

José Antonio Cebollero Abián

# Aplicación del mecanizado láser para la mejora del rendimiento de pilas de combustible de óxido sólido

Departamento  
Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón  
ICMA

Director/es  
Larrea Arbáizar, Ángel  
Laguna Bercero, Miguel Ángel

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>



Reconocimiento – NoComercial – SinObraDerivada (by-nc-nd): No se permite un uso comercial de la obra original ni la generación de obras derivadas.

© Universidad de Zaragoza  
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606

Tesis Doctoral

APLICACIÓN DEL MECANIZADO LÁSER PARA LA  
MEJORA DEL RENDIMIENTO DE PILAS DE  
COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

Autor

José Antonio Cebollero Abián

Director/es

LARREA ARBAIZAR, ÁNGEL  
LAGUNA BERCERO, MIGUEL ÁNGEL

**UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA**

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón ICMA

2018



**Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón**

**Tesis doctoral**

**APLICACIÓN DEL MECANIZADO LÁSER  
PARA LA MEJORA DEL RENDIMIENTO DE  
PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO**

Memoria presentada por:  
José Antonio Cebollero Abián

Directores:  
Ángel Larrea Arbáizar  
Miguel Ángel Laguna Bercero

Zaragoza, Septiembre 2018



---

## Lista de acrónimos

---

8YSZ	<i>8 mol% Yttria Stabilized Zirconia</i>	Óxido de circonio estabilizado con 8 mol% de óxido de itrio ( $(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$ )
AFC	<i>Alkaline Fuel Cell</i>	Pila de combustible alcalina
AN		Apertura numérica
APU	<i>Auxiliary Power Unit</i>	Unidad de potencia auxiliar
ASR	<i>Area Specific Resistance</i>	Resistencia específica por unidad de área
BIMEVOX	<i>Mixed oxide of Bismuth, Vanadium and a third metal</i>	Óxido de bismuto-metal-vanadio ( $\text{Bi}_x\text{Me}_y\text{VO}_z$ )
BSCF	<i>Barium Strontium Cobalt Ferrite</i>	Cobaltita-ferrita de bario y estroncio ( $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$ )
BSE	<i>BackScattered Electrons</i>	Electrones retrodispersados
CBED	<i>Convergent Beam Electron Diffraction</i>	Difracción de electrones por haz convergente
CCD	<i>Charge-Coupled Device</i>	Dispositivo de carga acoplada
CDC	<i>Calcium Doped Ceria</i>	Óxido de cerio dopado con óxido de calcio ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-\delta}$ )
CHP	<i>Combined Heat and Power</i>	Cogeneración de calor y electricidad
CMNUCC		Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático
CPE	<i>Constant Phase Element</i>	Elemento de fase constante
CR	<i>Controlled Rate</i>	Velocidad controlada
CSZ	<i>Calcium Stabilized Zirconia</i>	Óxido de circonio estabilizado con óxido de calcio ( $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{3-\delta}$ )
CW	<i>Continuous Wave</i>	Modo continuo (láser)
DMFC	<i>Direct Methanol Fuel Cell</i>	Pila de combustible de metanol directo
EBSD	<i>Electron Back Scatter Diffraction</i>	Difracción de electrones por retrodispersión
EDS -	<i>Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy</i>	Microanálisis por Rayos X
EDX		característicos
EIA	<i>U. S. Energy Information Administration</i>	Administración de Información sobre la Energía (Estados Unidos)
EIS	<i>Electrochemical Impedance Spectroscopy</i>	Espectroscopia de impedancia electroquímica

