

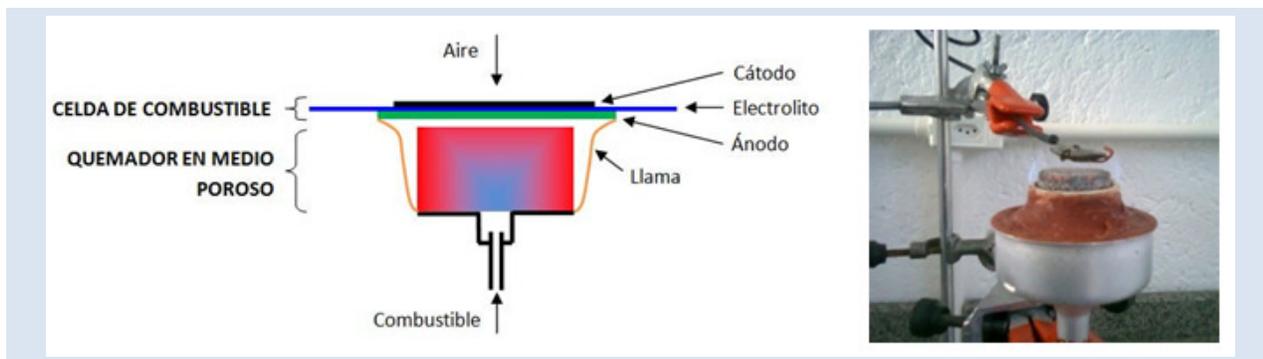
CONFIGURACIONES ALTERNATIVAS PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

Jaime Aguilar-Arias^{1,2*}, Dachamir Hotza^{1**}

1: Núcleo de Pesquisa em Materiais Cerâmicos (CERMAT), Programa de Pós-Graduação em Ciência e Engenharia de Materiais (PGMAT), Universidade Federal de Santa Catarina (UFSC), 88040-900 Florianópolis, SC, Brasil

2: Grupo de Investigación en Procesos Químicos y Bioquímicos, Universidad Nacional de Colombia, Sede Bogotá, Ciudad Universitaria, Edificio 412, CP-111321. Bogotá, Colombia.

e-mail: *jaguilara@unal.edu.co , **dhotza@pq.cnpq.br



RESUMEN

En este trabajo se presentan los diferentes tipos de Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC, Solid Oxide Fuel Cells) y sus principios de funcionamiento. En términos de su estructura interna, las SOFC pueden ser clasificadas en tres categorías: bicámara, monocámara y sin cámara. Se compara el desempeño electroquímico con base en la información disponible en la literatura y se establecen ventajas y desventajas. Actualmente los valores típicos de densidad máxima de potencia ($P_{m\acute{a}x}$), y densidad de corriente a $P_{m\acute{a}x}$ son respectivamente: ~ 1000 mW/cm² y ~ 2000 mA/cm² para las celdas bicámara, ~ 336 mW/cm² y ~ 770 mA/cm² para las celdas monocámara, y ~ 210 mW/cm² y ~ 440 mA/cm² para las celdas sin cámara. Aunque el desempeño electroquímico de las celdas monocámara y sin cámara es inferior al de las celdas bicámara, las ventajas operacionales que ofrecen son suficientes para considerarlos como diseños alternativos viables. Finalmente se presentan resultados preliminares para un nuevo diseño de una celda sin cámaras con un quemador de medio poroso acoplado a la celda combustible.

Palabras Claves: Celdas de combustible de óxido sólido, desempeño electroquímico, diseño, configuración.

ALTERNATIVE CONFIGURATIONS FOR SOLID OXIDE FUEL CELLS

ABSTRACT

In this paper different kinds of Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) and their operating principles are presented. In terms of internal structure, SOFC can be classified into three categories: dual-chamber, single-chamber and no-chamber cells. Electrochemical performance is compared based on information available in the literature and advantages and disadvantages are established. Typical values of maximum power density (P_{max}) and current density at P_{max} are respectively: ~ 1000 mW/cm² and ~ 2000 mA/cm² for dual-chamber cells, ~ 336 mW/cm² and ~ 770 mA/cm² for single-chamber cells, and ~ 210 mW/cm² and ~ 440 mA/cm² for no-chamber cells. Although the electrochemical performance of the single- and no-chamber cells is lower than the dual-chamber cells, the operating advantages given are enough to consider them as viable alternative designs. Finally, are presented preliminary results of a new design of a no-chamber cell with a burner of porous media coupled with the fuel cell.

Keywords: Solid Oxide Fuel Cells, electrochemical performance, design, configuration.

1. INTRODUCCIÓN

Las celdas galvánicas, más comúnmente llamadas pilas o baterías, son dispositivos en los que acontecen reacciones de óxido-reducción que producen trabajo eléctrico por el control del flujo de los electrones liberados por las sustancias que se oxidan, impidiendo que sean transferidos directamente a las que se reducen, y en cambio conduciéndolos a través de un circuito eléctrico exterior a la celda.

Los principales componentes de una celda galvánica son el ánodo, el electrolito y el cátodo, como se presenta en la Figura 1 [1]. En el ánodo tiene lugar la reacción de oxidación, los electrones liberados son direccionados hacia el circuito eléctrico fuera de la celda, realizan trabajo eléctrico y regresan al cátodo para ser empleados en la reacción de reducción. Las funciones del electrolito son transportar los iones para completar las reacciones electroquímicas, y simultáneamente bloquear (aislar) el paso de los electrones entre el ánodo y el cátodo, es decir, debe ser un aislante eléctrico y conductor iónico. El transporte de iones entre los electrodos puede ser en dos sentidos: transporte de iones positivos (cationes, más comúnmente protones) desde el ánodo hacia el cátodo, o de iones negativos (aniones) desde el cátodo hacia el ánodo [1].

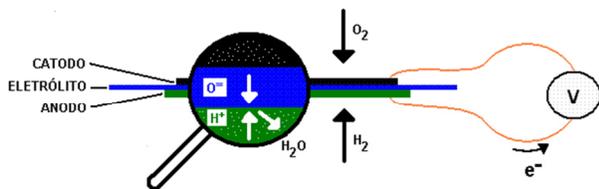


Figura 1. Principales componentes de una celda galvánica.

Las celdas de combustible son un tipo particular de celda galvánica, en la cual el reactivo que se oxida es un combustible, el cual libera gran cantidad de energía al reaccionar con oxígeno. En las celdas de combustible los reactivos son suministrados y los productos son removidos continuamente para permitir la operación por períodos de tiempo prolongado, sin necesidad de interrupción por el agotamiento de los reactivos, como sucede con otros tipos de celdas galvánicas [1]. Por no estar limitadas por la termodinámica de los ciclos de potencia, las

celdas de combustible alcanzan mayores eficiencias que los motores de combustión interna [2].

Hasta aquí, se enunciaron requisitos básicos que deben cumplir todas las celdas de combustible. Otros requisitos adicionales dependerán de los diseños específicos. En particular, se hace énfasis en que no es indispensable la separación del combustible y el agente oxidante.

Entre las celdas de combustible, las de óxido sólido (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cells*) son las celdas que presentan las mayores eficiencias [2]. En ese caso, los materiales empleados en el electrolito son cerámicas que presentan conductividad iónica de los aniones de oxígeno desde el cátodo hacia el ánodo. Sin embargo, la temperatura de operación debe ser alta para que esta conductividad sea suficientemente grande para el funcionamiento de las celdas. Para el zirconio estabilizado con itrio (YSZ, *Yttria-Stabilized Zirconia*), que es el material más empleado como electrolito en las SOFC, la temperatura es normalmente superior a 800°C. Otros materiales que pueden ser usados son los electrolitos basados en óxido de cerio, como el cerio dopado con gadolinio (GDC, *Gadolinia-Doped Ceria*), o el cerio dopado con samario (SDC, *Samaria-Doped Ceria*) en cuyo caso la temperatura de operación puede ser ~600 °C. Como consecuencia, las celdas de combustible de óxido sólido se clasifican en celdas de alta temperatura (HT-SOFC, *High Temperature SOFC*) y celdas de temperatura intermedia (IT-SOFC, *Intermediate Temperature SOFC*). Otra característica importante de estos materiales es que no son afectados por la presencia de monóxido de carbono, como en el caso de otras celdas de combustible, con lo cual puede ser empleado directamente como combustible el gas de síntesis proveniente de la reforma u oxidación parcial de hidrocarburos [2].

