

ANEXO A: PILAS DE COMBUSTIBLE

A.1 Interés de las pilas de combustible

En la actualidad gran parte de las formas de producción de energía, ya sea en forma de electricidad o calor, utilizan combustibles fósiles. Este avance tecnológico trajo consigo el progreso y el desarrollo hacia la civilización que ahora se conoce, pero vino acompañado de la problemática asociada a estos combustibles: la contaminación generada en su procesado y su carácter no renovable. Las emisiones de contaminantes a la atmósfera han provocado que el cambio climático global sea ya una realidad. Un informe de Naciones Unidas en 2007 ya aportaba datos al respecto, como el de la Figura 19.

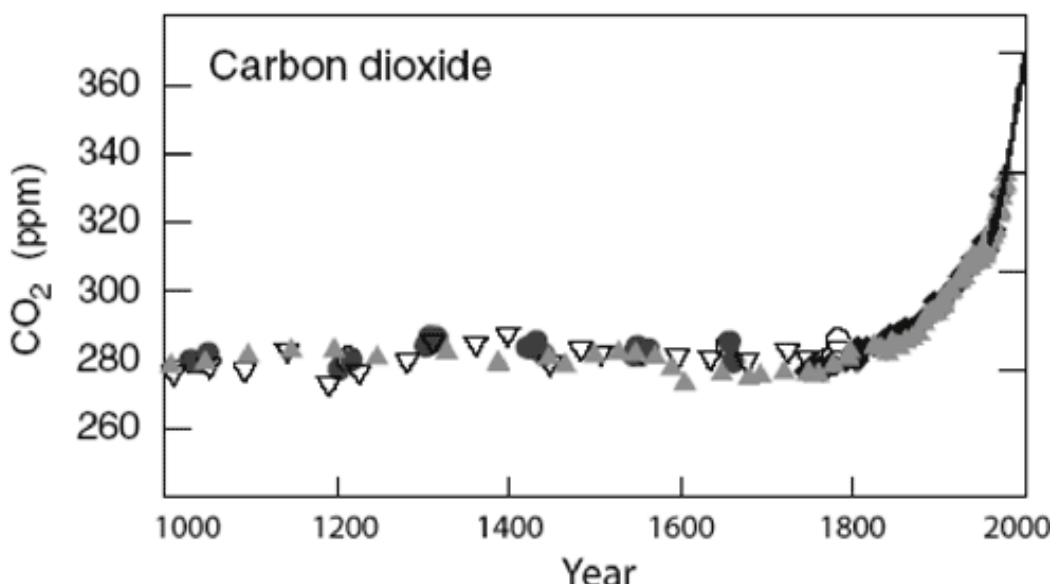


Figura 19: Evolución de la cantidad de CO₂ atmosférico (en ppm). Los distintos símbolos responden a diferentes estudios realizados.

A pesar de que el CO₂ no es la sustancia más perjudicial para la atmósfera, es la que se encuentra en mayor cantidad, y por lo tanto su efecto global es más grave. La Organización Mundial de la Salud (OMS) cita 6 contaminantes más nocivos que el dióxido de carbono: monóxido de carbono, plomo, dióxido de nitrógeno, dióxido de azufre, ozono troposférico y partículas en suspensión. Éstos y otros más que aparecen en el informe GEO4 [22] son en su mayoría consecuencia de la producción energética, lo que hace más importante si cabe el desarrollo de tecnologías más limpias.

Dentro de los dispositivos que pueden utilizar combustibles alternativos como el hidrógeno para la obtención de una energía más limpia, se encuentran las pilas de combustible. Éstas se perfilan como los equipos de mayor interés tecnológico, dado que su uso supone la conversión directa de energía química en energía eléctrica, obteniendo un elevado rendimiento, libre de las limitaciones de las máquinas de tipo térmico.

A.2 Tipos de pilas de combustible

A pesar de que todas se basan en una tecnología similar, existen gran variedad de pilas de combustible. El proyecto se ha centrado en las SOFC pero a continuación se detallan otros tipos:

- Pilas de combustible alcalinas (AFC): Este tipo de pila de combustible opera a temperaturas típicamente entre 60 y 100 °C. Se caracterizan por tener un electrolito líquido, generalmente formado por una disolución de KOH y pueden utilizar como catalizador una amplia variedad de metales no muy sofisticados. Como desventajas presentan su alto coste y una elevada sensibilidad al envenenamiento por CO₂.
- Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC): Se caracterizan por tener un electrolito líquido de ácido fosfórico y electrodos porosos de carbono con platino. Operan a temperatura relativamente baja (150 – 200 °C), pero son pesadas y voluminosas comparadas con otros tipos, por lo que se las utiliza generalmente como dispositivos estacionarios o para propulsar barcos. Presentan una sensibilidad menor al CO₂ en comparación con el resto de pilas.
- Pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC): Se caracterizan por tener un electrolito polimérico a través del cual se intercambian los protones. Se trata de una pila de combustible de baja temperatura, en torno a 80 °C, por lo que las reacciones son muy lentas, requiriendo el uso de catalizadores muy sofisticados y de alto precio como el platino. Adicionalmente este tipo de pilas presenta una especial sensibilidad al envenenamiento por CO, por lo que requieren H₂ de elevada pureza. Existen diseños en los que se alimenta con metanol y éste se reforma directamente en el interior de la pila para producir el hidrógeno que va a ser consumido. Éstas pilas reciben también el nombre de pilas de combustible de metanol directo (DMFC) y tienen gran interés para aplicaciones portátiles.
- Pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC): Este tipo de pilas de combustible se caracteriza por tener un electrolito formado por sales de carbonato fundidas. Se trata de pilas de combustible de alta temperatura 600 – 700 °C lo que permite trabajar con catalizadores baratos en lugar de platino, les confiere una alta eficiencia y las hace menos susceptibles al envenenamiento por CO. Por otra parte, tienen una durabilidad limitada debido a la corrosión de sus componentes y tienen tiempos de puesta en marcha largos.

En la Tabla 4 se resumen las características de los distintos tipos de pilas.

	AFC	PAFC	PEMFC	MCFC	SOFC
Electrolito	Hidróxido de potasio	Ácido fosfórico	Membrana polimérica	Carbonatos fundidos	Cerámica
Portador de carga habitual	OH^-	H^+	H^+	$(\text{CO}_3)^{2-}$	O^{2-}
Electrodos	Ni, Ag, metales nobles	Pt-C	Pt-C	Ni	Ni-YSZ
T^a típica de operación	60-100 °C	200 °C	80 °C	600-700 °C	500-1000 °C
Eficiencia	45-60%	35-40%	40-60%	45-60%	50-65%; 85% ^{vii}
Posibles aplicaciones	Submarinos, espacio, militar	Generación estacionaria y portátil	Vehículos, Generación estacionaria y portátil	Generación estacionaria	Generación estacionaria

Tabla 4: Tipos de pilas de combustible

^{vii} Dentro de un sistema de cogeneración

A.3 SOFC: Arquitectura

El trabajo realizado sobre los ánodos de níquel-circonia tiene su aplicación directa en las pilas de combustible de óxido sólido. Estas pilas están compuestas por celdas unidad como las tratadas en este proyecto conectadas eléctricamente en serie para conseguir mayor voltaje. Los componentes que unen eléctricamente una celda con otra son las placas bipolares o interconectores, y conectan el ánodo de una celda con el cátodo de la siguiente, a la vez que separan el combustible del oxidante. Su integración con el resto de los componentes que forman la pila, así como su cierre o sellado, son dos aspectos tecnológicos fundamentales en las SOFC.

Existen dos formas predominantes de construir este tipo de pilas: Geometría planar (Figura 20) y tubular (Figura 21).

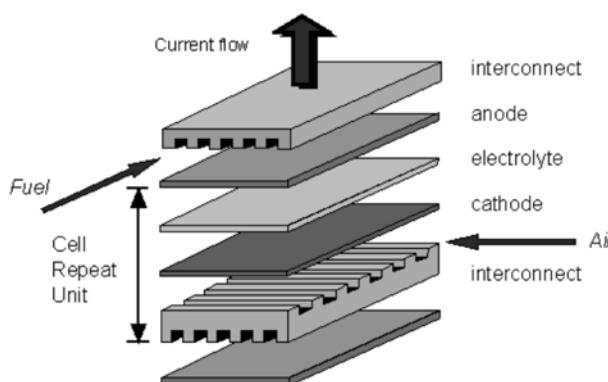


Figura 20: SOFC con geometría planar

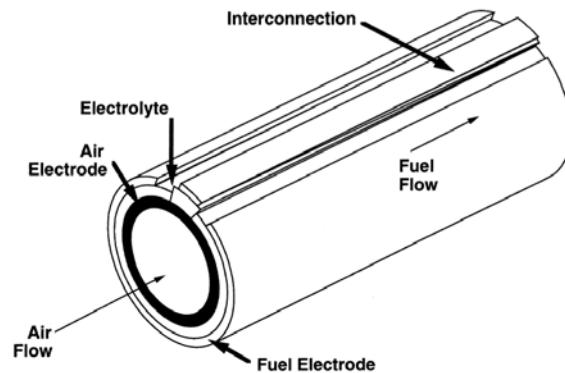


Figura 21: SOFC con geometría tubular

Dentro de la primera arquitectura hay múltiples variaciones estructurales. Las diferentes configuraciones con sus ventajas e inconvenientes se recogen en la siguiente tabla.

TIPOS DE SOFC PLANARES		
Configuración	Ventajas	Inconvenientes
Soportadas sobre el electrolito	El electrolito denso, mejora el soporte estructural. Ánodo menos susceptible a la oxidación.	La baja conductividad del electrolito implica una mayor resistencia eléctrica. Para minimizar las pérdidas óhmicas, requiere elevadas temperaturas de operación.
Soportadas sobre el ánodo	Mayor conductividad del ánodo. Temperaturas de trabajo menores, debido al uso de un electrolito más delgado.	Reoxidación del ánodo. El grosor del ánodo limita el transporte masico.
Soportadas sobre el cátodo	No tienen problemas de oxidación. Temperaturas de trabajo menores, debido al uso de un electrolito más delgado.	Baja conductividad. El grosor del cátodo limita el transporte masico.
Soportadas en el interconector	Estructuralmente más fuerte. Temperaturas de trabajo menores, debido a la delgadez de los elementos.	Oxidación del interconector. Limitación en el diseño del flujo del gas.
Sustrato metálico poroso	Temperaturas de trabajo menores, debido a la delgadez de los elementos.	Mayor complejidad por la inclusión de un nuevo material. Dificultad de integración del soporte en la celda.

Tabla 5: Tipos de SOFC planares

Durante el proyecto se han estudiado ánodos de Ni-YSZ sobre electrolito de circona, formando una estructura plana. Dado que el electrolito tiene un espesor próximo a 1 mm y simplemente es recubierto por la suspensión anódica, generando unos electrodos de 15-30 μm , las celdas procesadas corresponden al primer grupo de la tabla. El espesor del electrolito aporta mucha resistencia eléctrica a la celda. Será importante en un futuro, la ampliación de este proyecto a celdas con electrolitos más finos.

A.4 SOFC: Electroquímica básica y funcionamiento

En este capítulo se detalla en un primer lugar el fenómeno del transporte de iones O^{2-} a través del electrolito de YSZ, el cual hace posible el funcionamiento de la pila de combustible de óxido sólido. Posteriormente se va a pormenorizar las reacciones electroquímicas que ocurren en el ánodo así como su relación con el rendimiento de la pila.

La circonia empleada en el electrolito está estabilizada en fase cúbica. Existe mucha controversia en torno al diagrama de fases de $ZrO_2 - Y_2O_3$, (en la Figura 22 se muestra uno de ellos) [14] pero generalmente se acepta que dopando la circonia con un 8% de óxido de itrio, se estabiliza la estructura cúbica conocida habitualmente como YSZ. Es necesario estabilizarla porque la circonia pura solo presenta estructura cúbica a muy altas temperaturas, por debajo de 2400 °C pasa a fase tetragonal y por debajo de 1200 °C presenta estructura monoclinica. Estos cambios de fase con la temperatura van acompañados con variaciones de volumen que pueden provocar la rotura de la muestra.