---

EVD	<i>Electrochemical Vapor Deposition</i>	Deposición electroquímica de vapor
FESEM	<i>Field Emission Scanning Electron Microscopy</i>	Microscopía electrónica de barrido de emisión de campo
FLW	<i>Finite Length Warburg</i>	Elemento Warburg de longitud finita
FWHM	<i>Full Width at Half Maximum</i>	Anchura a media altura (pulsos)
GDC	<i>Gadolinium Doped Ceria</i>	Óxido de cerio dopado con óxido de gadolinio ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ )
LAMOX	<i>Lanthanum Molybdenum Oxide</i>	Molibdato de lantano ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ )
LASER	<i>Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation</i>	Amplificador de luz por emisión estimulada de radiación
LBCO	<i>Lanthanum Barium Cobalt Oxide</i>	Cobaltita de lantano y bario ( $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ )
LCM	<i>Calcium substituted Lanthanum Manganite</i>	Manganita de lantano dopada con calcio ( $\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3$ )
LNO	<i>Lanthanum Nickelate</i>	Niquelato de lantano ( $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ )
LSC	<i>Strontium substituted Lanthanum Cobaltite</i>	Cobaltita de lantano dopada con estroncio ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ )
LSCF	<i>Cobalt substituted Lanthanum Strontium ferrite</i>	Cobaltita-ferrita de lantano y estroncio – ferrita de lantano y estroncio dopada con cobalto ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ )
LSF	<i>Strontium substituted Lanthanum Ferrite</i>	Ferrita de lantano y estroncio ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ )
LSGM	<i>Strontium and Magnesium doped Lanthanum Gallate</i>	Galato de lantano dopado con óxido de estroncio y magnesio ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_3$ )
LSGMC	<i>Cobalt, Strontium and Magnesium doped Lanthanum Gallate</i>	Galato de lantano dopado con óxido de estroncio, magnesio y cobalto ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{Co}_z\text{O}_3$ )
LSM	<i>Strontium substituted Lanthanum Manganite</i>	Manganita de lantano dopada con estroncio ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ )
LSTF	<i>Titanium substituted Lanthanum Strontium ferrite</i>	Titanio-ferrita de lantano y estroncio – ferrita de lantano y estroncio dopada con titanio ( $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ )
MCFC	<i>Molten Carbonate Fuel Cell</i>	Pila de combustible de carbonatos fundidos
MIEC	<i>Mixed Ionic Electronic Conductor</i>	Conductor mixto electrónico e iónico
mt-SOFC	<i>Microtubular SOFC</i>	SOFC microtubular
OCDE		Organización para la Cooperación y el



---

		Desarrollo Económicos
OCV	<i>Open Circuit Voltage</i>	Tensión a circuito abierto
ORR	<i>Oxygen Reduction Reaction</i>	Reacciones de reducción de oxígeno
PAA	<i>Polyacrylic Acid</i>	Ácido poli(acrílico)
PAFC	<i>Phosphoric Acid Fuel Cell</i>	Pila de combustible de ácido fosfórico
PEMFC	<i>Protonic Exchange Membrane Fuel Cell</i>	Pila de combustible de membrana de intercambio protónico
PNO	<i>Praseodymium Nickelate</i>	Niquelato de praseodimio ( $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ )
PVB	<i>Polyvinyl Butyral</i>	Butiral de polivinilo
SADP	<i>Selected Area Diffraction Pattern</i>	Difracción por selección de área
SDC	<i>Samaria Doped Ceria</i>	Óxido de cerio dopado con óxido de samario ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$ )
SE	<i>Secondary Electrons</i>	Electrones secundarios
SEM	<i>Scanning Electron Microscopy</i>	Microscopía electrónica de barrido
SOFC	<i>Solid Oxide Fuel Cell</i>	Pila de combustible de óxido sólido
SSZ	<i>Scandia Stabilized Zirconia</i>	Óxido de circonio estabilizado con óxido de escandio ( $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$ )
STEM	<i>Scanning Transmission Electron Microscopy</i>	Microscopía electrónica de transmisión por barrido
TEM	<i>Transmission Electron Microscopy</i>	Microscopía electrónica de transmisión
TPB	<i>Triple Phase Boundary</i>	Frontera de tres fases o puntos triples
WGS	<i>Water Gas Shift</i>	Desplazamiento con Vapor de Agua
YAG	<i>Yttrium Aluminium Garnet</i>	Granate de itrio aluminio ( $\text{Y}_3\text{Al}_5\text{O}_{12}$ )
YDC	<i>Yttria Doped Ceria</i>	Óxido de cerio dopado con óxido de itrio ( $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$ )
YSB	<i>Yttria Stabilized Bismuth oxide</i>	Óxido de bismuto estabilizado con óxido de itrio ( $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ )
YSZ	<i>Yttria Stabilized Zirconia</i>	Óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio ( $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ )



## ÍNDICE

1.	Introducción .....	5
1.1	Motivación.....	5
1.2	Tipos de pilas de combustible .....	9
1.3	Pilas de combustible de óxido sólido.....	10
1.3.1	Generalidades.....	10
1.3.2	Historia .....	13
1.3.3	Ventajas e inconvenientes de las pilas SOFC.....	18
1.3.4	Configuraciones de celdas SOFC .....	20
1.3.5	Aplicaciones de las pilas SOFC .....	24
1.4	Funcionamiento de las pilas SOFC .....	26
1.4.1	Fundamentos termodinámicos .....	27
1.4.2	Principio de operación de las pilas SOFC.....	29
1.4.3	Modo electrolizador .....	33
1.4.4	Rendimiento y pérdidas.....	34
1.5	Materiales para pilas SOFC .....	39
1.5.1	Electrolito .....	40
1.5.2	Electrodo de oxígeno .....	44
1.5.3	Electrodo de combustible .....	47
1.6	Objetivos .....	49
1.7	Referencias.....	52
2.	Metodología experimental .....	63
2.1	Mecanizado láser.....	63
2.1.1	Principio de funcionamiento y componentes de un láser .....	64
2.1.2	Tipos de láser.....	65
2.1.3	Interacción entre láser y materia .....	66
2.1.4	Ablación láser.....	68