El níquel es el material más empleado como catalizador en las reacciones de oxidación del combustible en el ánodo. Para su procesamiento se usa como precursor el óxido de níquel (NiO), el cual se mezcla con el material del electrolito en forma de polvo para obtener por sinterización una estructura con distribución homogénea y porosidad, para permitir la percolación de los gases. El níquel metálico se forma después de la producción de la celda por reducción del óxido en atmósfera reductora (hidrógeno o metano), obteniéndose un material compuesto llamado *cermet*, por tener una

fase cerámica, y una metálica, además de la porosidad, que corresponde a una tercera fase gaseosa [2-4].

Los materiales para el cátodo son más variados, existiendo dos categorías: los materiales conductores electrónicos, y los conductores mixtos iónico-electrónicos (MIEC, *Mixed Ionic Electronic Conductors*). La ventaja de los MIECs consiste en que al transportar tanto iones como electrones se facilita el transporte de los iones de oxígeno al interior del material del cátodo, en tanto que para los materiales tradicionales este transporte solo puede ser efectuado en la superficie. La ventaja de los materiales conductores electrónicos convencionales es que son más estables, de los cuales el más utilizado es la manganita de lantano y estroncio (LSM, *Lanthanum Strontium Manganite*). Entre los MIECs, se encuentran la cobaltita-ferrita de lantano y estroncio (LSCF, *Lanthanum Strontium Cobaltite-Ferrite*), cobaltita-ferrita de bario y estroncio (BSCF, *Barium Strontium Cobaltite-Ferrite*), cobaltita de samario y estroncio (SSCO, *Samarium Strontium Cobaltite*), entre otros [2-4].

2. CONFIGURACIONES DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

2.1 Celdas bicámara

La literatura disponible sobre las celdas de combustible bicámara es muy extensa. Pueden citarse especialmente los trabajos del Departamento de Energía de los Estados Unidos [2] y de Singhal y Kendall [3], como obras de referencia en el tema de las celdas de combustible de óxido sólido. A continuación se presentan los principios generales de funcionamiento de ese diseño tradicional.

El diseño bicámara se basa en el principio de la separación de los compartimientos (cámaras) para el combustible y el oxígeno, como se presenta en la Figura 2. El combustible entra por un extremo de la cámara del ánodo, donde una parte de él se oxida y sale por el otro extremo convertido en agua y/o dióxido de carbono. El agente oxidante (aire u oxígeno) entra por la cámara del cátodo donde es reducido. La separación del combustible y el oxígeno es particularmente importante para las celdas que utilizan hidrógeno como combustible debido al peligro de explosión, pero con otros tipos de combustible el riesgo es menor.

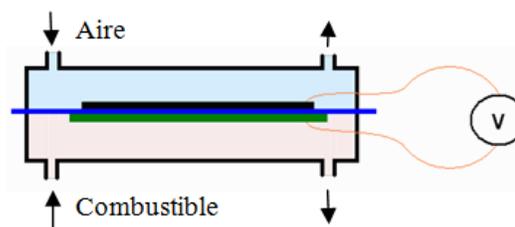


Figura 2. Celda de combustible bicámara.

Desde su invención en 1937 [5], las celdas de combustible de óxido sólido han sido estudiadas buscando mejorar su desempeño. Los primeros modelos tenían geometría tubular y eran soportados en el electrolito, es decir que éste era la parte con mayor espesor, y por eso responsable por la resistencia mecánica. Más recientemente se han diseñado celdas con geometría plana, y soportadas en el ánodo con mejores desempeños [1,2]. La Tabla 1 presenta los resultados de algunos estudios representativos de las celdas SOFC bicámara. La tabla no es exhaustiva, pero permite mostrar los valores típicos del desempeño electroquímico de las celdas en términos de la temperatura, la densidad de potencia máxima ($P_{\text{máx}}$), la densidad de corriente a $P_{\text{máx}}$ ($A_{\text{máx}}$), y el potencial de circuito abierto (OCV, *Open Circuit Voltage*) [3,4]. A partir de estos valores se corroboran los valores de las temperaturas de operación de 800 °C cuando el electrolito es YSZ, y de 600-650 °C cuando el electrolito es basado en óxido de cerio. Los valores para densidad de potencia y de corriente máxima más representativos son de ~1000 mW/cm² y ~2000 mA/cm², respectivamente.

Ya que el voltaje es bajo (~900mV) y no todo el combustible es consumido en una única celda, resulta más eficiente hacer la conexión de varias celdas haciendo pasar el combustible por cada una de ellas, formando pilas de celdas de combustible, que son los dispositivos empleados para aplicaciones prácticas. Este tipo de pilas requiere de empaquetaduras que permitan la unión y sello hermético entre las partes metálicas y cerámicas de cada celda, aislando eléctricamente para evitar corto circuitos. Para eso son empleados los llamados sellantes, que generalmente son materiales vítreos con temperaturas de transición vítrea cercana a la temperatura de operación [2]. Debido a las tensiones térmicas y mecánicas, la falla en los sellantes constituye uno de los principales problemas que se presentan durante la operación de las celdas. Esto ha

motivado la investigación en diseños alternativos que reduzcan el impacto en el desempeño de los sellantes.

Tabla 1. Desempeño electroquímico representativo de celdas unitarias SOFC bicámara soportadas en el ánodo.

Año [Ref.]	Temperatura (°C)	$P_{m\acute{a}x}$ (mW/cm ²)	$A_{m\acute{a}x}$ (mA/cm ²)	OCV (mV)	Combustible - Oxidante	Ánodo		Electrolito		Cátodo	
						Material	Espesor (μm)	Material	Espesor (μm)	Material	Espesor (μm)
1999 [6]	800	1800	3800	1050	H ₂ - Aire	Ni-YSZ	750	YSZ	10	LSM-YSZ	50
2002 [7]	800	1750	3700	1080	H ₂ - Aire	Ni-YSZ		YSZ		LSC-SDC	
2002 [7]	800	3000	6000	1100	H ₂ - O ₂	Ni-YSZ		YSZ		LSC-SDC	
2002 [8]	800	930	1900	1100	H ₂ - Aire	Ni-YSZ		YSZ	25	LSCF-GDC	
2002 [8]	800	1030	2000	1080	H ₂ - Aire	Ni-YSZ		YSZ	25	LSM-YSZ	
2003 [9]	750	>900		700	Gasolina-Aire	Ni-YSZ	500	YSZ	10	LSCF	30
2004 [10]	600	1000	2200	800	H ₂ - Aire	Ni-SDC	700	SDC	20	BSCF	20
2004 [11]	750	388	1000	800	H ₂ - Aire	Ni-SDC	500	SDC	80	CSCF	
2004 [12]	600	578	1500	860	H ₂ - Aire	Ni-GDC	1000	GDC	10	LSCF-GDC	30
2004 [13]	650	570	1500	800	CH ₄ - Aire	Ni-GDC		GDC	20	SSCO-GDC	20
2006 [14]	650	700	800	650	H ₂ - Aire	Ni-SDC	1500	GDC	30-35	SSCO	10
2006 [14]	650	950	1800	900	H ₂ - Aire	Ni-SDC	1500	GDC	30-35	SSCO	10
2008 [15]	800	800	1500	1100	H ₂ - ?	Ni-YSZ	220-260	YSZ	6-10	LSM/LSM-CDG	30-50
2010 [16]	900	1000	2000	950	H ₂ - Aire	Ni-YSZ	350	YSZ	30	LSM-YSZ	50
2010 [17]	650	909	3000	817	H ₂ - Aire	Ni-GDC	1000	GDC	20	LSCF-GDC	50
2011 [18]	800	1200	1700	1050	H ₂ - ?	Ni-YSZ		YSZ		LSM-YSZ	
2011 [18]	800	1800	2500	1100	H ₂ - ?	Ni-YSZ		YSZ		LSM-YSZ	

Actualmente los trabajos de investigación y desarrollo se concentran en producir prototipos de potencias con alrededor de 10 kW, para aplicaciones de transporte, conocidas como APU (*Auxiliary Power Units*), o para uso residencial de producción combinada de potencia y calor (CHP, *Combined Heat and Power*). En las del tipo APU se encuentran trabajando instituciones como Jülich Forschungszentrum [19], Delphi [20] y Versa Power Systems [21], y en las de CHP trabajan consorcios como el CALLUX Project [22], con los prototipos para SOFC Hexis y Valiant.