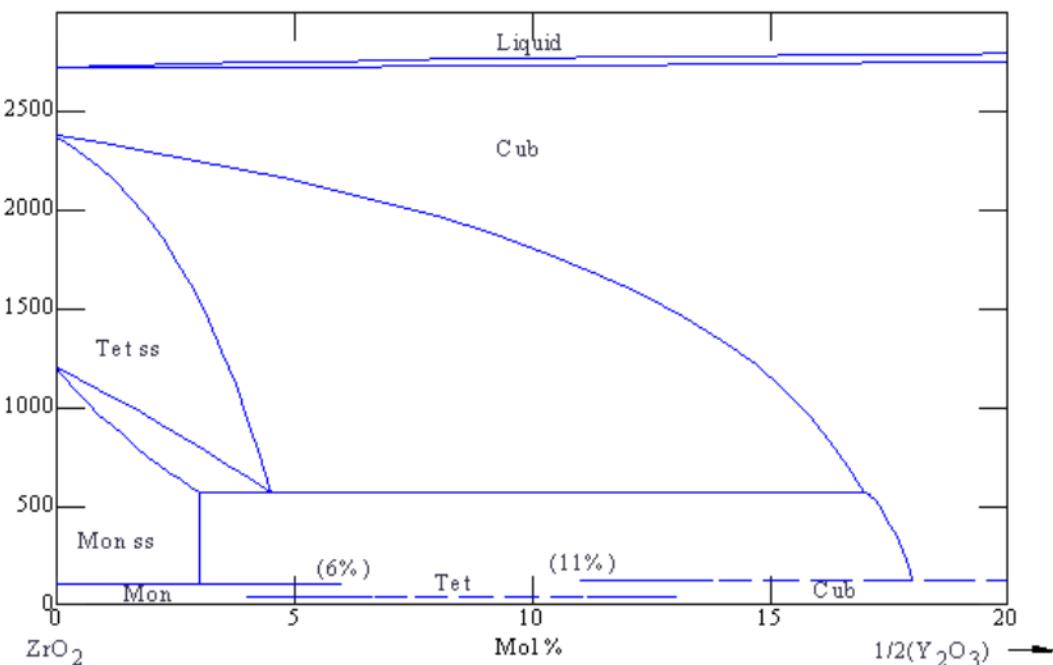


Figura 22: Diagrama de fases circona – itria

Gracias a la inclusión de un 8% de itria se generan más huecos en la estructura y son lo suficientemente grandes para poder ser ocupados por los iones O^{2-} . De esta forma se mejora la conducción iónica del material, aprovechándose ésta propiedad en el electrolito y en la parte cerámica de los electrodos de la pila de combustible. En la siguiente figura se muestra mecanismo de generación de vacantes para los iones O^{2-} .

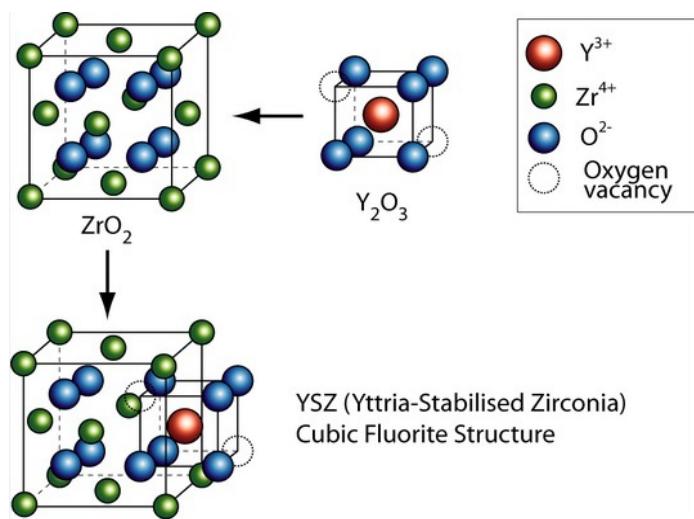
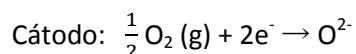
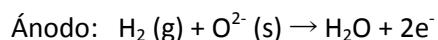


Figura 23: Esquema distribución red cristalina

A continuación se va a detallar la termodinámica y las reacciones que tienen lugar en una pila de combustible, mecanismo por el cual se genera una diferencia de potencial entre los dos electrodos.

Cuando se alcanza el estado estacionario y se mantienen los caudales de hidrógeno (combustible) y aire (oxígeno), se tiene un circuito cerrado ya que el ánodo aprovecha los iones oxígeno que le produce el cátodo y a su vez, el cátodo necesita de los electrones que le llegan al estar conectado al ánodo.



La reacción anódica da lugar a un incremento de entropía, lo que conlleva su irreversibilidad. Si la reacción fuera ideal, el potencial de la reacción sería:

$$E = \frac{-\Delta G(T)}{nF}$$

siendo ΔG la energía libre de Gibbs, que es función de la temperatura, $n = n_e = n_H$ el número de portadores y F la constante de Faraday ($96.485,309 \pm 0,029 \text{ C/mol}$).

Existe una irreversibilidad asociada a la variación de entropía, resultado de la mezcla de gases en el ánodo, que afecta al rendimiento de la pila y que puede expresarse en función de las presiones parciales de dichos gases. Tomando la aproximación de gas ideal se tiene:

$$\Delta G(T, P) = \Delta G(T) - RT \ln(K)$$

De este modo, el potencial de Nernst para la oxidación del hidrógeno queda:

$$V_N = E^0 + RT \ln \left(\frac{P_{H_2} P_{O_2}^{1/2}}{P_{H_2} O} \right)$$

A partir de la ecuación anterior, queda patente que un aumento de las presiones parciales del hidrógeno y el oxígeno provocará un aumento en el voltaje de operación.

En la pila se producen varios tipos de pérdidas o polarizaciones, que corresponden a procesos irreversibles dependientes de la densidad de corriente, y constituyen pérdidas de voltaje en la misma. Se muestran las pérdidas asociadas al funcionamiento de una celda en la Figura 24.

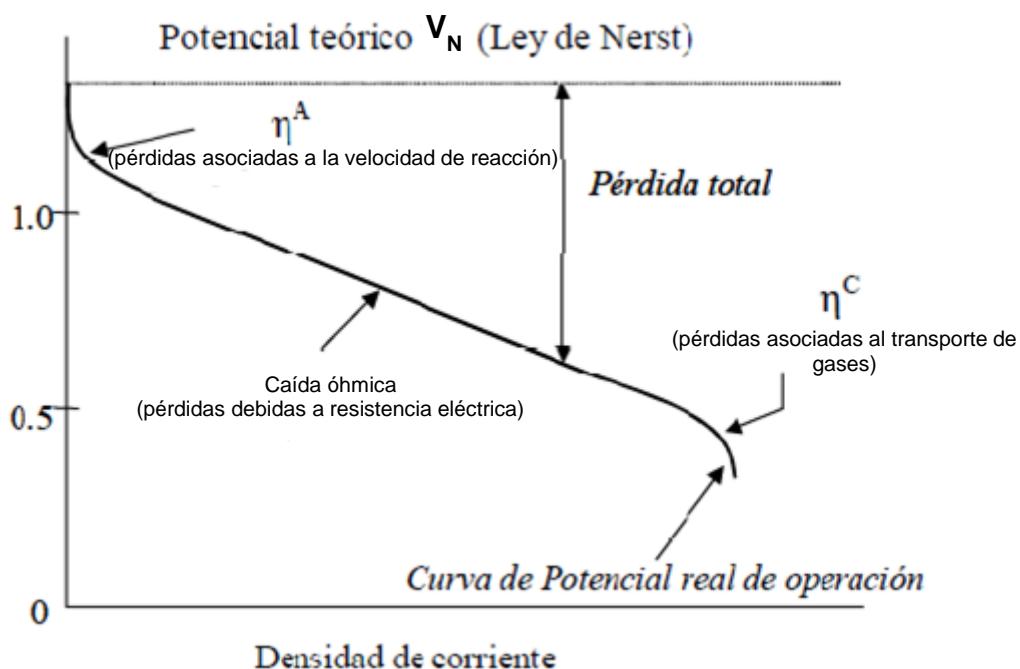


Figura 24: Gráfica I-V. Mecanismos de pérdidas asociados al funcionamiento de una pila de combustible

De esta manera, el potencial de una celda viene dado por:

$$V = V_N - \eta^A - \eta^C - IR$$

donde η^A son las pérdidas por activación, η^C la polarización por concentración e IR es la caída óhmica del potencial asociado a la resistencia interna de las componentes de la pila.

En una pila de combustible, existen pérdidas óhmicas asociadas a los ánodos, cátodos, electrolitos, interconectores y contactos eléctricos. Estas pérdidas dependen de los factores geométricos de los componentes de la pila. Por otro lado, existe una resistencia al transporte de los gases a través de los electrodos porosos hasta los TPB, agravada por el hecho de que en el ánodo se mezclan reactivos (combustible) con productos de la reacción (agua), lo cual se asocia a las pérdidas por concentración, η^C . Los parámetros que determinan el transporte de los gases dependen mayormente del tamaño de la porosidad y la facilidad de los mismos para recorrer el camino hacia la parte funcional de los electrodos.

ANEXO B: SUSPENSIÓN ANÓDICA

B.1 Tamaño de partícula.

El objetivo es medir el tamaño de partícula del NiO molido y compararlo con el suministrado por el fabricante (Alfa Aesar 99%). Es importante que el óxido de níquel tenga un tamaño de partícula semejante al de la YSZ para mejorar las características del recubrimiento. El tamaño de partícula del NiO suministrado por el fabricante es mucho mayor que el molido por lo que no se podrá medir del mismo modo. Se recurrirá a la información que el suministrador publica en su página web [23]. “-325 Mesh Powder” indica según convenio que el tamaño de partícula de este polvo es inferior a 44 µm.

Para obtener el tamaño de partícula de los polvos molidos es necesario preparar unas disoluciones poco concentradas de dicho componente. Dichas disoluciones se analizarán con el *Zetasizer Nano-ZS, Malvern Instruments* (Figura 25) y están compuestas por 0.05 gramos de NiO, 50 mililitros de agua y un 1% en masa de dispersante. En este caso se utiliza *Duramax*, especialmente indicado para disoluciones acuosas. Es importante tener en cuenta el pH de la mezcla para que no se disocie el óxido de níquel, por lo que procuremos mantenerlo en un nivel básico, en torno a 10.



Figura 25: *Zetasizer Nano-ZS*

Una vez preparadas las disoluciones de los tamaños de partícula, se someten durante 30 segundos a ultrasonidos para romper las posibles aglomeraciones formadas, dejándolas después en agitación mecánica para mantener las partículas en suspensión.

Este equipo analiza las muestras mediante la técnica de *Dynamic Light Scattering (DLS)*. Esta medida se basa en la difracción que experimenta un haz láser de He-Ne ($\lambda=632.8$ nm) al interaccionar con las partículas de polvo cerámico. El equipo permite en teoría determinar tamaños de partícula entre 0.5 y 800 µm. Para partículas por debajo de 0.5 µm el equipo realiza la determinación mediante dispersión diferencial de luz polarizada.

Los resultados que nos arroja el *Zetasizer Nano-ZS* se muestran en la siguiente figura.

