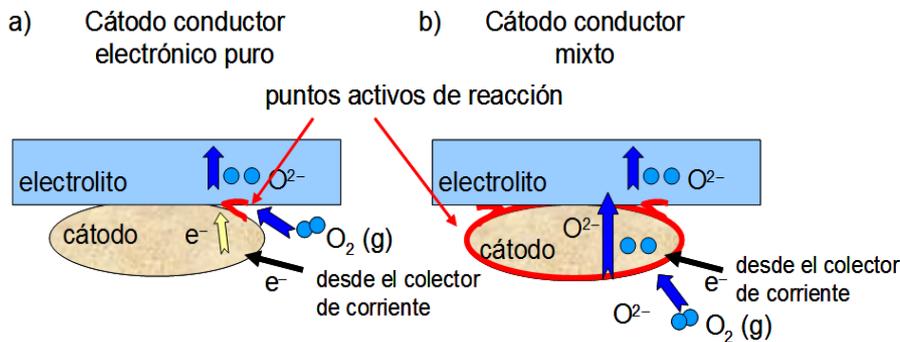


Figura 4. Representación de los puntos activos para la reacción electroquímica de reducción cuando el cátodo es un conductor electrónico puro (a) y cuando es un conductor mixto (b).

3. Evaluación de las propiedades de transporte mixto: técnicas específicas de caracterización

Las técnicas clásicas de caracterización de las propiedades de transporte eléctrico de los materiales se basan en conocer la relación existente entre el voltaje al que están sometidos y la corriente que circula por los mismos. Estas técnicas pueden basarse en la utilización de señales de campo eléctrico alternas o continuas, o incluso en la disposición de los electrodos en diferentes configuraciones como dos puntas o cuatro puntas, para separar los puntos de aplicación del campo eléctrico de los de lectura de la respuesta en el material. Sin embargo, cuando los conductores mixtos son evaluados de esta manera, se produce un proceso de transporte en paralelo de las diferentes especies cargadas, que tiene como consecuencia que la conducción a través de las especies que son minoritarias pueda quedar totalmente camuflada por la de las especies mayoritarias. Es decir, no tenemos información sobre la conductividad minoritaria cuando ésta es muy inferior a la conductividad dominante. Ade-

más, cuando las conductividades se encuentran dentro del mismo orden de magnitud, la corriente total está formada por las contribuciones asociadas a los diferentes procesos de conducción, evitando que se pueda diferenciar cada una de las componentes.

Estas consideraciones señalan hacia la necesidad de utilizar técnicas electroquímicas específicas de caracterización que permitan evaluar las diferentes conductividades. Estas técnicas deben usarse como complemento de las técnicas clásicas para tener un amplio conocimiento de las propiedades eléctricas y electroquímicas.

Como se comentó anteriormente, los conductores mixtos sometidos a un gradiente de presiones parciales de oxígeno sufren un proceso de permeabilidad electroquímica de oxígeno, mediante el cual se produce un transporte en serie de las especies electrónicas e iónicas de oxígeno de acuerdo con la Figura 2. En estas condiciones, el proceso de conducción viene determinado por la conductividad ambipolar, de acuerdo con:

$$\sigma_{amb} = \frac{\sigma_{ion} \cdot \sigma_e}{\sigma_{ion} + \sigma_e} \quad (4)$$

donde σ_{ion} y σ_e representan las

conductividades iónica y electrónica respectivamente. A partir de la Ec. 4 se deduce directamente que el proceso de permeabilidad electroquímica está dominado por la especie minoritaria cuando éstas se diferencian en órdenes de magnitud. Esta importante característica nos permite identificar la componente minoritaria de conducción en los conductores mixtos a partir del flujo de oxígeno que se produce por *permeabilidad electroquímica* [8,9].

Por otro lado, la presencia de la conducción mixta hace que parte de la fuerza electromotriz del sistema, cuando éste se encuentra sometido a un gradiente de presiones parciales de oxígeno, sea consumida, produciendo este flujo de oxígeno por permeabilidad. De acuerdo con la Ec. 3, existe una relación directa entre las propiedades de transporte mixto y el voltaje de circuito abierto que se debe tener en el material. Así pues, la evaluación de la *fuerza electromotriz* en el conductor mixto puede ser utilizada para determinar las diferentes componentes de conducción eléctrica cuando la muestra es sometida a un gradiente de presiones parciales de oxígeno [10].

Otra técnica muy utilizada es la de la *eficiencia faradaica*, la cual se basa en analizar la corriente iónica que circula por un conductor mixto cuando sobre éste se obliga a que circule una determinada cantidad de corriente. Para determinar qué parte de la corriente total es iónica, el flujo de oxígeno que atraviesa al conductor mixto es obligado a atravesar a un conductor iónico puro mediante la modulación de la corriente que circula por el mismo [10].

Estas técnicas encuentran su principal aplicación en la zona de presiones parciales de oxígeno relativamente altas, esto es, en la zona oxidante. Para bajas presiones parciales de oxígeno, es decir ambientes reductores, se puede utilizar el *método del bloqueo iónico (Hebb-Wagner)*, el cual se basa en reducir la presión parcial de oxígeno en una pequeña cámara que se encuentra en contacto con la muestra. El diseño de dicha cámara se realiza de tal manera que el electrodo de la muestra en contacto con la misma actúa como un electrodo bloqueante al paso de iones óxido cuando se ha alcanzado la situación estacionaria de equilibrio. En las condiciones de bloqueo iónico, la evaluación de las propiedades de transporte están asociadas únicamente a las propiedades electrónicas [11].