2.2 Celdas monocámara

Recientemente se ha propuesto un diseño llamado de Celda de Combustible de Cámara Unitaria (monocámara o SCFC, *Single Chamber Fuel Cell*), en el cual el combustible y el agente oxidante entran mezclados en una cámara única en contacto simultáneo con el ánodo y el cátodo, como se esquematiza en la Figura 3. Las ventajas de este tipo de celdas son que permiten mayor variedad y

simplicidad en la fabricación. En cuanto a la operación de la celda, la presencia de oxígeno inhibe la formación de depósitos de carbono en el ánodo, que es también un gran problema en las celdas bicámara. Por otra parte, la principal dificultad con este diseño es evitar que el combustible reaccione directamente con el oxígeno, para ello es necesario que el ánodo presente selectividad con el combustible [23].

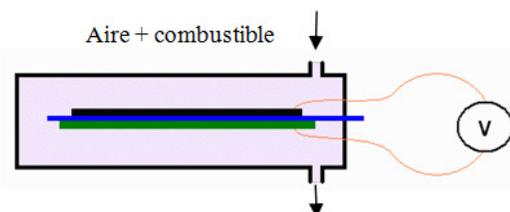


Figura 3. Celda de combustible monocámara.

Yano *et al.* [24] clasificaron las celdas SCFC en tres categorías, dependiendo del camino recorrido por los flujos y la localización de los componentes de la

celda, como se indica en la Figura 4. En la primera categoría (Figura 4.a), la mezcla es orientada para pasar primero por el lado del cátodo, con el objetivo de reducir el oxígeno antes de que la mezcla pase por el ánodo. En la segunda categoría, la mezcla fluye indistintamente por los dos lados de la celda, mientras que en la última categoría el ánodo y el cátodo se encuentran en el mismo lado de la celda.

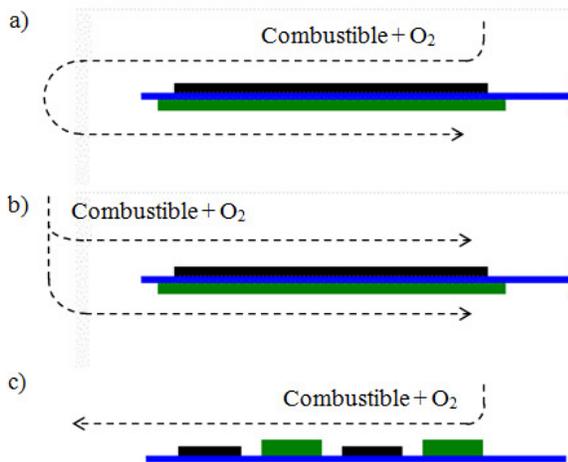


Figura 4. Celdas de combustible monocámara: (a) con celda tipo sandwich y flujo total, o (b) dividido; y (c) celda con los electrodos coplanares.

De acuerdo con Riess *et al.*[23] la manipulación de los flujos y las composiciones de los gases en las celdas monocámara (Figura 4.a) las aproxima con las celdas tradicionales, mientras que las celdas donde los reactivos están mezclados (MRFC, *Mixed Reactant Fuel Cells*) y fluyen libremente (Figura 4.b) están más relacionadas con el concepto de las celdas monocámara. Un diseño directamente relacionado con este concepto es el propuesto por Priestnall *et al.* [25], en el cual además de los

electrodos, también el electrolito es poroso, y el flujo de la mezcla aire-combustible fluye perpendicular a la(s) celda(s), como se presenta en la Figura 5. Con ese diseño, pueden formarse pilas más compactas y se mejora la conversión del combustible.

Kuhn y Napporn [26] en el 2010 hicieron una completa revisión sobre las celdas de combustible monocámara. De este estudio se extractaron los valores reportados para el desempeño electroquímico de alrededor de 80 celdas, clasificadas en tres categorías: soportadas en el electrolito, en el ánodo y coplanares. Se calcularon los valores promedio para las temperaturas de operación, la potencia máxima y el potencial de circuito abierto, con los resultados presentados en la Tabla 2. Se evidencia el mejor desempeño de las celdas soportadas en el ánodo, con potencia máxima promedio de 304 mW/cm², casi el doble comparadas con las soportadas en el electrolito, pero con menos de la tercera parte comparadas con las celdas bicámara, como se concluyó en la sección anterior.

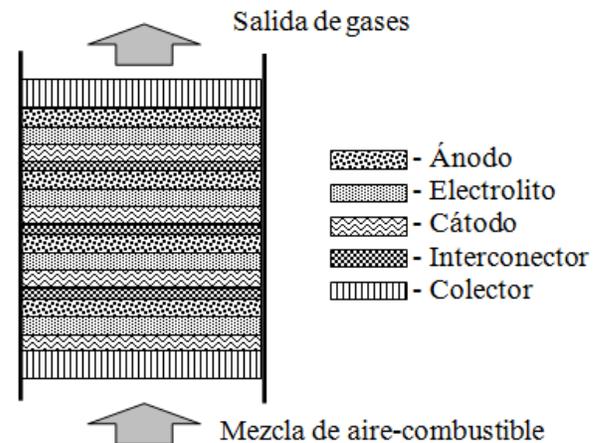


Figura 5. Pila de celdas de combustible monocámara con electrolito poroso [18].

Tabla 2. Valores promedio de la temperatura, potencia y potencial de circuito abierto para celdas SCFC, calculados a partir de los datos de Kuhn y Napporn [21].

Tipo de celda SCFC	Rango Años	Número de estudios	T _{promedio} (°C)	OCV _{promedio} (mV)	P _{promedio} (mW/cm ²)
Soportadas en electrolito	1993-2009	37	745,2	774,9	167,2
Soportadas en ánodo	2003-2009	24	637,7	870,4	304,5
Coplanares	2000-2009	16	759,4	745,5	73,0

En el estudio de Riess *et al.* [23] se hicieron ensayos con los materiales comúnmente utilizados en SOFC, para establecer su conveniencia en celdas monocámara. El ensayo consistió en someter muestras de polvo de los materiales a un flujo de aire mezclado con combustible (metano) a tres temperaturas (500, 600 y 700°C), para verificar la actividad catalítica en la oxidación directa del combustible. Los resultados pueden servir de orientación, mas no deben tomarse como definitivos, como se presenta a continuación.

Para el polvo de YSZ, a temperaturas superiores a 700°C la oxidación directa avanza por encima del 50% de conversión, pero en ensayos de celdas monocámara que usan ese mismo material como electrolito [27-30] no se evidencia la oxidación directa en esa proporción. Riess *et al.* sugieren que el $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ (SSCO) no es adecuado a más de 500°C, sin embargo Hibino *et al.* [31] y Buegler *et al.* [32] reportan su uso como cátodo a más de 550°C con éxito. El SDC tampoco podría ser utilizado, pero Wang *et al.* [33] reportan su uso a 750°C, aunque en ese caso el diseño empleado no permite el mezclado de los gases. En el mismo estudio de Riess *et al.* [23] se indica que hay reacción entre la manganita de lantano-estroncio (LSM, *Lanthanum Strontium Manganite*) y el metano, imposibilitando el ensayo; sin embargo Hibino *et al.* [34] hicieron experimentos de celdas con LSM con éxito. Como conclusiones, el estudio afirma que la temperatura de operación debe ser alrededor de 600°C, así el electrolito puede ser el YSZ.

El trabajo de Riess *et al.* [23] es importante en cuanto a que aporta información valiosa sobre la interacción entre los materiales comúnmente empleados en las celdas SCFC y la atmósfera reactiva de la mezcla aire-combustible, sin embargo se encuentra que estas interacciones son diferentes cuando el material forma parte integral de la celda de combustible.

Las investigaciones de Hibino *et al.* [14, 24, 31, 34-43] han sido de gran importancia en el desarrollo de las celdas SCFC. En la Figura 6 se presenta la cronología del trabajo de su grupo, con la evolución obtenida para la densidad de potencia máxima, temperatura y potencial de circuito abierto.