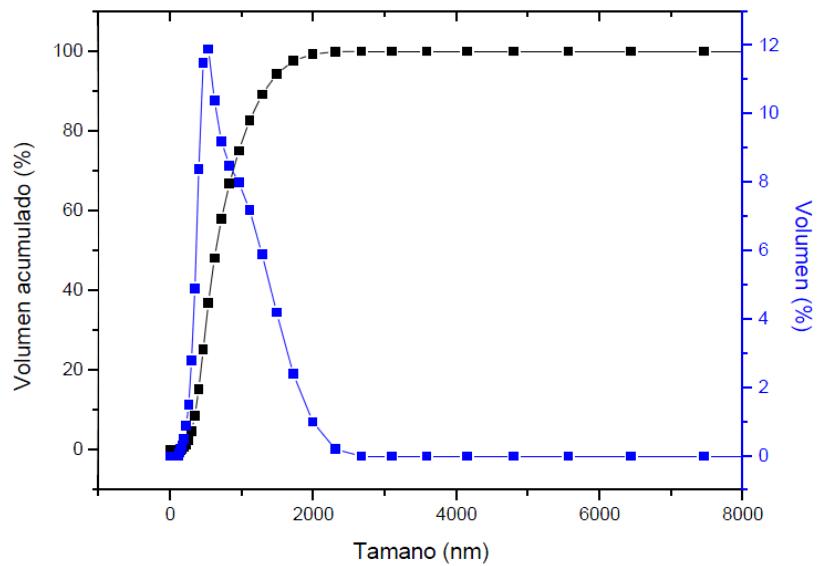


Figura 26: Tamaño de partícula

Después de un molido de dos horas el tamaño medio de partícula es varios órdenes de magnitud inferior. La técnica hubiera permitido medir el suministrado por el fabricante pero hubieran aparecido multitud de inhomogeneidades en la medida. El óxido de níquel suministrado presenta pequeños aglomerados que pueden falsear las medidas del equipo.

B.2 Cálculos suspensión NiO-YSZ

La elaboración de la suspensión cerámica se basa en trabajos anteriores que aproximan las proporciones de óxido de níquel e YSZ a la composición eutéctica. Por las características del tratamiento posterior que se les aplicará a los precursores cerámicos interesa realizar un aporte extra de NiO ya que durante el procesado láser se va a evaporar algo de este material.

Dicho lo cual, las proporciones en peso serán: 58.28% de NiO, con una densidad de 6.7 g/cm^3 frente a un 41.72% de YSZ con $\rho = 5.9 \text{ g/cm}^3$.

- NiO: $100\text{g de NiO-YSZ} \rightarrow 58.28 \text{ g de NiO} / 6.7 \text{ g/cm}^3 \rightarrow 8.69 \text{ cm}^3 \text{ de NiO}$
 $[8.69/(8.69+7.07)] \cdot 100 = 55.14 \% \text{ en volumen}$
- YSZ: $100\text{g de NiO-YSZ} \rightarrow 41.72 \text{ g de YSZ} / 5.9 \text{ g/cm}^3 \rightarrow 7.07 \text{ cm}^3 \text{ de YSZ}$
 $[7.07/(8.69+7.07)] \cdot 100 = 44.86 \% \text{ en volumen}$

Como se ha explicado durante la memoria, se requiere que el recubrimiento inicial tenga porosidad. Esto se conseguirá aportando un 15% en volumen de maicena ($\rho = 1.5 \text{ g/cm}^3$) a la mezcla de polvos.

- NiO: $55.14\% \cdot 0.85 = 46.87 \% \text{ en volumen}$
- YSZ: $44.86\% \cdot 0.85 = 38.13 \% \text{ en volumen}$
- Maicena: 15% en volumen

Por lo que si se supone una mezcla de polvos de 100 cm^3 se tendrán las siguientes cantidades en peso:

- NiO: $100 \text{ cm}^3 \rightarrow 46.87 \text{ cm}^3 \text{ de NiO} \cdot 6.7 \text{ g/cm}^3 = 314.023 \text{ g de NiO}$
- YSZ: $100 \text{ cm}^3 \rightarrow 38.131 \text{ cm}^3 \text{ de YSZ} \cdot 5.9 \text{ g/cm}^3 = 224.973 \text{ g de YSZ}$
- Maicena: $100 \text{ cm}^3 \rightarrow 15 \text{ cm}^3 \text{ de maicena} \cdot 1.5 \text{ g/cm}^3 = 22.5 \text{ g de maicena}$

A modo resumen de los cálculos sobre los sólidos que formarán la suspensión se obtiene para 100 cm^3 :

	% en Volumen	Volumen (cm^3)	% en peso	Peso (g)
NiO	46.87	46.87	55.926	314.023
YSZ	38.131	38.131	40.067	224.973
Maicena	15	15	4.007	22.5

Tabla 6: Resultados para 100 cm^3

Con estas cantidades de sólidos en la suspensión se procede a elaborar la pasta que formará el recubrimiento estudiado. Estará compuesta por un 10% en volumen de sólidos en un medio de etanol ($\rho = 0.79 \text{ g/cm}^3$). Se quieren obtener 20 mililitros por lo que queda:

- NiO: $2 \text{ ml mezcla} \cdot 46.87\% \text{ en volumen} = 0.9374 \text{ ml de NiO};$
 $0.9374 \text{ ml} \cdot 6.7 \text{ g/cm}^3 \cdot 1 \text{ cm}^3/\text{ml} = 6.28 \text{ g de NiO}$
- YSZ: $2 \text{ ml mezcla} \cdot 38.131\% \text{ en volumen} = 0.7626 \text{ ml de YSZ};$
 $0.7626 \text{ ml} \cdot 5.9 \text{ g/cm}^3 \cdot 1 \text{ cm}^3/\text{ml} = 4.49 \text{ g de YSZ}$

- Maicena: $2 \text{ ml mezcla} \cdot 15\% \text{ en volumen} = 0.3 \text{ ml de maicena}$;
 $0.3 \text{ ml} \cdot 1.5 \text{ g/cm}^3 \cdot 1 \text{ cm}^3/\text{ml} = \mathbf{0.45 \text{ g de maicena}}$

Sobre estas proporciones de sólidos, se calculan la cantidad de dispersante y aglomerante que a añadir a la suspensión. El dispersante, *Beycostat (Zelec 213)*, representa el 1% en peso de la carga de sólidos mientras que el aglomerante, PVB, es un 5% en peso.

- Dispersante: $(6.28 + 4.49 + 0.45) \cdot 0.01 = \mathbf{0.134 \text{ g de Beycostat}}$
- Aglomerante: $(6.28 + 4.49 + 0.45) \cdot 0.05 = \mathbf{0.561 \text{ g de PVB}}$

Durante el proyecto ha empleado también una formulación de la suspensión con un 7.5% de PVB para establecer una comparación de las propiedades reológicas, en este caso la cantidad añadida de aglomerante fue: $(6.28 + 4.49 + 0.45) \cdot 0.075 = \mathbf{0.8415 \text{ g de PVB}}$. Cabe destacar que este aglomerante se encontraba disuelto al 16.6% en los recipientes del laboratorio por lo que las cantidades finales de butiral polivinilo fueron: en la pasta con el 5% **3.38 g** de disolución de PVB y en la del 7.5%, **5.07 g**.

Finalmente la suspensión está compuesta por (en orden de adición de componentes bajo agitación continua):

- 14.22 g de etanol
- 0.1339 g de dispersante
- 0.45 g de maicena
- 6.28 g de óxido de níquel
- 4.49 g de YSZ
- Aglomerante (disolución de PVB):
 - 5%: 3.38 g
 - 7.5%: 5.07 g

B.3 Estabilidad de suspensiones cerámicas

Las partículas de óxidos cerámicos sumergidas en una suspensión tienden a cargar su superficie. Esta carga superficial va a determinar el comportamiento y la estabilidad de la suspensión, que va a depender del signo y magnitud de las energías de interacción entre partículas. Las energías de interacción están formadas por fuerzas atractivas (generalmente fenómenos de London-Van der Waals) y fuerzas repulsivas (electrostáticas, estéricas y electrostáticas).

Para el caso de los óxidos cerámicos, generalmente la superficie se encuentra cargada de partículas negativas debido a que el anión oxígeno es de mayor tamaño y además es más abundante. Al sumergir las partículas en un líquido polar, se genera una diferencia de potencial entre la partícula y el líquido. En consecuencia, la superficie de la partícula se rodea de iones de signo contrario para mantener la neutralidad eléctrica, formándose a su alrededor la doble capa eléctrica. Otto Stern propuso, en 1924, un modelo de doble capa, ampliamente aceptado, donde identificó tres valores de potencial que determinan el estado de la doble capa:

- 1) Potencial de Nernst, que determina el potencial superficial de la partícula.
- 2) Potencial de Stern, que define el potencial en el plano paralelo a la superficie que pasa por el centro de los iones hidratados.
- 3) Potencial electrocinético o potencial zeta (ζ), que es el potencial entre la capa rígida y la capa difusa de la doble capa.

En la Figura 27 que se presenta a continuación se muestran las distintas capas modelo.

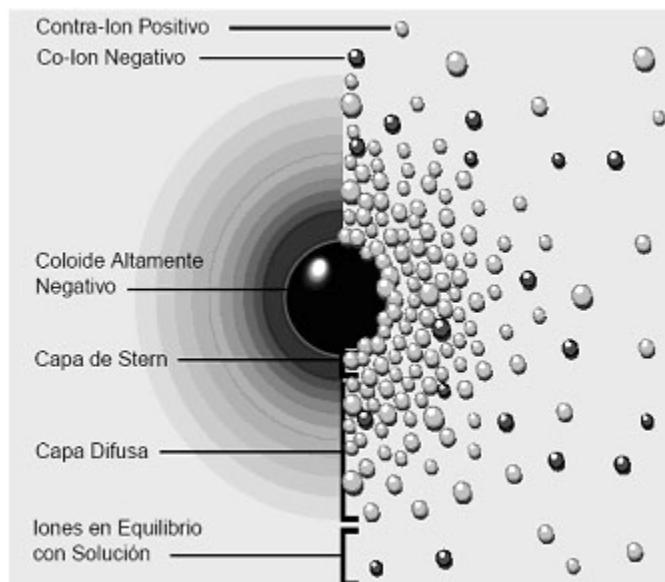


Figura 27: Esquema del modelo de doble capa de Stern

Ante la imposibilidad de medir el espesor de la doble capa eléctrica ni del potencial de Stern, se recurre a otro parámetro que dé una idea del valor de la carga de la partícula en suspensión, como es el potencial zeta. Con esta medida se puede regular la estabilidad de las suspensiones. Se encuentran en la bibliografía [16], más detalles a cerca de este concepto.

B.4 Reología de suspensiones cerámicas

En la caracterización reológica de la suspensión cerámica de NiO-YSZ fabricada se utilizó un reómetro *Haake Rheostress Mars II, Thermo Scientific* como el que se ve en la Figura 28. El equipo consta de un plato con conicidad regulada y un sensor. Al establecerse un giro relativo entre las dos piezas se produce un esfuerzo de cizalla sobre el fluido contenido en el plato portamuestras. Cuando el esfuerzo de cizalla es linealmente dependiente del gradiente de velocidad se dice que el fluido es newtoniano y cumple:

$$\tau = \pi_f = \left(-\frac{dv}{dy} \right)$$

Donde la constante de proporcionalidad es el coeficiente de viscosidad η . Para fluidos newtonianos la viscosidad se obtiene de las curvas esfuerzo-velocidad de cizalla a partir de:

$$\eta = \tau / \dot{\gamma}$$

Donde:

$$\tau = F/A \quad \dot{\gamma} = \left(\frac{dv}{d\gamma} \right)$$

El equipo empleado tiene un sistema de control de la temperatura para evitar que la fricción de las partículas de la suspensión entre sí o con los elementos giratorios del reómetro caliente la muestra, modificando así sus propiedades. La suspensión tiene componentes orgánicos muy volátiles con un incremento de la temperatura pueden evaporarse.



Figura 28: Reómetro *Haake Rheostress Mars II, Thermo Scientific* con equipo de control de temperatura

Con el software específico (*Rheowin 4*) se pueden establecer ciclos de medida en función de la velocidad de cizalla. Se midieron para las dos suspensiones elaboradas (con un 5 y un 7.5% de PVB) un ciclo ascendente incrementando la velocidad, varios puntos en un estacionario y posteriormente un ciclo de bajada con los mismos intervalos. Se tomó un dato por segundo durante 6 minutos en los ciclos de subida y bajada y un total de 30 datos al mismo ritmo a velocidad de cizalladura constante. Por estudios anteriores en este tipo de pastas se sabe que no aparecen fenómenos tixotrópicos, por lo cual se establece como datos más relevantes los adquiridos en el ciclo de subida. Se muestran estos primeros 360 datos para obtener una información más clara.