Estas técnicas de evaluación requieren del diseño de celdas electroquímicas específicas, capaces de producir los efectos deseados en las condiciones de operación del sistema, para poder determinar las diferentes componentes asociadas al transporte mixto. El conocimiento de las diferentes contribuciones asociadas al transporte eléctrico permite incidir en las propiedades deseadas para producir la mejora del rendimiento de los dispositivos.

Conclusiones

Las pilas de combustible de óxidos sólidos constituyen una solución muy interesante como elemento de transición hacia la futura implantación de un sistema energético eficiente, renovable y libre de emisiones contaminantes. Las propiedades eléctricas y electroquímicas de los materiales constituyentes de las pilas hacen que cuando sus diferentes compartimentos son sometidos a un combustible y un oxidante gaseosos, se produzca una fuerza



Bloom Box

Sistema de Pilas SOFC operadas con gas natural y electrolito de YSZ.

www.bloomenergy.com

electromotriz en el sistema capaz de producir corriente eléctrica con altos grados de eficiencia energética. Como aspectos indispensables, los electrodos deben poseer alta actividad catalítica a las reacciones electroquímicas y alta conductividad electrónica en las condiciones de trabajo, mientras que el electrolito debe permitir la conducción de los iones óxido. Respecto a esto, la implantación de manera controlada de diferentes grados de conducción mixta en los diferentes materiales puede ser fundamental para la mejora del rendimiento del dispositivo debido a una menor resistencia interna. El control de las propiedades de transporte mixto requiere de la

determinación de las diferentes componentes que participan en el proceso de conducción de carga eléctrica. Para ello es indispensable la utilización de diferentes técnicas electroquímicas específicas que deben ser fabricadas expresamente para producir las condiciones de trabajo requeridas y poder evaluar los parámetros deseados.

Agradecimientos

El autor agradece al MINECO la financiación recibida a través del proyecto ENE2012-30929.



Unidad CHP

Sistema combinado de calor y potencia a nivel residencial, basado en una pila SOFC.

www.cerespower.com

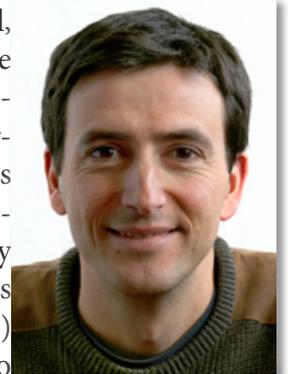
Referencias

- [1] S.M. Haile, Acta Mater. 51 (2003) 5981.
- [2] M. Dokiya, Solid State Ionics 152-153 (2002) 383.
- [3] E.D. Wachsman, K.T. Lee, Science 334 (2011) 935.
- [4] D. Beckel, a. Bieberle-Hütter, a. Harvey, a. Infortuna, U.P. Muecke, M. Prestat, J.L.M. Rupp, L.J. Gauckler, J. Power Sources 173 (2007) 325.
- [5] S. Singhal, Solid State Ionics 135 (2000) 305.
- [6] O. Yamamoto, Electrochim. Acta 45 (2000) 2423.
- [7] D. Pérez-Coll, J.C. Ruiz-Morales, D. Marrero-López, P. Núñez, J.R. Frade, J. Alloys Compd. 467 (2009) 533.
- [8] J.R. Jurado, F.M. Figueiredo, B. Gharbage, J.R. Frade, Solid State Ionics 118 (1999) 89.
- [9] V. V Kharton, A. V Kovalevsky, A.P. Viskup, F.M. Figueiredo, A.A. Yaremchenko, E.N. Naumovich, F.M.B. Marques, J. Electrochem. Soc. 147 (2000) 2814.
- [10] V. V Kharton, F.M.B. Marques, Solid State Ionics 140 (2001) 381.
- [11] J.C.C. Abrantes, D. Pérez-Coll, P. Núñez, J.R. Frade, Electrochim. Acta 48 (2003) 2761.

El autor

Domingo Pérez Coll se licenció en Física por la Universidad de La Laguna en el año 2000 y es Doctor por la misma universidad desde diciembre de 2005. La mayor parte de su carrera investigadora ha estado centrada en el estudio de las

propiedades de materiales cerámicos para su utilización en dispositivos electroquímicos de alta temperatura, principalmente las pilas de combustible de óxidos sólidos. Como aspecto más importante destaca el estudio de las propiedades eléctricas y electroquímicas de materiales con propiedades de transporte iónico, electrónico y/o mixto. Desde que inició su etapa como investigador ha trabajado en la Universidad de La Laguna, el Instituto Politécnico de Viana do Castelo y la Universidad de Aveiro en Portugal, el Centro de Investigaciones Energéticas Medioambientales y Tecnológicas (CIEMAT) y el Instituto de Cerámica y Vidrio (ICV-CSIC), donde se encuentra trabajando desde 2009. Su investigación ha sido financiada principalmente a través de los programas FPU, Juan de la Cierva y Ramón y Cajal.



Instituto de Cerámica y Vidrio



DIFUSIÓN

Diseño: Carmen Díaz Dorado