Como se puede observar, entre 1993 y el 2000 hubo mejoras en cuanto a la potencia y al OCV. A partir del 2000 se logra disminuir la temperatura de

operación gracias al cambio del electrolito, que pasó de ser YSZ para electrolitos basados en cerio, como el SDC y el GDC, obteniendo temperaturas de operación tan bajas como 200 °C, aunque con densidad de potencia muy baja en ese caso. El comportamiento excepcional de la celda en el 2002 fue por la adición de una pequeña cantidad de paladio en el ánodo de SSCO, que promovió a oxidación parcial del metano.

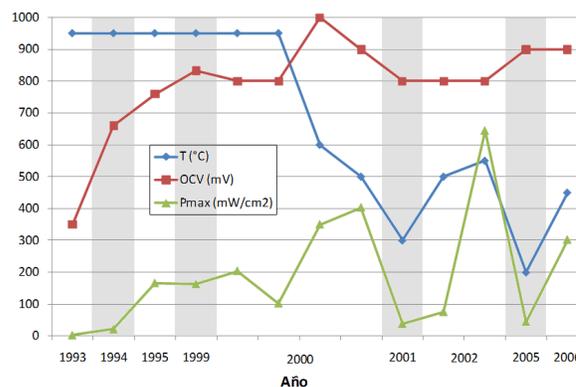


Figura 6. Evolución del desempeño electroquímico de las celdas SCFC procesadas por Hibino y colaboradores. La temperatura reportada es la temperatura del horno [14, 24, 31, 34-43].

Los trabajos de Hibino y colaboradores fueron hechos principalmente con celdas soportadas en el electrolito, pero ya se mostró que las celdas soportadas en el ánodo presentan un mejor desempeño electroquímico. La Tabla 3 muestra una selección de los mejores valores reportados en la revisión de Kuhn y Napporn [26], junto con los encontrados en la literatura que son posteriores a dicha revisión (2010-2012). Entre otros, se reportan los valores de densidad de potencia máxima ($P_{m\acute{a}x}$), y de densidad de corriente en $P_{m\acute{a}x}$ para celdas unitarias SOFC monocámara soportadas en el ánodo. La naturaleza exotérmica de las reacciones de oxidación parcial dan origen al aumento de la temperatura de la celda en comparación a la temperatura del horno, en consecuencia, se presentan las temperaturas del horno y de la celda, siempre que sea reportada.

Los valores promedio a partir de la Tabla 3 para $P_{m\acute{a}x}$, $A_{m\acute{a}x}$ y OCV son respectivamente 336 mW/cm², 770 mA/cm², y 822 mV. El valor de $P_{m\acute{a}x}$ es superior al obtenido con los datos de la Tabla 2 para las celdas soportadas en el ánodo, pero el OCV

es menor para las celdas soportadas en el ánodo. De cualquier forma, estos valores deben entenderse como aproximados.

Tabla 3. Desempeño electroquímico de celdas de cámara unitaria (SCFC).

Año [Ref.]	Temperatura (°C)		P _{máx} (mW/c m ²)	A _{máx} (mA/cm ²)	OCV (mV)	Combustible - Oxidante	Ánodo		Electrolito		Cátodo	
	Horno (T _H)	Celda (T _C)					Material	Espesor (μm)	Material	Espesor (μm)	Material	Espesor (μm)
2000 [35]	600		350		1000	C ₂ H ₆ -Aire	Ni-SDC		LSGM	180	SSCO	
2000 [39]	500		403	900	900	C ₂ H ₆ -Aire	Ni-SDC		SDC	150	SSCO	
2002 [31]	550		644	1400	800	CH ₄ -O ₂	Pd-SDC-Ni	8-17	SDC	150	SSCO	
2004 [10]	500	688	450	1100	680	C ₃ H ₈ -O ₂ -He	Ni-SDC	700	SDC	20	BSCF-SDC	20
2004 [46]	750	790	700	1100	1000	C ₃ H ₈ -O ₂ -Ar	Ni-YSZ		YSZ	25	LSCF-GDC	
2005 [29]	606	740	660	1500	750	CH ₄ -Aire	Ni-YSZ	700	YSZ *	18	LSCF	
2005 [44]	T _{amb} **	580	247	1100	700	C ₃ H ₈ -O ₂ -He	Ru-CeO ₂ /Ni-SDC	10 1700	SDC	20	BSCF-SDC	5-10
2006 [32]		733	10	40	525	CH ₄ -Aire	Ni-GDC	1900	GDC*	30	SSCO	20
2006 [47]	650	790	760	1800	700	CH ₄ -O ₂ -He	Ni-SDC	700	SDC	20	BSCF-SDC	5-10
2006 [48]	650	786	760	1800	700	CH ₄ -O ₂ -He	Ni-SDC	700	SDC	15	BSCF-SDC	10
2006 [14]	500	650-700	310	650	900	CH ₄ -Aire	Ni-SDC	1500	GDC-BCY-GDC	30-35	SSCO	10
2006 [49]	700		300	600	1050	CH ₄ -Aire	Ni-YSZ-SDC	1000	YSZ	30	LSM	90
2007 [50]	600	678	220	450	940	CH ₄ -O ₂ -Ar	Ni-YSZ	1500	YSZ	8	LSM	75
2007 [51]	650	679	172	350	961	CH ₄ -O ₂ -N ₂	Ni-YSZ	700	YSZ	15	LSM-SDC	10
2007 [52]	500	585	38	150	690	C ₃ H ₈ -O ₂ -N ₂	Ni-GDC	500	GDC	15-30	LSC-GDC	
2008 [53]	600		570	1200	740	CH ₄ -Aire	Ni-SDC	600	SDC	20-30	BSCF-SDC	10-20
2009 [45]	**	550	420	1100	680	C ₃ H ₈ -O ₂	Ni-SDC	700	SDC	20	BSCF-SDC	10-20
2009 [45]	**	555	245	750	600	C ₄ H ₁₀ -O ₂	Ni-SDC	700	SDC	20	SSC-SDC	10-20
2009 [54]	740	779	300	900	690	CH ₄ -Aire	Ni-GDC	20-30	GDC	200	LSC-GDC-AgO	20-30
2010 [55]	850	900	261	550	905	CH ₄ -Aire	Ni Ni-ScSZ	500	ScSZ	20	LSSM	20
2010 [55]	850	899	242		856	CH ₄ -Aire	Ni-ScSZ	500	ScSZ	20	LSSM	20
2011 [56]	700	735	350	750	1000	CH ₄ -O ₂	Ni-YSZ	500	YSZ	15	LSM-SDC	15
2011 [57]	700	764	235	700	670	CH ₄ -Aire	Ni-GDC	500	GDC	15	LSC-GDC	30
2011 [58]	500	~550	40	70	1000	CH ₄ -Aire	Ni-YSZ		YSZ		LSM	
2011 [58]	700	~750	41	80	900	CH ₄ -Aire	Ni-YSZ		YSZ		LSM	
2012 [59]	650	710	350	715	1000	CH ₄ -O ₂ -N ₂	Ni-YSZ		YSZ	10	LSM-SDC	
2012 [59]	650	680 - 710	280	170	3000†	CH ₄ -O ₂ -N ₂	Ni-YSZ		YSZ	10	LSM-SDC	
2012 [60]		800	132	320	840	CH ₄ -O ₂ -N ₂	Ni-SDC	20-30	LSGM	200	LSC-SDC-Ag ₂ O	20-30
2012 [60]		800	246	550	860	CH ₄ -O ₂ -N ₂	Ni-SDC	20-30	LSGM+SDC	200+10	LSC-SDC-Ag ₂ O	20-30

* Electrolito poroso ** Celda auto-sustentada † Pila de tres celdas.

La diferencia de temperatura entre el horno y la celda depende del flujo de combustible, de la relación oxidante-combustible, de la selectividad de los electrodos, y de la temperatura misma de operación. Manipulando estas variables se destaca el trabajo de Shao *et al.* [44], quienes consiguieron hacer que esa diferencia de temperatura compensara la necesidad de un horno para calentar el entorno de la celda, siendo el horno necesario para iniciar las reacciones, después de lo cual la celda en su conjunto es retirada del horno y cubierta con un material aislante, continuando su operación auto-sustentada. Otra categoría de celdas auto sustentadas es como la reportada por Anh *et al.* [45], en la cual se emplea una parte del combustible para la quema directa u oxidación parcial para generar el calor para mantener la celda, pero esto se hace en un lugar diferente a la celda misma.