En la Figura 29 se aprecia la influencia del aglomerante en la viscosidad. Aumentando en un 50% el PVB se obtienen valores de viscosidad por encima del doble de la que presenta la pasta elaborada en primer lugar.

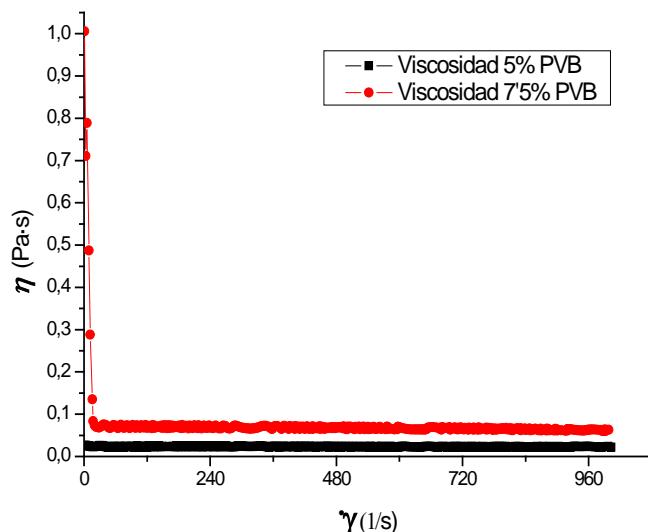


Figura 29: Gráfica viscosidad frente a velocidad de cizalladura

Como se aprecia en los análisis con microscopía electrónica el espesor del recubrimiento generado con ambas pastas es muy semejante, lo que ratifica los valores obtenidos son adecuados para generar capas porosas [16].

ANEXO C: MATERIALES EUTÉCTICOS

En el capítulo 1.5 de la memoria se hace referencia a los materiales eutécticos, y en este anexo se complementa la información profundizando un poco más en la microestructura y en la solidificación direccional.

La definición de material eutéctico ya introduce el concepto de material multifásico con una microestructura homogéneamente distribuida. En función de dichas microestructuras se pueden clasificar los eutécticos en dos grandes grupos: los eutécticos regulares y los irregulares. El grupo de los regulares se divide en dos subgrupos que toman el nombre de las geometrías de sus fases: eutécticos laminares y fibrilares. Los primeros están formados por láminas alternas de las dos fases del compuesto, mientras que los segundos presentan una fase en forma de fibras embebida en una matriz continua de la otra fase.

Los eutécticos regulares se forman a través de un frente de solidificación común en el que ambas fases avanzan hacia el fundido. Este es un fenómeno cooperativo en el que cada fase rechaza átomos o moléculas del otro componente, que son recogidos por la otra fase. En el fundido próximo a la interfase sólido-líquido se establecen flujos de difusión que compensan el enriquecimiento en β del líquido que se encuentra delante de la fase α y viceversa. El frente de solidificación se encuentra a una temperatura T ligeramente inferior a la temperatura eutéctica T_e . La diferencia entre estas temperaturas ($T_e - T$) se conoce como subenfriamiento.

Se define el parámetro λ como el interespaciado entre fases que minimiza el subenfriamiento a una velocidad de procesado V . Estudios previos [24] ratifican que se cumple $\lambda^2 V = cte$, lo que indica que, para un eutéctico laminar por ejemplo, es posible variar espesor de sus fases con la velocidad de enfriamiento. Esta variación del interespaciado va supeditada a la composición del material, a la cantidad de cada fase presente en el material eutéctico. En la Figura 30 se muestran las dos distribuciones.

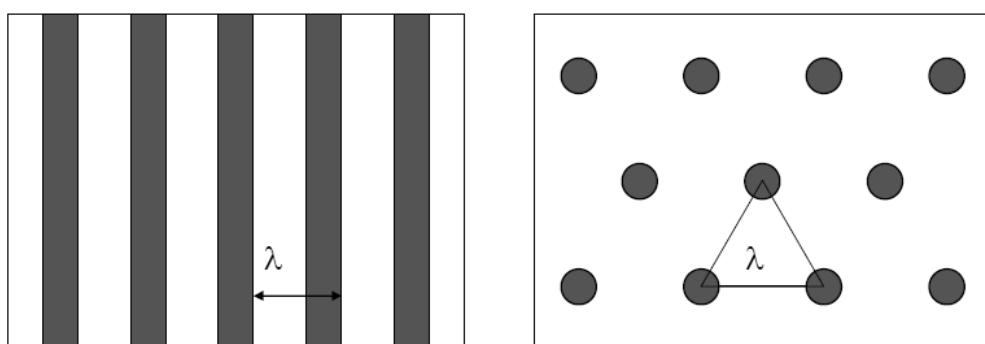


Figura 30: Esquema de las distribuciones periódicas ideales en los eutécticos regulares laminares (izquierda) y fibrilares (derecha).

En el caso que nos ocupa, con un cermet en composición eutéctica de relación aproximada 60% NiO y 40% YSZ, la relación del compuesto minoritario es mayor que 0.28, por lo que se

formará, según estudios anteriores [25], una estructura eutéctica laminar. Si la relación hubiese sido menor estaríamos hablando de eutécticos fibrilares. Estas láminas de YSZ y de óxido de níquel minimizan la energía de las interfasas y es por esto que se tiende a formar esta microestructura.

La tendencia de los eutécticos a formar morfologías regulares o irregulares se puede relacionar también con el aspecto del diagrama de fases. Las microestructuras regulares se suelen obtener cuando las líneas del liquidus son bastante simétricas, mientras que cuando son marcadamente asimétricas es más probable obtener microestructuras irregulares. Se define la región de crecimiento acoplado de tal forma que fuera de ella, las velocidades de crecimiento de la fase primaria exceden a la del eutéctico y se produce crecimiento dendrítico de una de las fases, tal y como se describe en la Figura 31. A cualquier velocidad y composición dentro de la región de acoplamiento, las dos fases sólidas pueden crecer a la misma velocidad con un frente común, es decir, con crecimiento acoplado o cooperativo. Fuera de esta región, el crecimiento acoplado no es posible y se da un crecimiento competitivo.

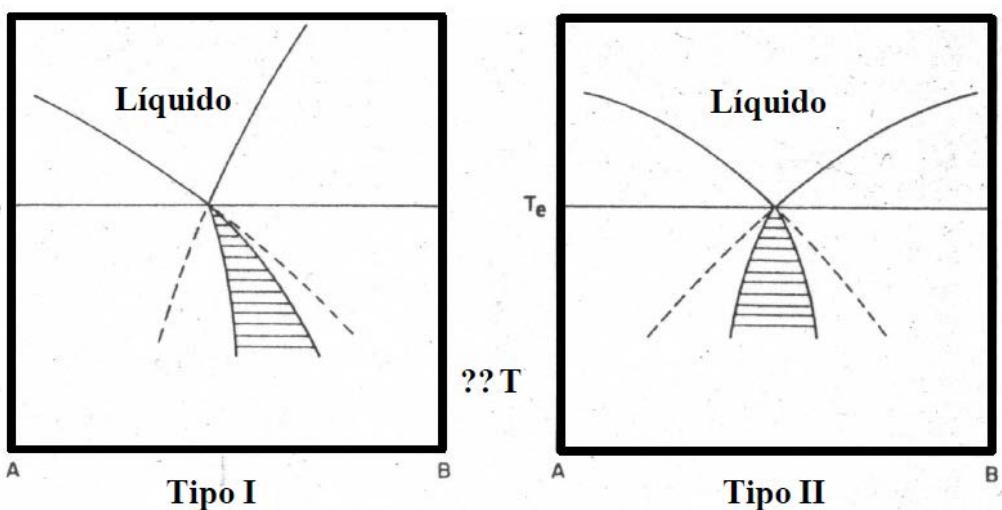


Figura 31: Tipos de zonas de acoplamiento en los sistemas eutécticos.

Como hemos visto, el crecimiento eutéctico tiene lugar por un subenfriamiento, es decir por debajo de la temperatura eutéctica con objeto de que se produzca la nucleación. Si la región acoplada es más o menos simétrica al punto eutéctico (tipo II, Figura 31), para la concentración eutéctica la nucleación de ambas fases se produce al mismo tiempo formando una microestructura eutéctica incluso para valores de subenfriamiento grandes. Sin embargo, si la zona acoplada es asimétrica (tipo I) el crecimiento tiene lugar fuera de la región de acoplamiento y una de las fases crecerá a mayor velocidad, con lo que se formará fase primaria en forma de dentritas o células, además del eutéctico. Lo mismo ocurre si nos desviamos en un eutéctico regular de la concentración del punto eutéctico [26][27].

En el caso del proyecto que nos ocupa se va a producir un direccionamiento del eutéctico tras fundir gracias al láser el recubrimiento de NiO-YSZ y dejar que el frente de solidificación avance de manera, casi simultánea para las dos fases. Dicho frente de solidificación no es plano [12],

pero debido a las pocas micras de recubrimiento que se quieren procesar, no presenta ningún problema. Además, gracias al 15% de porosidad añadida a la capa anódica, el procesado de la muestra llega a mayor profundidad, asegurando el fundido del recubrimiento si la potencia del láser es la suficiente [27].

ANEXO D: PROCESADO LÁSER

D.1 Breve introducción teórica

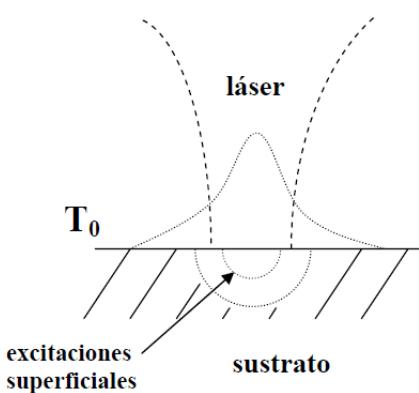
Es interesante el uso de tecnología láser^{viii} por las propiedades únicas de su luz ya que se puede conseguir un haz muy coherente en el espacio con gran densidad de energía en regiones muy concretas. En este proyecto se ha utilizado un haz láser para generar un gradiente térmico muy fuerte sobre una placa de YSZ con un recubrimiento de NiO-YSZ y cambiar la microestructura de ese recubrimiento. Por la geometría de las muestras que nos ocupan se ha realizado un procesado plano, pero en el caso de geometrías tubulares o cilíndricas la tecnología de láser de zona flotante está dando muy buenos resultados.

Este tratamiento es eminentemente térmico (o fototérmico) ya que mediante la aplicación del láser se produce un cambio en el estado del material y en su estructura pero no en su composición. Precisamente por las altas temperaturas a las que se somete la muestra, habrá que tener en cuenta multitud de factores durante el procesado como la prevención ante el choque térmico o el coeficiente de expansión térmica, etc. Al aplicar un gradiente de temperaturas tan grande cobra relevancia la evacuación del calor del interior de las muestras, y eso por eso que, durante el proceso de fabricación se añadió un 15% de porosidad sobre el recubrimiento.

Dentro de la placa, la temperatura es función de la posición y del tiempo ya que el frente láser barre la muestra con una potencia y velocidad determinadas. A su vez existen mecanismos de transferencia de calor por convección y conducción (despreciando la radiación) por lo que la ecuación del calor sería:

$$\rho(T)c_p(T) \frac{\partial T(x,t)}{\partial t} - \nabla[\kappa(T)\nabla T(x,t)] + \rho(T)c_p(T)V\nabla T(x,t) = Q(x,t)$$

Donde ρ es la densidad mísica, c_p el calor específico a presión constante, κ la conductividad térmica, V la velocidad del sustrato, y Q el calor producido por la energía absorbida.



Este calor viene provocado por la interacción del haz láser con la materia que forma la muestra. El haz genera una excitación energética en la superficie de la placa que posteriormente se disipa, por eso se puede considerar a estos efectos el láser como una fuente de calor aumentando la temperatura en la superficie (ver Figura 32).

Figura 32: Interacción láser - materia

^{viii} Láser proviene del acrónimo inglés LASER: Light Amplification by Stimulated Emision of Radiation.

A continuación se detalla brevemente qué es un generador láser, qué características principales tiene y qué tipos de láseres hay.

Se define un generador láser como aquel dispositivo capaz de transformar energía eléctrica, óptica o química en radiación electromagnética coherente, monocromática y direccional gracias al fenómeno de emisión estimulada. Las tres partes principales de un dispositivo laser son: Medio activo, sistema de bombeo y resonador óptico.

- El medio activo es el conjunto de átomos o moléculas que pueden excitarse hasta producir una inversión de la población en sus niveles energéticos, pudiendo ser sólido, líquido, gas o plasma. De este medio activo dependen las posibles longitudes de onda que se pueden emitir.
- El sistema de bombeo es la fuente de energía que conduce a los átomos del medio activo desde estados de baja energía a estados excitados, produciendo la inversión de la población. Los mecanismos de excitación pueden ser por bombeo óptico, descarga eléctrica, colisiones con átomos, reacción química o por corriente eléctrica.
- Un resonador óptico consiste en un par de espejos enfrentados, situados a una distancia tal que la interferencia resultante genera una onda estacionaria, en cuyo centro se sitúa el medio activo.

De forma intuitiva se aprecia en la siguiente figura el fenómeno de inversión de población comentado anteriormente, a través de niveles de energía.

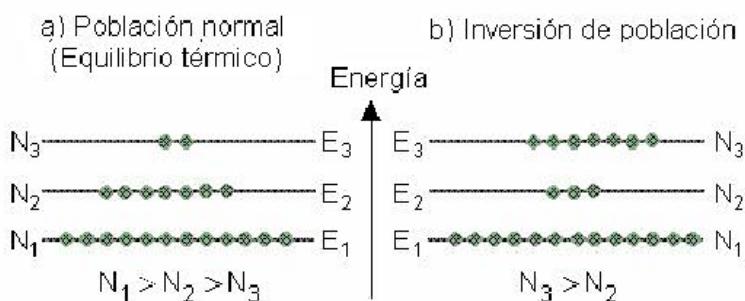


Figura 33: Esquema fenómeno inversión de población.

Sin reparar mucho más en los fenómenos físicos ampliamente descritos en la literatura se pasa a la clasificación de los generadores láser. Los láseres pueden clasificarse por longitud de onda, mecanismo de bombeo del medio activo, características de la radiación emitida, etc. Pero la más extendida es la que los clasifica por el propio medio activo. Se adjuntan algunos ejemplos de los mismos.

- De estado sólido: Rubí, Nd:YAG, erbio.
- De estado líquido: colorante: dye lasers
- De estado gas: He-Ne, CO₂, excímeros, Ar⁺.

En la realización de este proyecto se ha empleado un láser de CO₂, como el que se describe en el siguiente apartado, junto con el resto del equipo necesario para el procesado plano.

D.2 Descripción del equipo

Como se detalla en la memoria se va a realizar un procesado plano de placas cerámicas. Para ello la muestra va llevar una velocidad horizontal controlada mientras el haz láser incide verticalmente sobre la misma.

El equipo empleado es el *Marcatex Flexi 250* que se muestra en conjunto en la Figura 34 junto con su hoja de especificaciones.

MARCATEX FLEXI 250	ESPECIFICACIONES TÉCNICAS
<i>Sistema Laser 200 W</i>	
	Tecnología fuente láser: CO ₂ , Laser Slab bombeado por Radio Frecuencia
	Potencia Nominal: 200w
	Potencia Máxima: 240w
	Potencia de pico: 480w
	Frecuencia de pulso: hasta 10KHz
	Longitud de onda: 10,4μ - 11,2μ
	Consumo Eléctrico: 5Kw, 230 +/- 10%, 50/60Hzs, monofase
	Unidad Refrigeradora: refrigerado por agua, 5000w
	Temperatura operativa: +5°C to +40°C (+41°F to +104°F)
	Humedad: 10 a 85% humedad relativa (sin condensación)

Figura 34: *Marcatex Flexi 250* y especificaciones técnicas del equipo.

Para el desplazamiento controlado se dispuso de una mesa controlada por un servomecanismo, y situado encima de la mesa, un horno de resistencias para precalentar las muestras antes del tratamiento con láser. Figura 35.



Figura 35: Mesa de desplazamiento controlado con horno de resistencias (izquierda). Control desplazamiento de la mesa (derecha)

El tubo que aparece en la Figura 35 (izquierda) está conectado a un aspirador para recoger vapores o posibles fragmentos que aparezcan durante el proceso. Ésta mesa está situada en el

interior de un compartimento protegido del resto de la sala como se puede ver en la siguiente imagen (Figura 36, izquierda) junto al control del láser. A la derecha se observa el equipo de refrigeración, necesario para que el equipo no se sobrecaliente.



Figura 36: Disposición del equipo (izquierda). Refrigerador (derecha)

El láser tiene acoplado un control (Figura 34, izquierda, abajo) con el software *Easy Mark 2009 Supervisor* instalado. Con él se dibuja el frente de barrido que necesitamos y se controla la zona de incidencia del láser gracias a un puntero.

La interfaz del programa presenta una zona de dibujo, así como controles básicos de la emisión láser como frecuencia, potencia, velocidad de marcado, etc. En la siguiente imagen del manual se aprecia la configuración del programa.

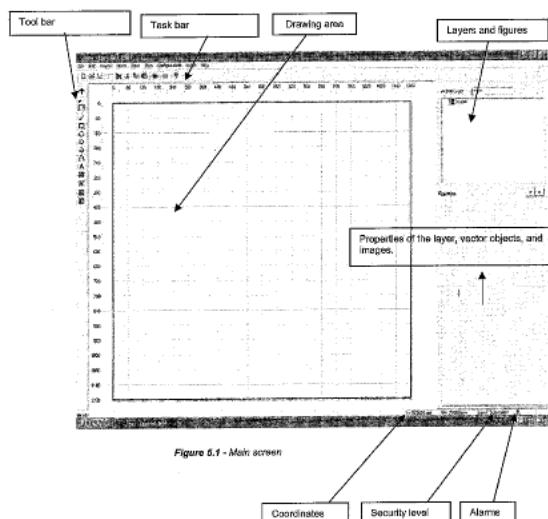


Figura 37: Interfaz *Easy Mark 2009 Supervisor*.

ANEXO E: TÉCNICAS EXPERIMENTALES

E.1 Prensado uniaxial

Para la fabricación de las placas de YSZ que actuarán como electrolito de la celda de combustible, se introdujo TZ-8YS con PVA en un troquel como el de la Figura 38. Con el objetivo de compactar al máximo el polvo y crear muestras en verde, se colocó el troquel dentro de una prensa isostática como la de la Figura 39, aplicándole una presión de 5 toneladas por cm^2 .



Figura 38: Troquel para placas planas (arriba)



Figura 39: Presa isostática (derecha)

Es importante retirar el émbolo que ejerce presión sobre el troquel (pieza de arriba a la izquierda en la Figura 38) cuidadosamente y desmoldear despacio debido a la fragilidad de las muestras. Las placas han adquirido cierta resistencia gracias al prensado pero hasta después del sinterizado no serán fácilmente manipulables.

E.2 Sinterizado

Durante el trabajo de laboratorio se han llevado a cabo, en varias ocasiones, procesos de sinterizado. Es un tratamiento térmico mediante el cual las partículas que forman el polvo utilizado coalescen formando enlaces fuertes entre ellas. Mediante este proceso se transforma el polvo prensado, o cerámica en verde en una pieza cerámica. El procedimiento consiste en calentar la muestra hasta temperaturas elevadas, pero por debajo de la temperatura de fusión del material (generalmente en torno a 2/3 de esta temperatura). En la fabricación de placas de electrolito, posteriormente en la formación de recubrimientos anódicos cerámicos y en la preparación de las muestras para EIS, con la pintura de NiO, se han realizado procesos de sinterizado.

En todos estos casos se han establecido ciclos térmicos en el interior de los hornos mediante controladores para que el proceso sea lo menos agresivo para las muestras. Los ciclos han consistido en rampas de subida de la temperatura, mantener la temperatura final durante un periodo de tiempo (*dwell*), y por último una rampa de bajada.

A continuación se detallan los sinterizados realizados, así como los hornos empleados. En todos los casos, las muestras se han introducido en el horno dentro de barquillas de alúmina para que la temperatura alrededor de la muestra sea más homogénea y a su vez evitar la contaminación de las muestras por sustancias que pudiera haber en las pareces del horno, o viceversa.

- Sinterizado de placas de YSZ: Este proceso, adquiere gran relevancia ya que es preciso un buen acabado en el electrolito para evitar futuros daños en la muestra. Se realizó en un horno C.H.E.S.A. como el de la Figura 40, y se estableció el siguiente ciclo: Subida de 5 °C/minuto hasta 1400 °C, mantener esa temperatura durante 2 horas y bajada de la misma pendiente que la subida. Las placas en verde de YSZ se colocaron sobre TZ-8Y dentro de la barquilla para evitar interacciones entre las muestras y la barquilla.
- Sinterizado del cermet anódico: Se realizó en el mismo horno pero estableciendo un ciclo más lento: Subida de 2 °C/minuto hasta 1350 °C, mantener dicha temperatura durante 2 horas y bajada de las mismas características que la subida. En este caso se requieren variaciones térmicas lentas y buena protección de las muestras para un mejor acabado final, evitando problemas de delaminación del recubrimiento. Estudios previos revelan que un exceso de temperatura y/o tiempo de sinterización inducen una disminución de la resistencia mecánica del cermet [28], por lo que se requiere precisión y experiencia en el sinterizado de recubrimientos de este tipo.
- Sinterizado pintura de NiO: Dentro de la preparación de las muestras para las medidas eléctricas es necesario cubrir las superficies anódicas con pintura de óxido de níquel para que, una vez reducido a níquel metálico, mejore el contacto con la celda de medición. Previa a la reducción se precisa la sinterización de dicha pintura, eliminando el disolvente de la disolución y aglomerando las partículas de NiO. Se realizó en un horno HOBERSAL, Figura 41, con el siguiente ciclo: Rampa de subida de 2 °C/minuto hasta 1100 °C, temperatura que se mantendrá 2 horas y posteriormente una rampa de bajada de 4 °C/minuto.



Figura 40: Horno C.H.E.S.A



Figura 41: Horno HOBERSAL

E.3 Dip coating

La técnica del *dip coating* es la empleada para recubrir las placas de electrolito por la suspensión de NiO-YSZ. Para ello, se ha utilizado un servo electromecánico (ver Figura 42) que, con ayuda de un motor con regulador de velocidad, hace descender y ascender las placas en la vertical permitiendo que estas se introduzcan y se extraigan de la pasta respectivamente.



Figura 40: Servo *dip coating*

Se requiere un control de la viscosidad, carga de sólidos y velocidad de inmersión de la muestra en la pasta para garantizar un espesor del recubrimiento correcto. Para evitar aglomeraciones y decantaciones en la suspensión es necesaria una agitación vigorosa antes de cada inmersión, pudiendo hacer uso si fuera necesario de sonda de ultrasonidos.

En las muestras realizadas en el proyecto se han realizado series de 4 inmersiones por muestras con un intervalo de tiempo de 5 minutos entre cada una de ellas. Posteriormente se dejan secar al aire en el interior de una campana protectora, antes de sinterizar los recubrimientos. A continuación se muestra la Figura 43 que resume el proceso.