Yano *et al.* [24] concluyen que el desempeño electroquímico actual de las celdas monocámara es comparable con el de las celdas bicámara. Sin embargo, los autores de este trabajo consideran que se requiere mayor desarrollo, principalmente por los problemas de selectividad en los electrodos.

Existe un intervalo de temperaturas entre las cuales se pueden operar las celdas de combustible sin cámara, que corresponde a la región en la cual se posibilitan las reacciones de oxidación parcial del combustible, sin que se consuma totalmente el oxígeno disponible y necesario para ser reducido en el cátodo. Si la temperatura es muy baja, la energía no es suficiente para producir la descomposición, aún con un ánodo catalíticamente activo. Por otro lado, si la temperatura es demasiado alta, todo el oxígeno se consumirá en la oxidación del combustible, y no habrá entonces la reacción en el cátodo, esta situación es convenientemente presentada por Morales *et al.* [60].

Entre los estudios recientes en cuanto a la selectividad, Zheng *et al.* [61] estudiaron la actividad catalítica del LSM con el metano en las condiciones de una celda SCFC, mostrando que la oxidación directa se favorece por la presencia del oxígeno disociado en el cátodo, pero que la reacción se puede controlar dependiendo del potencial eléctrico, con lo que se controla la absorción del metano en el cátodo. Por otra parte, Savoie *et al.* [62] estudiaron la actividad catalítica del ánodo de Ni-YSZ en la conversión de la mezcla de metano y oxígeno en las condiciones de la celda SCFC. En el

estudio se muestra que la actividad catalítica depende de la temperatura, siendo recomendado trabajar por encima de 700°C.

2.3 Celdas de combustible sin cámara

Continuando con la reducción del número de cámaras, Horiuchi *et al.* en el 2004 [63] propusieron el diseño de celdas que no están confinadas (*no chamber*, sin cámara, o *direct flame*, llama directa). Los ensayos fueron con celdas expuestas a la llama difusiva (quema libre) de n-butano, kerosene, vela de parafina y madera, como se muestra en la Figura 7. Las densidades de potencia máxima obtenidas fueron de 75, 65, 62, y 5 mW/cm² respectivamente. En este diseño, la llama tiene dos funciones: la primera es calentar la celda hasta la temperatura de operación de las SOFC, o sea >600°C; la segunda es proveer el combustible para la celda con los productos de la oxidación parcial en el interior de la llama.

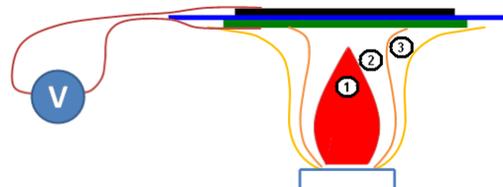


Figura 7. Celda de combustible sin cámara dividida tres regiones: (1) central, (2), intermedia, (3) exterior [28].

La llama es puesta en contacto con el ánodo, y el cátodo está expuesto al aire. Para esto se evita que la llama llegue hasta el cátodo con el electrolito, o con otro medio que puede ser un soporte de cerámica, de esta forma el ánodo y el cátodo están expuestos a atmósferas diferentes sin la necesidad de una cámara propiamente dicha. Los productos intermedios en el interior de la llama son principalmente monóxido de carbono e hidrógeno (gas de síntesis), independiente del hidrocarburo que se quema [33, 64], lo que permite la flexibilidad en el combustible.

La Tabla 4 muestra el desempeño electroquímico de celdas unitarias SOFC sin-cámara. Se puede ver que los ensayos han sido realizados con celdas soportadas en el electrolito en su mayoría, y con SDC como electrolito. Los valores promedio para la densidad de potencia máxima, densidad de corriente y OCV son respectivamente 209,9 mW/cm², 438,3 mA/cm² y 878,3 mV. Estos valores son superiores a los reportados para las celdas monocámara soportadas en el electrolito (Ver Tabla 2).

Tabla 4. Desempeño electroquímico de celdas unitarias SOFC sin-cámara.

Año [Ref.]	Temperatura (°C)	P _{máx} (mW/cm ²)	A _{máx} (mA/cm ²)	OCV (mV)	Combustible - Oxidante	Ánodo		Electrolito		Cátodo	
						Material	Espesor (μm)	Material	Espesor (μm)	Material	Espesor (μm)
2007 [64]	600-675	80	200	800	CH ₄ - Aire	Rh-Li-Ni		SDC	200	SDC-SSCO	
2008 [65]		226	527	800	C ₄ H ₁₀ - Aire	SDC-NiCo-Rh		SDC		SDC-SSCO	
2008 [65]		264	603	800	C ₄ H ₁₀ - Aire	SDC-NiCo-Rh		SDC		SDC-SSCO	
2008 [33]	625-725	110	250	750	C ₂ H ₅ OH - Aire	SDC-Ni	50	SDC	400	BSCF-SDC	15
2008 [33]	625-725	200	500	760	C ₂ H ₅ OH - Aire	SDC-NiCo-Ru	90	SDC	400	BSCF-SDC	15
2009 [66]	600-700	201	251	1600	C ₄ H ₁₀ - Aire	SDC-CoNi-Rh ₂ O ₃		SDC		SSCO-SDC	
2010 [67]	800	238		930	LPG - Aire	Ni-YSZ-LSCM	600	YSZ	15	LSM	
2010 [68]	720	118	310	800	CH ₃ OH - Aire	SDC-Ni	50	SDC	360	BSCF-SDC	30
2010 [68]	735	120	280	800	C ₂ H ₅ OH - Aire	SDC-Ni	50	SDC	360	BSCF-SDC	30
2011 [69]	430-625	121	350	800	C ₄ H ₁₀ - Aire	SDC-Ni		SDC	400	BSCF-SDC	
2011 [69]	430-625	475	1000	800	C ₄ H ₁₀ - Aire	SDC-Ni		SDC	20	BSCF-SDC	
2012 [70]	820-840	366	550	900	LPG - Aire	Ni-YSZ		YSZ		LSM	

Tabla 5. Temperaturas y composiciones en tres regiones de una llama difusiva de etanol en aire* [33].

	T (°C)	y _{N2}	y _{O2}	y _{H2}	y _{CO}	y _{CO2}
Aire		0,79	0,21	0,00	0,00	0,00
Llama exterior	725-800	0,80	0,00	0,04	0,05	0,11
Llama intermedia	625-725	0,63	0,00	0,13	0,12	0,12
Llama central	500-625	0,59	0,00	0,23	0,12	0,06

* Composiciones en fracción molar base seca, calculadas a partir de las presiones parciales en el equilibrio.

Wang *et al.* [33] midieron por espectroscopia de masa las composiciones de los gases en tres puntos de la llama: centro, región intermedia y región externa, con los resultados presentados en la Tabla 5. Un trabajo similar es también propuesto por Sun *et al.* [68]. La diferencia en la composición es evidente, notándose que en las regiones internas las concentraciones de H₂ y CO (gas de síntesis) son más significativas. El combustible pasa por diferentes transformaciones durante la combustión, que pueden identificarse como regiones en la llama libre (difusiva). En la región más externa, el oxígeno es suficiente para que haya combustión completa, siendo esta la región con generación de calor intensa y con productos principales el CO₂ y el agua. En el interior de la llama, el oxígeno se torna escaso, pero la alta temperatura, hace que el combustible se oxide parcialmente, generando (H₂ e CO).

Las diferencias en la composición de la llama

producen diferencias en el desempeño electroquímico de la celda, dependiendo de su proximidad con el ánodo. Wang *et al.* [33] usaron dos tipos de celdas localizando el ánodo en las tres regiones de la llama. Las celdas del primer tipo fueron producidas con SDC como único componente en el electrolito, mientras que para el ánodo el SDC fue mezclado con óxido de níquel y en el cátodo con Ba_{0,5}Sr_{0,5}Co_{0,2}Fe_{0,8}O₃ (BSCF). Para las celdas del tipo II, una capa de catalizador de rutenio mezclado con SDC fue depositado sobre el ánodo. Los resultados del desempeño electroquímico se presentan en la Figura 8.