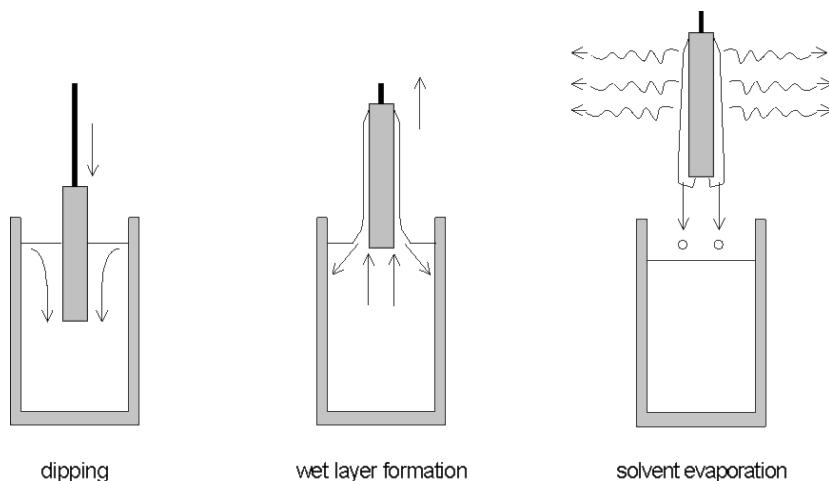


Figura 41: Técnica de *dip coating*.

E.4 Microscopía electrónica.

Durante el proyecto se ha hecho uso del servicio de microscopía electrónica de la Universidad de Zaragoza. En este anexo se hace una breve introducción al funcionamiento de estos microscopios y se presenta el equipo utilizado en la inspección de las muestras con sus características.

La óptica de un microscopio electrónico es similar a la de un microscopio óptico, pero se diferencia en que usa un haz de electrones en vez de un haz de luz visible y lentes magnéticas para focalizar el haz de electrones. El sistema de vacío es una parte relevante del microscopio electrónico, ya que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, con lo que tiene que existir un buen vacío (del orden de 10^{-5} Pa) en el interior del microscopio. Por último, un sistema registra la imagen que producen los electrones.

La principal ventaja de las técnicas de microscopía electrónica en comparación con la microscopía óptica es la resolución. Esto es debido a que la longitud de onda asociada a los electrones que se utilizan en los microscopios electrónicos es mucho más pequeña (alrededor de 0.5 Å), mientras que la longitud de onda de la luz visible más corta está en torno a 4000 Å. Mediante microscopía óptica podemos llegar a una resolución máxima próxima a 0.2 µm, mientras que con la microscopía electrónica de barrido se llega alrededor de 1 nm y con la microscopía electrónica de transmisión la resolución está cercana a 0.2 nm. Además, las técnicas de microscopía electrónica permiten realizar análisis elementales en regiones micrométricas de la muestra, utilizando detectores de rayos X característicos acoplados al microscopio (EDX). Se presenta a continuación (Figura 44) un esquema del haz de electrones y sus efectos en la muestra.

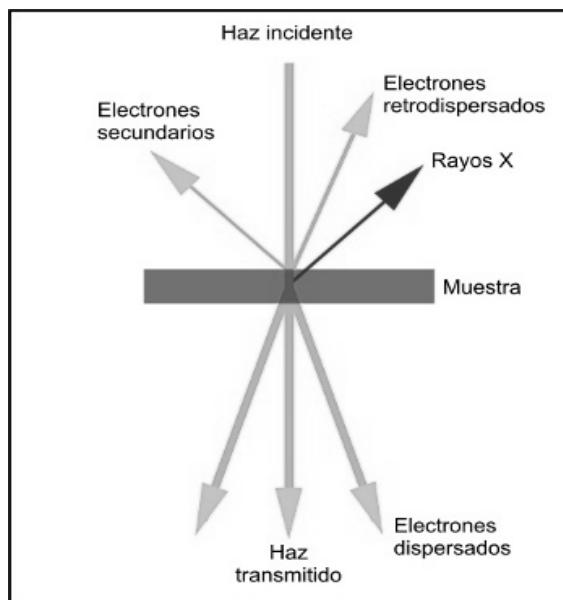


Figura 44: Esquema interacción haz de electrones - muestra

E.4.1 Preparación de muestras para el SEM

Para la caracterización de los recubrimientos realizados se ha utilizado el microscopio electrónico de barrido (SEM), y para poder analizar las muestras fabricadas era necesario seguir un proceso de preparación de las mismas.

En primer lugar se han de cortar las muestras objeto del proyecto. El procedimiento habitual es pegar las muestras a unos portamuestras, bien de vidrio o bien fragmentos de ladrillo, y a continuación ir a la cortadora. Se utilizó pegamento de contacto para que se adhirieran con seguridad, y este fue retirado al acabar con acetona caliente. La cortadora de precisión utiliza un disco de diamante y mediante un control de la velocidad de giro y agua como refrigerante de la zona de corte, permite operar con muestras especialmente frágiles como las cerámicas.



Figura 45: Preparación muestras SEM, antes de embutir en resina

Al acabar el corte de los pequeños fragmentos a inspeccionar, éstos han de introducirse en una matriz de resina epoxi conductora especial. Se colocan con unas pequeñas pinzas en el molde de silicona (Figura 45). La resina está separada en dos componentes para su conservación y evitar de esta forma su degradación con el tiempo. En un primer lugar la resina propiamente dicha de la cual se ha de mezclar 100 partes con otras 39 partes del segundo componente que es el endurecedor. Tras una leve agitación para homogeneizar y eliminar parte de las burbujas, se vierte en el molde dejando polimerizar durante 12 horas antes del desmoldeo.

Una vez seca la resina, se ha de pulir la superficie que se va a inspeccionar. El proceso de pulido es progresivo. Mediante el uso de una pulidora, se trata de usar lijas de SiC de grano cada vez más fino para dejar las muestras el descubierto, eliminar la resina sobrante y poco a poco ir corrigiendo el rayado de la superficie. A continuación se sigue el pulido con paños; se aplican unas suspensiones de diamante en base aceite sobre dichos paños que terminan de pulir la muestra. Empezando por un tamaño de grano de 3 µm, luego pasando a 1 µm y terminando por 0.25 µm. Es importante limpiar la pieza de resina entre cada paso del pulido para eliminar posibles partículas de que en sucesivos lijados pueden atacar de forma excesiva nuestra muestra.

Una vez pulida la superficie el último paso es asegurar la conductividad eléctrica del portamuestras, evitando que las muestras a examinar en el SEM se carguen. Generalmente, existen dos formas de realizar este procedimiento: la primera es mediante la técnica de *spattering* que consiste en depositar una fina película de un metal conductor sobre la muestra. Se suele utilizar para este efecto oro o plata. En el desarrollo de este proyecto se ha utilizado otra opción, que es el uso de cintas adhesivas de doble cara de carbono para unir la muestra al soporte que fijará el bloque de resina en la cámara del microscopio. Posteriormente es conveniente pintar “caminos” conductores desde la cinta de carbono hasta las muestras con pintura de grafito. Utilizamos esta técnica sin recubrir para poder conseguir mejores contrastes entre las fases al poder operar el microscopio a bajos kilovoltajes.

En el caso de que se quiera realizar un análisis elemental de la muestra, se ha de colocar sobre la superficie del portamuestras un patrón de cobalto metálico. Este metal se utiliza para calibrar el medidor de rayos X que incorpora el microscopio ya que ante la excitación del haz de electrones emite una energía constante.

E.4.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)

En esta técnica, la muestra se coloca en una cámara de vacío, y sobre ella incide un haz concentrado de electrones que barre toda la muestra. Al incidir sobre la muestra, los electrones emiten una señal que es recogida por el detector para formar la imagen. Cuanto mayor sea el número de electrones registrados por el dispositivo, mayor será el brillo del píxel correspondiente en la imagen SEM. El SEM explora la superficie de la imagen punto por punto, al contrario que el microscopio electrónico de transmisión (TEM) y el microscopio óptico, que iluminan simultáneamente toda la zona de la muestra que se quiere observar. Se presenta el siguiente esquema, Figura 46, de la arquitectura típica de un SEM.

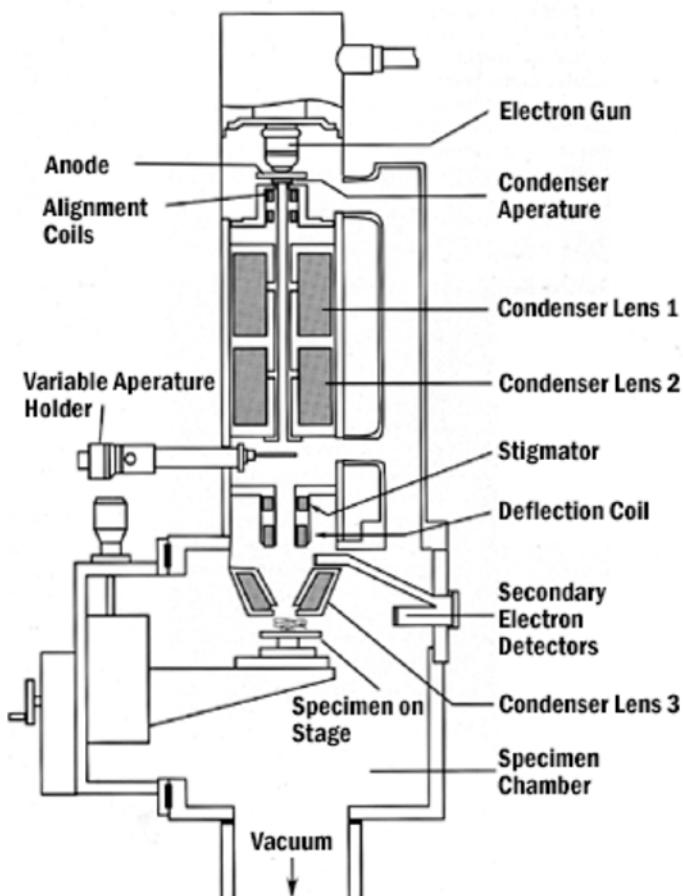


Figura 42: Croquis de las componentes de un SEM

El tipo de detector utilizado en el SEM condiciona el tipo de imagen obtenida. Para las observaciones sobre muestras pulidas se emplean imágenes construidas con electrones retrodispersados. Todos los estudios se han realizado en un SEM de emisión de campo (*FESEM*) *Carl Zeiss MERLIN™*. A continuación se presentan las características técnicas y el equipo:

- Cañón de emisión de electrones por emisión de campo de punta caliente.
- Permite observaciones de hasta **0.8 nm de resolución espacial**.
- Voltajes de aceleración entre **0.02 y 30 kV**.
- Detectores de electrones secundarios y retrodispersados en la cámara y en la columna (in-lens).
- Detector EDS para Análisis de la Energía de los Rayos X dispersados **INCA 350 de Oxford Instruments con resolución en energía de 127 eV a 5.9 KeV**.
- Detector EBSD (Electron Back Scatter Diffraction) para el registro y análisis de diagramas de Difracción de electrones retrodispersados y mapas de orientación cristalográfica.
- Detector STEM.
- Sistema de compensación de carga por inyección de nitrógeno. Este sistema permite la observación de muestras aislantes sin recubrir utilizando detectores de electrones de alto vacío.
- Sistema de limpieza por plasma (“plasma cleaner”) y por inyección de oxígeno.

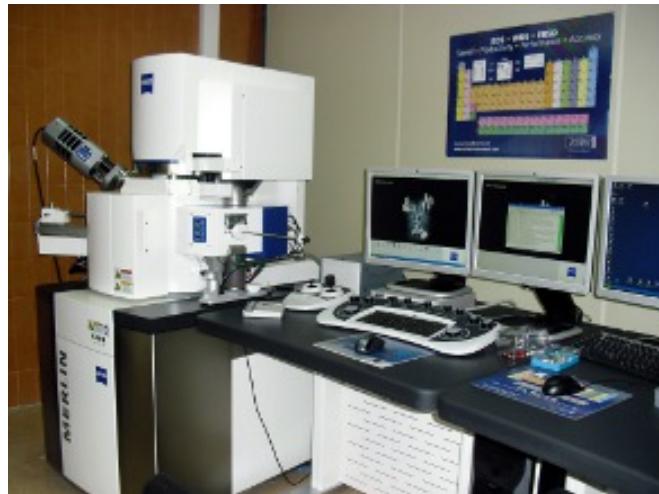


Figura 43: Equipo (*FESEM*) *Carl Zeiss MERLIN™*.

E.4.3 Micrografías muestras procesadas

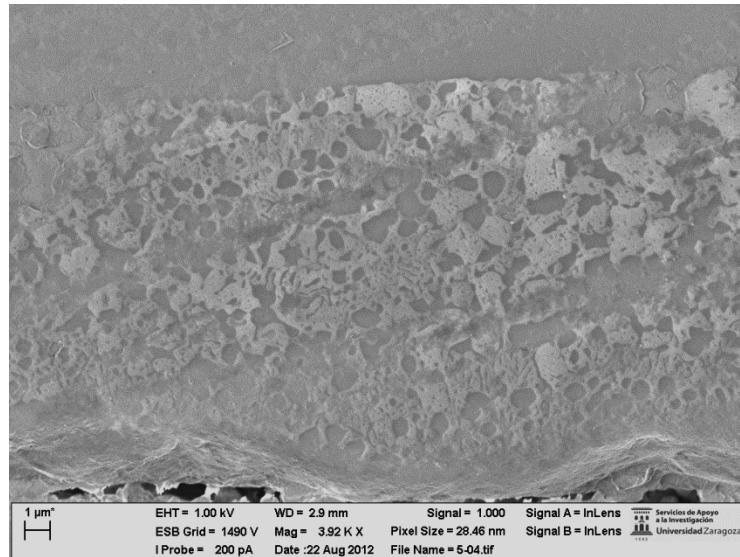


Figura 48: Muestra procesada al 15% de potencia a 2 mm/s. Fase más clara NiO. Fase más oscura YSZ. Hay zonas que no hay llegado a fundir, y en las que sí lo ha hecho no ha formado eutéctico regular.

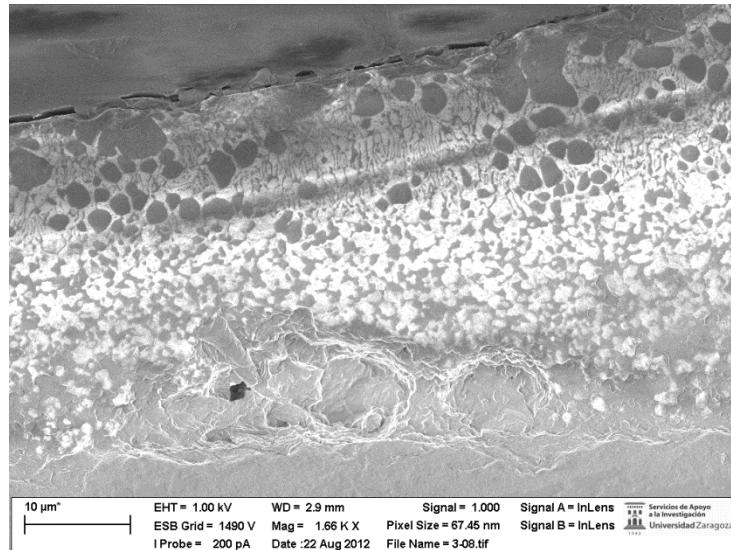


Figura 44: Muestra procesada al 18% de potencia a 2 mm/s. Fase más clara NiO. Fase más oscura YSZ. La zona de procesado no hay llegado hasta el electrolito. Ha fundido y generado eutéctico laminar en muy pocas micras de profundidad.

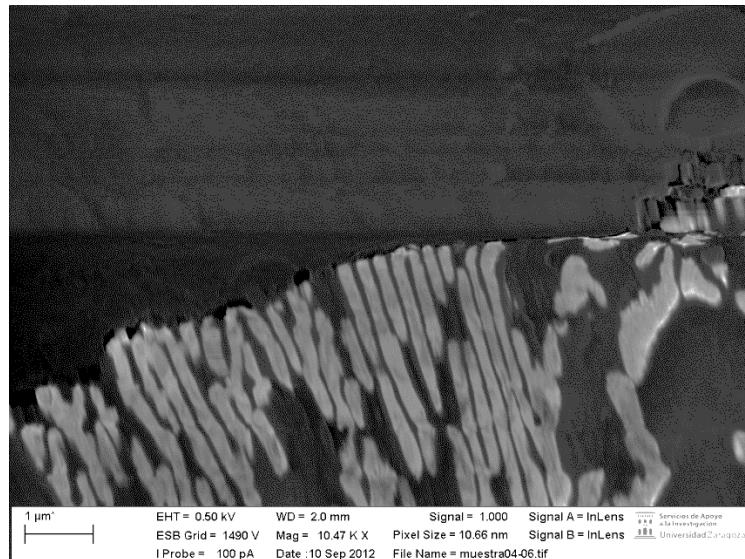


Figura 50: Muestra procesada con 20% de potencia a 2 mm/s y reducida. Fase más clara Ni. Fase más oscura YSZ.
Detalle del eutéctico reducido

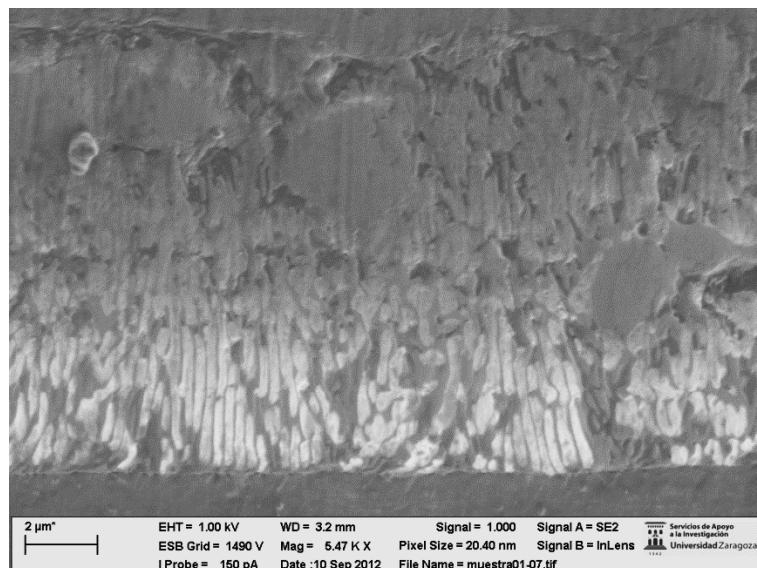
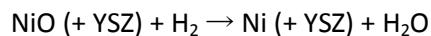


Figura 51: Muestra procesada con 15% de potencia a 1 mm/s y reducida. Fase más clara Ni. Fase más oscura YSZ.
Detalle del eutéctico reducido con sensor de electrones secundarios.

E.5 Reducción

Como parte del desarrollo del proyecto ha sido necesario aplicar una reducción al óxido de níquel para que el níquel metálico aportara la componente de conducción eléctrica al cermet empleado en el ánodo de la celda de combustible.



Esta reacción es ligeramente exotérmica y dependiendo de las condiciones de reducción presenta una energía de activación para el NiO que puede variar considerablemente, desde 17 hasta 133 kJ/mol [29].

Se han reducido muestras en dos etapas del proyecto: La primera como parte de la composición de las celdas a caracterizar, ya estuvieran procesadas o no, y una segunda dentro de los ensayos para caracterización eléctrica mediante EIS.

En el primer caso, se utilizó un horno tubular de mayores dimensiones que se aprecia en la Figura 52. Se redujeron al mismo tiempo todas las muestras que en última instancia debían ser inspeccionadas por microscopía electrónica para confirmar la reducción completa, la estabilidad de la fase metálica dentro del ánodo, así como la aparición de poros que ayudan a formar los TPB's.



Figura 52: Horno tubular de reducción

El otro proceso comentado fue al reducir la pintura de NiO aplicada a los ánodos de las celdas que se querían caracterizar mediante EIS. En este caso se realizó en un horno tubular preparado para elaborar medidas eléctricas en pilas completas, por lo que la reducción se produjo *in situ*, al mismo tiempo que celda estaba siendo alimentada de combustible, hidrógeno, para ser caracterizada. El equipo de la Figura 53 fue el empleado para este efecto.



Figura 53: Horno tubular para medidas eléctricas

E.6 Medidas eléctricas. EIS

Se ha utilizado la espectroscopía de impedancias para determinar la resistencia de polarización que aportan los ánodos a las celdas construidas. El objetivo era comparar los valores arrojados por éste ensayo de muestras eutécticas y cerámicas.

La técnica consiste en aplicar un potencial eléctrico de frecuencia f sobre el material y estudiar la intensidad resultante en módulo y argumento. Una vez aplicada la perturbación en corriente alterna, $V_0 e^{j\omega t}$, la impedancia viene dada por:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = \frac{V_0 e^{j\omega t}}{I_0 e^{j(\omega t + \varphi)}} = \frac{V_0}{I_0} (\cos \varphi - j \sin \varphi)$$

Siendo en esta expresión ω la frecuencia angular ($2\pi f$), j la unidad imaginaria y φ el desfase. Para exponer los resultados que ofrece esta medida es costumbre representar la variación con la frecuencia enfrentando la parte real con la parte imaginaria (en negativo) generando así el diagrama de Nyquist.

Una forma de interpretar los resultados obtenidos es establecer una correspondencia entre el modelo físico y un circuito eléctrico, ya que en presencia de un campo eléctrico todo material tiene una contribución en fase con el campo eléctrico (conductividad) y otra en cuadratura (corriente de polarización), cuyo equivalente será un circuito R//C. Esta técnica queda fuera del alcance el proyecto.

Para estas medidas de ha utilizado una celda de medición como la de la Figura 54 (izquierda) en la que se puede ver varias conexiones BNC, que minimizan el ruido en la medida, para conectarlas al potenciómetro-galvanostato de la Figura 54 (derecha), acoplado a un analizador de frecuencias.



Figura 545: Equipo empleado en EIS. Celda de medición (izquierda). Potenciómetro VSP (derecha)

La celda de medición se coloca horizontalmente sobre un pedestal metálico para introducir la muestra en el horno tubular de la Figura 53. La muestra a analizar va colocada en la parte superior de la celda entre la pieza cerámica blanca sujetada por muelles y el contacto que va por el interior, de esta forma se asegura un buen contacto dentro del horno. Para mejorar el flujo

de combustible se colocó el tubo de alúmina que rodea los contactos, utilizando la entrada de gas (en este caso H₂) de abajo a la derecha para introducirlo por el interior, junto a los contactos.

Una vez el horno ha alcanzado la temperatura de medición, y las muestras están completamente reducidas, se revisa el sistema: Hay que asegurarse cada cierto tiempo de que no existe contacto entre las dos capas de ánodo mediante un *tester*. También, mediante un termopar en el interior del horno se controla la temperatura, ya que se sabe que el gradiente térmico en los hornos tubulares es difícil de controlar. Es preciso revisar el flujo de combustible mediante los borboteadores así como intentar que haya la suficiente estanqueidad dentro del tubo de cuarzo.

Las celdas estudiadas trabajan a altas temperaturas, por el propio diseño de lo que será la pila y el mecanismo de transferencia de iones O²⁻ a través del electrolito. Por este motivo es importante controlar la temperatura a la cual se hacen las mediciones y variarla para determinar la influencia de la misma. El objetivo es comparar los resultados entre la muestra eutéctica y la muestra cerámica, por lo que para paliar el desfase térmico entre el controlador del horno y el termopar se establecen distintos niveles de medida con condiciones similares (Tabla 2 de la memoria).

Como se ha comentado previamente, utilizando un programa de procesado de imágenes llamado *OptikaView* conectado al microscopio óptico se ha podido estimar de forma precisa la superficie de las placas para la normalización de los resultados, teniendo la muestra eutéctica un área de 0.127 cm² y la cerámica 0.597 cm².

Resultados del ensayo

A continuación se exponen las comparativas de impedancias medidas en las muestras cerámica y eutéctica a distintos niveles de temperatura (ver Tabla 2). Los resultados están ya normalizados respecto de la superficie de un solo ánodo de la celda simétrica estudiada.