Puede verse que las celdas Tipo II presentan mejores valores de densidad de corriente y de potencia, con valores cercanos al doble con respecto a las del Tipo I, evidenciando el efecto positivo del catalizador. Además de esto, se observa que el mejor desempeño electroquímico se obtiene cuando

el ánodo está en contacto con la llama intermedia, lo cual indica que la celda no debe estar ni muy cerca ni muy lejos de la base de la llama. Esto sucede incluso sin ser la llama intermedia la región con mayor concentración de hidrógeno, sin embargo es la región donde tanto la composición como la temperatura son suficientes para el funcionamiento de la celda, como se puede ver en la Tabla 5.

Como ya se mencionó, la producción combinada de potencia y calor es una alternativa interesante que mejora la eficiencia global del proceso de producción de energía para las SOFC, y el caso de las celdas sin cámara no es la excepción. Muy

recientemente Zhu *et al.* [70] evaluaron exitosamente el desempeño de una pila de 4 celdas sin cámara utilizando gas licuado de petróleo. Se trata de un estudio preliminar, pero es útil para justificar un estudio más amplio que incluya la generación de calor.

2.4 Ventajas y desventajas de los diseños de SOFC

En la Tabla 6 se presentan las ventajas y desventajas de las tres configuraciones de las celdas SOFC, como otra forma de comparación.

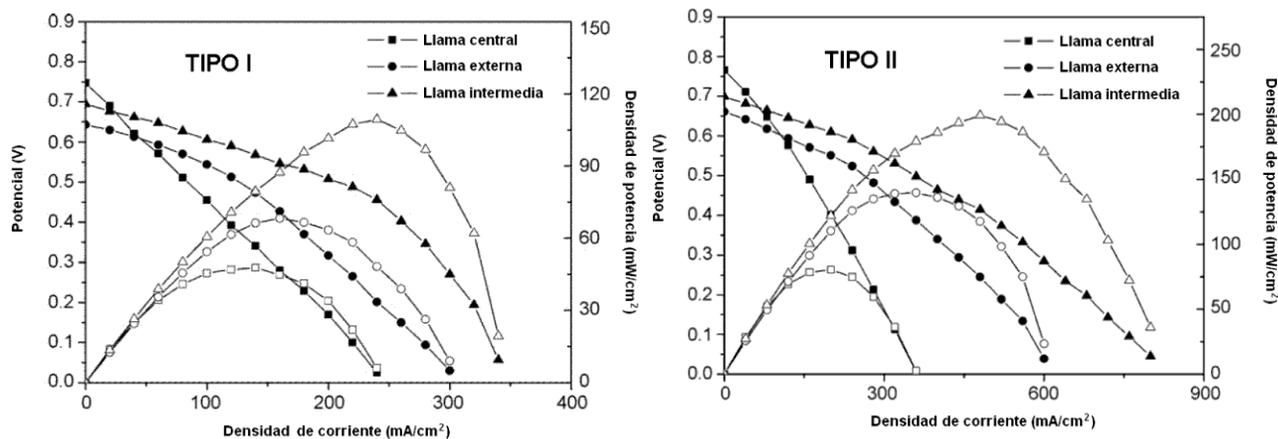


Figura 8. Desempeño electroquímico de dos tipos de celdas de combustible sin cámara operadas con etanol [33]. Reproducida con permiso de Elsevier, Licencia No. 2896050868217.

Tabla 6. Ventajas y desventajas de las configuraciones de las celdas de combustible de óxido sólido.

	TIPO DE CELDA SOFC		
	bicámara	monocámara	sin cámara
Nivel de desarrollo	++	-	--
Desempeño electroquímico	++	+	+
Operación	-	+	++
Control	+	-	-
Necesidad de sellantes	--	+	++
Impermeabilidad del electrolito	-	++	+
Depósitos de carbono	-	++	-
Selectividad de electrodo	++	--	++
Oxidación directa	++	--	+
Flexibilidad combustibles	-	+	++
Apilamiento	+	++	-

Convenciones: (+) ventajas, (-) desventajas.

Gracias a su nivel de desarrollo, las celdas bicámara presentan el mejor desempeño electroquímico. Sin embargo sus desventajas en cuanto a los problemas operacionales relacionados con la necesidad del uso de sellantes y la impermeabilidad del electrolito hace que las configuraciones en mono y sin cámara sean atractivas.

La mayoría de las desventajas de las celdas mono y sin cámara está relacionada con el escaso nivel de desarrollo existente en el momento para este tipo de celdas. En el caso de las celdas monocámara desaparece el problema de los depósitos de carbono, pero aparece el problema de la selectividad de los electrodos, que no era considerado con la configuración tradicional. Ambos problemas son de naturaleza catalítica, por lo que queda en ese campo la posibilidad de superar estas desventajas. En el caso de las celdas sin cámara no desaparece el problema de los depósitos de carbono, y en cambio se hace necesario mejorar el control de la celda, principalmente por la inestabilidad de la llama, pero con la opción de combinar esta configuración con sistemas de generación de calor y potencia, esta desventaja puede ser menos importante.

2.5 Propuesta de diseño de una celda de combustible sin cámara

Basados en los resultados de Wang *et al.* [33] y Sun *et al.* [68] para las celdas sin cámara, que muestran un mejor desempeño de la celda cuando el ánodo está en contacto con la región intermedia de la llama, se propone mejorar el diseño de esta celda. Ya que la región intermedia es una fracción relativamente pequeña de la llama, inestable y de difícil localización, puede considerarse modificar el diseño de la llama libre para que la misma pueda ser manipulada en su forma y composición. Para esto, puede aplicarse la teoría de combustión en medios porosos [71], que a su vez se basa en el concepto de recirculación de calor para mejorar la eficiencia de la combustión [72]. Aplicando estos conceptos, cuando una mezcla combustible se quema en un medio poroso es posible aprovechar parte del calor liberado para precalentar la mezcla antes de inflamarse, con lo cual es posible incrementar la temperatura de la combustión. Al ser alcanzadas altas temperaturas, por encima de 1200°C, las superficies dentro del medio poroso se tornan radiantes, es decir que tienen la capacidad de transferir la energía por radiación, la cual es altamente eficiente. Este efecto facilita la conversión

total del combustible y posibilita el uso de mezclas de bajo poder calorífico [71].

El uso tradicional de los quemadores porosos ha sido para la combustión completa de los combustibles, es decir para la conversión total de los mismos en CO₂ y agua. Un uso más reciente es para la producción de gas de síntesis, que es un producto bastante valorado en la industria química, mediante la oxidación parcial de los combustibles [73, 74]. Como ya se mencionó, la producción del gas de síntesis es similar para la mayoría de hidrocarburos [33, 64].

Un diseño propuesto por los autores [75] se presenta en la Figura 9, en el cual el combustible líquido ingresa por la parte inferior de un medio poroso, el cual se encuentra caliente como producto del calor desprendido en la combustión en la parte externa, de forma que a su paso por el medio poroso, el combustible líquido se vaporiza al calentarse. Esto debe producirse en una porción reducida, equivalente a la mecha de la llama de un mechero, por lo que el tamaño de los poros debe ser pequeño en el punto de ingreso del combustible (~200µm), e irse incrementando con el avance del mismo hasta alcanzar el orden de los 2 mm en la superficie. La porosidad del medio debe ser abierta para permitir la percolación de los gases.

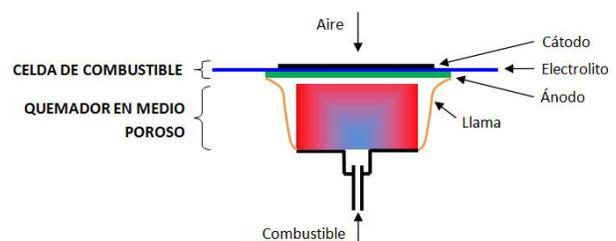


Figura 9. Celda de combustible acoplada al medio poroso.

Además de la porosidad, otras variables de diseño son el diámetro y la altura del medio poroso, los cuales van a determinar la cantidad de combustible quemado, y por lo tanto la temperatura del sistema.

En ensayos preliminares realizados con este diseño [75], se empleó una celda soportada en el ánodo de NiO-YSZ, con un espesor de 300 µm, el electrolito de YSZ con espesor de 30 µm y cátodo de LSM-YSZ con un espesor de 50 µm. La figura 10 presenta el potencial de la celda con el tiempo al ser sometidas a diversas cargas electrónicas para su

caracterización electroquímica, a una temperatura de 580 °C. Se observa que el potencial de circuito abierto para la celda estuvo en torno de 820 mV. Sin embargo, al someterla a pequeñas demandas de corriente, del orden de 1 mA, el potencial cayó abruptamente a valores en torno de 70 mV, lo que

corresponde a un desempeño muy pobre. Las posibles causas para este comportamiento corresponden a la baja eficiencia del LSM para la reducción del oxígeno, a la baja temperatura de operación de la celda y al insuficiente suministro de oxígeno al cátodo.

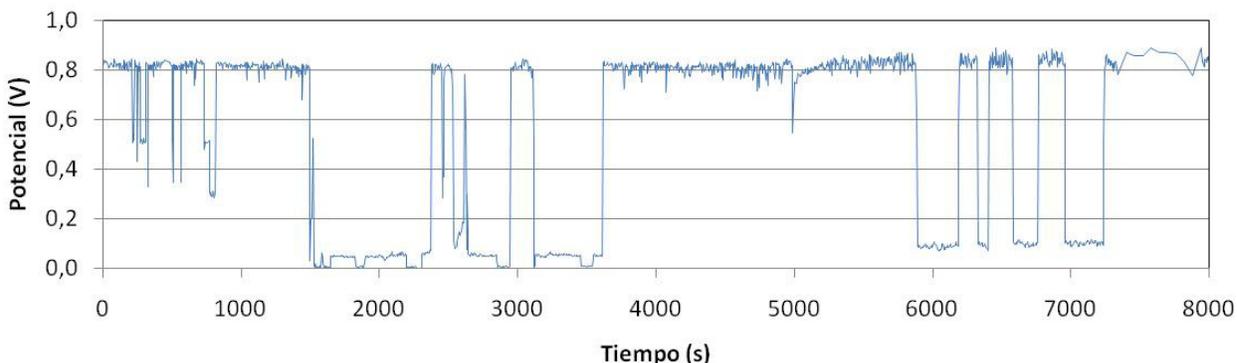


Figura 10. Potencial de la celda de combustible en configuración sin cámara.

Sin embargo, estos resultados muestran un potencial de circuito abierto y estabilidad de operación que son alentadores para continuar con el perfeccionamiento del diseño propuesto.

3. CONCLUSIONES

La tecnología de celdas de combustible de óxido sólido se encuentra en fase de desarrollo, pero ha mostrado ser una alternativa viable para la producción de energía. Las celdas con mayor desarrollo son las celdas bicámara, de las cuales ya existen equipos a gran escala en operación, y ya se encuentran equipos comerciales, en particular para la producción combinada de potencia y calor.

Para minimizar los problemas presentes en las celdas tradicionales, han sido propuestos modelos alternativos que ofrecen ventajas adicionales, como ser más compactos, o requerir menos dispositivos de control. Sin embargo, se trata de diseños en fase de desarrollo, por lo que deben ser sometidos a mayores investigaciones para comprobar su viabilidad real.

Las celdas monocámara han alcanzado un nivel de desarrollo suficiente para salir de la escala de laboratorio para una escala mayor, donde sean construidas pilas con mayor capacidad de generación, y en las cuales el problema de la baja conversión del combustible sea superado.

Las celdas sin cámara presentan valores para el desempeño electroquímico de aproximadamente el

50% comparados con los valores de los otros tipos de celdas, pero con un diseño bastante simplificado, y con estudios que son preliminares, los cuales deben ser mejorados con estudios más elaborados.

El modelo propuesto de la celda de combustible acoplada al medio poroso se puede clasificar en la categoría de las celdas sin cámara, con la posibilidad de controlar las características de la llama como forma, tamaño, temperatura, y composición dos gases. El principal desafío es conseguir un aprovechamiento adecuado en la celda del gas de síntesis generado en el medio poroso, y que la fracción de combustible a quemar sea la suficiente para mantener la temperatura de operación en la celda.

Las celdas sin cámara, y el modelo propuesto con medios porosos deben ser estudiados de forma integral para evaluar la eficiencia global del proceso, en comparación con los diseños tradicionales. Su uso ya se está proyectando en generación combinada de potencia y calor. Por la simplicidad en su operación podría representar una ventaja para determinadas aplicaciones, como su uso en pruebas cualitativas en ensayos de laboratorio, o en diseños de fácil operación por personal con poca preparación en sitios lejanos o zonas no interconectadas.

4. AGRADECIMIENTOS

Al Conselho Nacional de Desenvolvimento

Científico e Tecnológico, CNPq, por el apoyo financiero.

5. REFERENCIAS

- [1]. Atkins P, De Paula J. *Atkins' Physical Chemistry*. 9ª Ed. Nueva York (EE. UU.): Oxford University Press; 2009.
- [2]. EG&G Technical Services I. *Fuel Cell Handbook*. 7ª Ed. Morgantown (EE. UU.): U.S. Department of Energy; 2004.
- [3]. Singhal S, Kendall K. *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Kidlington (Reino Unido): Elsevier Science; 2003.
- [4]. Sun C and Stimming U. *J. Power Sources*. 2007; 171 (2): 247-260.
- [5]. Baur E, Preis H. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie*. 1937; 43 (9): 727-732.
- [6]. Kim J-W, Virkar AV, Fung K-Z, Mehta K, Singhal SC. *J. Electrochem. Soc.* 1999; 146 (1): 69-78.
- [7]. Virkar AV, Jiang Y, Armstrong TJ, Zhao F, Tikekar N, Shinde S. "Research on SOFC Electrodes." En: *SECA Workshop 18-19 de Junio de 2002*; Pittsburgh (EE.UU).
- [8]. Liu J, Barnett SA. *J Am Ceram Soc.* 2002; 85 (12): 3096-3098.
- [9]. Zizelman J. "Development update on Delphi's SOFC System". En: *4th SECA meeting*; 15-16 de Abril de 2003; Seattle (EE.UU.).
- [10]. Shao Z, Haile SM. *Nature*. 2004; 431: 170-173.
- [11]. Fang X, Zhu G, Xia C, Liu X, Meng G. *Solid State Ionics*. 2004. 168 (1-2): 31-36.
- [12]. Leng YJ, Chan SH, Jiang SP, Khor KA. *Solid State Ionics*. 2004. 170 (1-2): 9-15.
- [13]. Zhan Z, Liu J, Barnett SA. *Appl. Catal., A*. 2004. 262 (2): 255-259.
- [14]. Tomita A, Teranishi S, Nagao M, Hibino T, Sano M. *J. Electrochem. Soc.* 2006; 153 (6): A956-A960.
- [15]. Fuel Cell Materials Inc. *Anode Supported Cells and Anode-Electrolyte Bilayers*. <http://fuelcellmaterials.com/pdf/ASCs%2007-2008.pdf>. 2008; [actualizado Julio de 2008; citado Abril de 2012].
- [16]. Cui DA, Yang CH, Huang K, Chen FL. *Int J Hydrogen Energy*. 2010; 35 (19): 10495-10504.
- [17]. Fu C., Chan S. H., Liu Q., Ge X. and Pasciak G. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. 35 (1): 301-307.
- [18]. Mukhopadhyay M, Mukhopadhyay J, Sharma DA, Basu RN. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011; 36 (13): 7677-7682.
- [19]. Research Center Jülich GmbH. Institute for Materials and Processes in Energy Systems. 52425 Jülich, Alemania.
- [20]. Delphi Co. Delphi SOFC Development Center. Troy, MI 48098, EE.UU.
- [21]. Versa Power Systems Inc. Littleton, CO 80127-4298, EE.UU.
- [22]. Callux. *Practical Tests for Fuel Cells in a Domestic Setting*. <http://www.calluxnet/homeEnglish.html>. 2012; [citado 1 de Abril de 2012].
- [23]. Riess I. *J Power Sources*. 2008; 175 (1): 325-337.
- [24]. Yano M, Tomita A, Sano M, Hibino T. *Solid State Ionics*. 2007; 177 (39-40): 3351-3359.
- [25]. Priestnall MA, Kotzeva VP, Fish DJ, Nilsson EM. *J. Power Sources*. 2002; 106 (1-2): 21-30.
- [26]. Kuhn M, Napporn T. *Energies*. 2010; 3 (1): 57-134.
- [27]. Jacques-Bédard X, Napporn TW, Roberge R, Meunier M. *J. Power Sources*. 2006; 153 (1): 108-113.
- [28]. Napporn TW, Jacques-Bédard X, Morin F, Meunier M. *J. Electrochem. Soc.* 2004; 151 (12): A2088-A2094.
- [29]. Suzuki T, Jasinski P, Petrovsky V, Anderson HU, Dogan F. *J. Electrochem. Soc.* 2005; 152 (3): A527-A531.
- [30]. Suzuki T, Jasinski P, Petrovsky V, Anderson HU, Dogan F. *J. Electrochem. Soc.* 2004; 151 (9): A1473-A1476.
- [31]. Hibino T, Hashimoto A, Yano M, Suzuki M, Yoshida S-I, Sano M. *J. Electrochem. Soc.* 2002; 149 (2): A133-A136.
- [32]. Buegler B. *Single Chamber Solid Oxide Fuel Cells*, Tesis Ph.D. Zürich (Suiza): Swiss Federal Institute of Technology; 2006.
- [33]. Wang K, Ran R, Hao Y, Shao Z, Jin W, Xu N. *J. Power Sources*. 2008; 177 (1): 33-39.
- [34]. Hibino T, Wang S, Kakimoto S, Sano M. *Solid State Ionics*. 2000; 127 (1-2): 89-98.
- [35]. Hibino T, Hashimoto A, Inoue T, Tokuno J-I, Yoshida S-I, Sano M. *J. Electrochem. Soc.* 2000; 147 (8): 2888-2892.
- [36]. Asano K, Hibino T, Iwahara H. *J. Electrochem. Soc.* 1995; 142 (10): 3241-3245.
- [37]. Hibino T, Iwahara H. *Chem. Lett.* 1993; 22 (7): 1131-1134.
- [38]. Hibino T, Asano K, Iwahara H. *Chem. Lett.* 1994; 23 (3): 485-488.