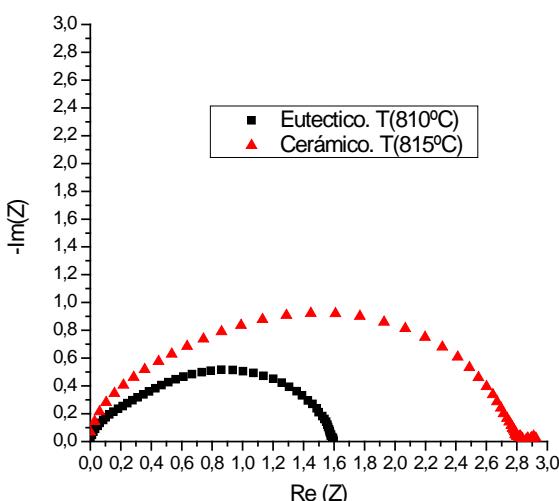


Figura 55: Impedancias. Nivel 1

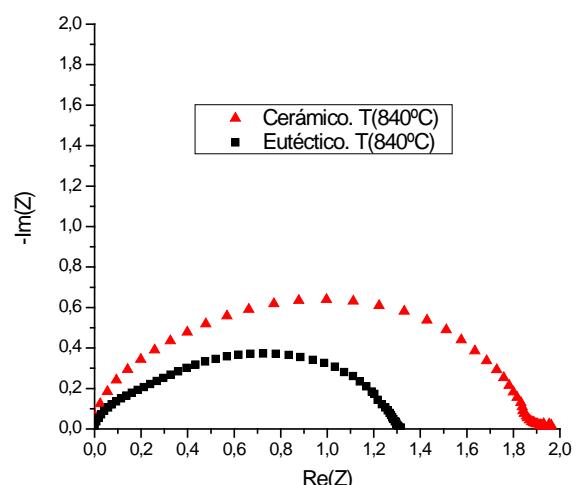


Figura 56: Impedancias. Nivel 2

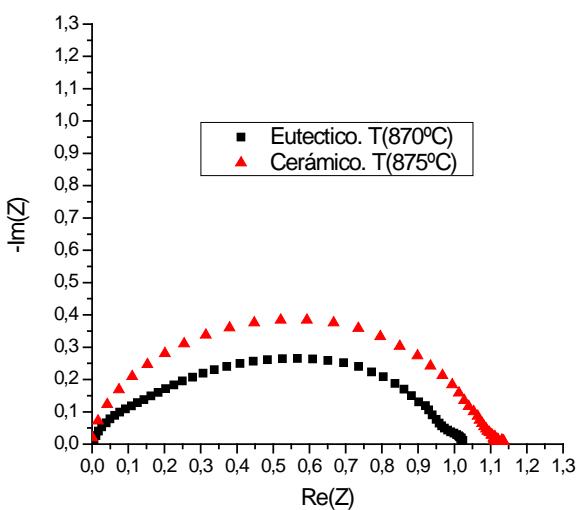


Figura 57: Impedancias. Nivel 3

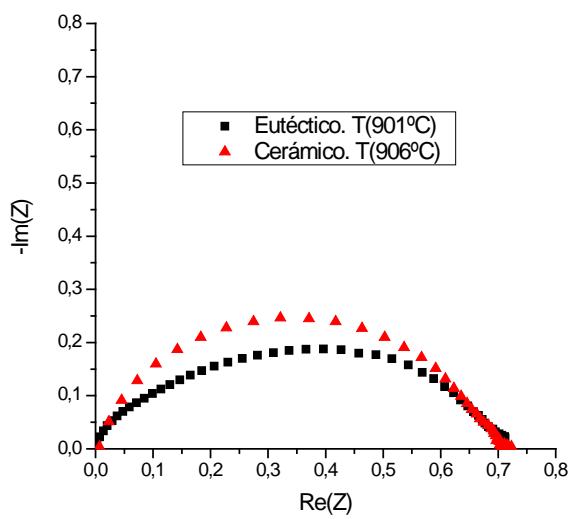


Figura 58: Impedancias. Nivel 4

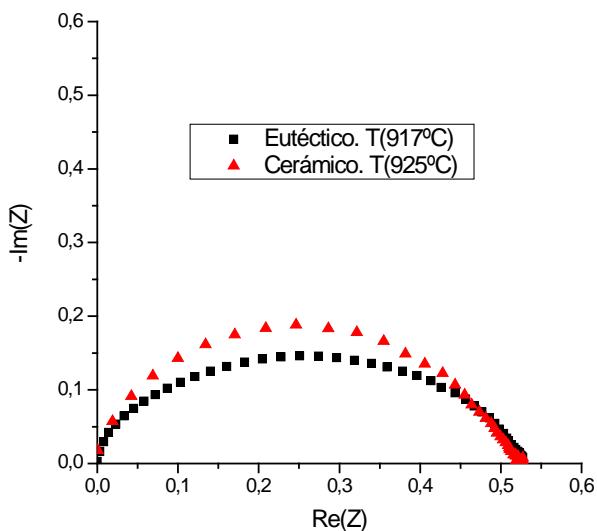


Figura 59: Impedancias. Nivel 5

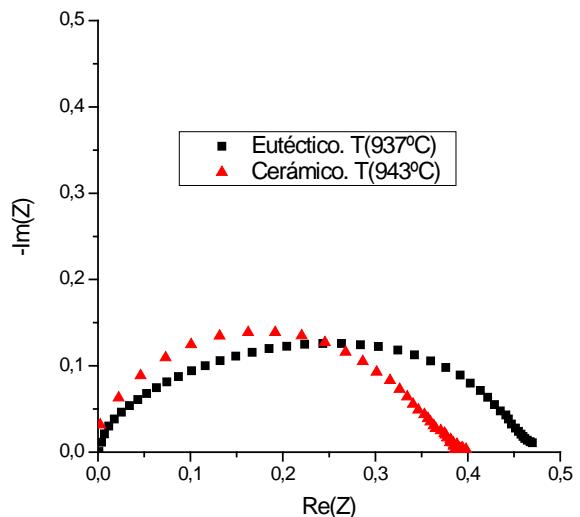


Figura 60: Impedancias. Nivel 6

ANEXO F: GLOSARIO DE ABREVIATURAS

ProCACEF: Procesado y Caracterización de Cerámicas Estructurales y Funcionales

ICMA: Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón

CSIC: Consejo Superior de Investigaciones Científicas

SOFC: Pilas de combustible de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell*)

YSZ: Circona estabilizada con itria (*Yttria Stabilized Zirconia*)

CET: Coeficiente de Expansión Térmica

LSM: Manganita dopada con lantano y estroncio (*Lanthanum Strontium Manganite*)

GDC: Ceria dopada con gadolinia (*Gadolinia Doped Ceria*)

TPB: Puntos triples metal – circona – poro (*Triple Phase Boundary*)

FIB: Haz de iones focalizado (*Focused Ion Beam*)

DSE: Eutécticos solidificados direccionalmente (*Directionally Solidified Eutectic*)

PVA: Alcohol polivinilo (*PolyVinyl Alcohol*)

PVB: Butiral polivinilo (*PolyVinyl Butyral*)

SEM: Microscopía electrónica de barrido (*Scanning Electron Microscopy*)

EDX: *Energy-Dispersive X-ray spectroscopy*

EIS: Espectroscopía de impedancias (*Electrochemical Impedance Spectroscopy*)

BNC: Conector rápido para radio-frecuencia normalmente usado en cables coaxiales (*Bayonet Neill-Concelman*)

ANEXO G: TABLA DE FIGURAS

Figura 1: Diagrama de una pila de combustible de óxido sólido	2
Figura 2: Diagrama de fases para los compuestos genéricos A-B.....	6
Figura 3: Esfuerzo frente a velocidad de cizalla	11
Figura 4: Detalle recubrimiento cerámico. 5% PVB	13
Figura 5: Detalle recubrimiento cerámico. 7.5% PVB	13
Figura 6: Relación de la potencia del láser con el trabajo de ciclo en función del pulso del haz....	
.....	16
Figura 7: Muestra tratada con un 15% de potencia y a 10 mm/s.....	18
Figura 8: Muestra procesada con un 10% de potencia y a 1 mm/s.....	18
Figura 9: Muestra procesada con el 15% de potencia a 1 mm/s.....	19
Figura 10: Muestra procesada con el 20% de potencia a 2 mm/s.....	20
Figura 11: Muestra procesada con el 15% de potencia a 1 mm/s.....	20
Figura 12: Muestra procesada con el 22% de potencia a 2 mm/s.....	21
Figura 13: Muestra procesada con un 15% de potencia a 1 mm/s.....	24
Figura 14: Muestras reducidas. Muestra eutéctica procesada con 20% de potencia a 2 mm/s (izquierda). Muestra cerámica sin procesar (derecha).	24
Figura 15: Muestra eutéctica reducida. Procesada con 15% de potencia a 1 mm/s.....	25
Figura 16: Impedancia compleja de la muestra eutéctica	29
Figura 17: Impedancias complejas de las muestras eutéctica y cerámica.....	30
Figura 18: Resistencia de polarización en función de la temperatura	31
Figura 19: Evolución de la cantidad de CO ₂ atmosférico (en ppm).....	39
Figura 20: SOFC con geometría planar.....	42
Figura 21: SOFC con geometría tubular.....	42
Figura 22: Diagrama de fases circona – itria	44
Figura 23: Esquema distribución red cristalina	45
Figura 24: Gráfica I-V. Mecanismos de pérdidas asociados al funcionamiento de una pila de combustible.....	46
Figura 25: Zetasizer Nano-ZS.....	47
Figura 26: Tamaño de partícula	48
Figura 27: Esquema del modelo de doble capa de Stern.....	51
Figura 28: Reómetro <i>Haake Rheostress Mars II, Thermo Scientific</i> con equipo de control de tempereratura.....	52
Figura 29: Gráfica viscosidad frente a velocidad de cizalladura	53
Figura 30: Esquema de las distribuciones periódicas ideales en los eutéticos regulares laminares (izquierda) y fibrosos (derecha).....	55

Figura 31: Tipos de zonas de acoplamiento en los sistemas eutécticos.....	56
Figura 32: Interacción láser - materia	59
Figura 33: Esquema fenómeno inversión de población.....	60
Figura 34: <i>Marcatex Flexi 250</i> y especificaciones técnicas del equipo.....	61
Figura 35: Mesa de desplazamiento controlado con horno de resistencias (izquierda).	61
Figura 36: Disposición del equipo (izquierda). Refrigerador (derecha)	62
Figura 37: Interfaz <i>Easy Mark 2009 Supervisor</i>	62
Figura 38: Troquel para placas planas (arriba).....	63
Figura 39: Prensa isostática (derecha)	63
Figura 40: Horno C.H.E.S.A	65
Figura 41: Horno HOBERSAL	65
Figura 42: Servo <i>dip coating</i>	66
Figura 43: Técnica de <i>dip coating</i>	66
Figura 44: Esquema interacción haz de electrones - muestra.....	67
Figura 45: Preparación muestras SEM, antes de embutar en resina.....	68
Figura 46: Croquis de las componentes de un SEM	69
Figura 47: Equipo (FESEM) Carl Zeiss MERLIN™.....	70
Figura 48: Muestra procesada al 15% de potencia a 2 mm/s.....	71
Figura 49: Muestra procesada al 18% de potencia a 2 mm/s.....	71
Figura 50: Muestra procesada con 20% de potencia a 2 mm/s y reducida.....	72
Figura 51: Muestra procesada con 15% de potencia a 1 mm/s y reducida.....	72
Figura 52: Horno tubular de reducción.....	73
Figura 53: Horno tubular para medidas eléctricas.....	73
Figura 54: Equipo empleado en EIS. Celda de medición (izquierda). Potenciómetro VSP (derecha)	74
Figura 55: Impedancias. Nivel 1	75
Figura 56: Impedancias. Nivel 2.....	75
Figura 57: Impedancias. Nivel 3	76
Figura 58: Impedancias. Nivel 4.....	76
Figura 59: Impedancias. Nivel 5	76
Figura 60: Impedancias. Nivel 6.....	76