- [39]. Hibino T, Hashimoto A, Inoue T, Tokuno JI, Yoshida SI, Sano M. *Science*. 2000; 288 (5473): 2031-2033.
- [40]. Hibino T, Hashimoto A, Inoue T, Tokuno JI, Yoshida SI, Sano M. *J. Electrochem. Soc.* 2001; 148 (6): A544-A549.
- [41]. Hibino T, Hashimoto A, Suzuki M, Yano M, Yoshida SI, Sano M. *J. Electrochem.Soc.* 2002; 149 (2): A195-A200.
- [42]. Hibino T, Wang S, Kakimoto S, Sano M. *Electrochem. Solid-State Lett.* 1999; 2 (7): 317-319.
- [43]. Tomita A, Hirabayashi D, Hibino T, Nagao M, Sano M. *Electrochem. Solid-State Lett.* 2005; 8 (1): A63-A65.
- [44]. Shao Z, Haile SM, Ahn J, Ronney PD, Zhan Z, Barnett SA. *Nature*. 2005. 435 (7043): 795-798.
- [45]. Ahn J, Shao Z, Ronney PD, Haile SM. "A thermally self-sustaining miniature solid oxide fuel cell". En: *Proceedings of the ASME International Mechanical Engineering Congress and Exposition*; November, 2007; Seattle (EE.UU).
- [46]. Zhan Z, Liu J, Barnett SA. *Appl Catal, A*. 2004; 262 (2): 255-259.
- [47]. Shao Z, Mederos J, Chueh WC, Haile SM. *J. Power Sources*. 2006; 162 (1): 589-596.
- [48]. Hao Y, Shao Z, Mederos J, Lai W, Goodwin DG, Haile SM. *Solid State Ionics*. 2006; 177 (19-25): 2013-2021.
- [49]. Yoon SP, Kim HJ, Park BT, Nam SW, Han J, Lim TH, Hong SA. *J. Fuel Cell Sci. and Tech.* 2006; 3 (1): 83-86.
- [50]. Morel B, Roberge R, Savoie S, Napporn TW, Meunier M. *Appl. Catal, A*. 2007; 323: 181-187.
- [51]. Liu M, Lu Z, Wei B, Zhu R, Huang X, Chen K, Ai G, Su W. *J. Electrochem. Soc.* 2007; 154(6): B588-B592.
- [52]. Piñol S, Morales M, Espiell FJ. *Power Sources*. 2007. 169 (1): 2-8.
- [53]. Zhang C, Zheng Y, Ran R, Shao Z, Jin W, Xu N, Ahn J. *J. Power Sources*. 2008; 179 (2): 640-648.
- [54]. Morales M, Piñol S, Segarra MJ. *Power Sources*. 2009. 194 (2): 961-966.
- [55]. Zhang CM, Lin Y, Ran R, Shao ZP. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010. 35 (15): 8171-8176.
- [56]. Wang Z, Lü Z, Wei B, Chen K, Huang X, Pan W, Su W. *Electrochim. Acta*. 2011; 56 (19): 6688-6695.
- [57]. Morales M, Roa JJ, Capdevila XG, Segarra M, Piñol S. *Fuel Cells*. 2011; 11 (1): 108-115.
- [58]. Akhtar N, Kendall K. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2011; 36 (20): 13083-13088.
- [59]. Tian Y, Lü Z, Zhang Y, Wei B, Liu M, Huang X, Su W. *Fuel Cells*. 2012; 12(1): 4-10.
- [60]. Morales M, Roa JJ, Tartaj J, Segarra M.J. *Power Sources*. 2012. 216: 417-424.
- [61]. Zheng Y, Ran R, Qiao SZ, Shao Z. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012; 37 (5): 4328-4338.
- [62]. Savoie S, Napporn TW, Morel B, Meunier M, Roberge R. *J. Power Sources*. 2011; 196 (8): 3713-3721.
- [63]. Horiuchi M, Sukanuma S, Watanabe M. *J. Electrochem. Soc.* 2004; 151 (9): A1402-A1405.
- [64]. Kronemayer H, Barzan D, Horiuchi M, Sukanuma S, Tokutake Y, Schulz C, Bessler W. *J. Power Sources*. 2007; 166 (1): 120-126.
- [65]. Yoshiike J, Sukanuma S, Katagiri F, Tokutake Y. "Cell Structure of Direct-Flame Fuel Cell". Patent Application Number US 2008/0145734. 19 de Junio de 2008.
- [66]. Horiuchi M, Katagiri F, Yoshiike J, Sukanuma S, Tokutake Y, Kronemayer H, Bessler W. *J. Power Sources*. 2009; 189 (2): 950-957.
- [67]. Zhu X, Lu Z, Wei B, Huang X, Wang Z, Su W. *J. Electrochem. Soc.* 2010; 157 (12): B1838-B1843.
- [68]. Sun LL, Hao Y, Zhang CM, Ran R, Shao ZP. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2010; 35 (15): 7971-7981.
- [69]. Wang K, Zeng P, Ahn J. *Proceedings of the Combustion Institute*. 2011; 33 (2): 3431-3437.
- [70]. Zhu X, Wei B, Lü Z, Yang L, Huang X, Zhang Y, Liu M. *Int. J. Hydrogen Energy*. 2012; 37 (10): 8621-8629.
- [71]. Scheffler M, Colombo P. *Cellular Ceramics. Structure, Manufacturing, Properties and Applications*. Mörlenbach (Alemania). Wiley-VCH; 2005.
- [72]. Hardesty DR, Weinberg FJ. *Combustion Sci. and Tech.* 1973; 8 (5-6): 201-214.
- [73]. Al-Hamamre Z, Al-Zoubi A. *Int J Hydrogen Energy*. 2010; 35 (5): 1971-1986.
- [74]. Moser, RH. *Estudo da combustão de gás natural, butano e etanol em meio poroso para produção de gás de síntese*, *Disertación de Maestría*. Florianópolis (Brasil): Universidad Federal de Santa Catarina; 2011.
- [75]. Aguilar-Arias JL, Ansart F, Hotza D, Lenormand P, Oliveira AM. "Intermediate temperature non-chamber solid oxide fuel cells based on porous burners. Cell development." En: *Reunión Plenaria de GDR Piles A Combustible Systèmes PACS*; 8 de Junio de 2011; Nantes (Francia).