2.1.5	Parámetros de funcionamiento .....	69
2.1.6	Parámetros ópticos.....	71
2.1.7	Equipo utilizado .....	73
2.2	Caracterización mecánica.....	76
2.2.1	Resistencia a fractura .....	76
2.2.2	Ensayos de flexión.....	77
2.2.3	Estadística de Weibull.....	79
2.3	Caracterización de suspensiones cerámicas.....	81
2.3.1	Tamaño de partícula .....	81
2.3.2	Potencial electrocinético .....	82
2.3.3	Reología de suspensiones .....	84
2.3.4	Ángulo de contacto .....	86
2.4	Preparación de celdas .....	87
2.4.1	Recubrimiento por inmersión .....	88
2.4.2	Sinterización.....	88
2.5	Caracterización microestructural.....	90
2.5.1	Microscopía óptica confocal.....	90
2.5.2	Microscopía electrónica de barrido .....	92
2.5.3	Microscopía electrónica de transmisión.....	96
2.5.4	Microanálisis por rayos X característicos.....	98
2.6	Caracterización electroquímica.....	99
2.6.1	Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	99
2.6.2	Curvas de polarización j-V .....	107
2.6.3	Montaje experimental.....	108
2.7	Referencias.....	112
3.	Preparación y caracterización de electrolitos adelgazados por mecanizado láser .....	117
3.1	Mecanizado láser de electrolitos sólidos.....	119

3.1.1	Determinación de las curvas de potencia y de ancho de pulso ....	120
3.1.2	Elección de los parámetros de operación.....	121
3.1.3	Perfiles de profundidad .....	127
3.2	Estado superficial.....	130
3.2.1	Análisis del recubrimiento .....	132
3.3	Determinación del tamaño de grano y tensiones residuales .....	135
3.4	Caracterización mecánica.....	137
3.5	Caracterización electroquímica de celdas simétricas .....	140
3.6	Conclusiones .....	142
3.7	Referencias.....	144
4.	Preparación de celdas SOFC con electrolitos adelgazados ...	147
4.1	Análisis de esfuerzos y fallos por pandeo.....	147
4.1.1	Bases de la deformación elástica en materiales .....	148
4.1.2	Esfuerzos producidos durante la sinterización de los electrodos ..	150
4.1.3	Esfuerzos producidos por la expansión térmica diferencial.....	152
4.1.4	Resistencia a pandeo .....	155
4.2	Preparación de membranas con geometría adaptada.....	158
4.3	Fabricación de celdas completas .....	160
4.3.1	Caracterización de polvos de partida .....	160
4.3.2	Acondicionamiento del polvo de NiO.....	161
4.3.3	Preparación de las suspensiones cerámicas .....	164
4.3.4	Deposición y sinterización de electrodos .....	166
4.4	Caracterización de las celdas.....	168
4.5	Conclusiones .....	174
4.6	Referencias.....	176
5.	Preparación y caracterización de interfases corrugadas electrodo-electrolito mediante mecanizado láser .....	179
5.1	Motivación y estado del arte.....	179

5.2	Estudios iniciales de rugosidad.....	182
5.3	Selección de parámetros para el mecanizado láser .....	184
5.4	Preparación de perfiles de rugosidad moderada.....	187
5.4.1	Estimación del aumento de superficie.....	189
5.4.2	Deposición de cátodos .....	191
5.4.3	Caracterización electroquímica .....	195
5.5	Preparación de perfiles de rugosidad profunda.....	201
5.5.1	Estimación de aumento de superficie.....	205
5.5.2	Deposición de cátodos .....	206
5.5.3	Optimización de las suspensiones cerámicas .....	208
5.5.4	Deposición de cátodos con suspensiones optimizadas.....	217
5.5.5	Caracterización electroquímica .....	220
5.6	Conclusiones .....	227
5.7	Referencias.....	229
6.	Conclusiones .....	235

# 1. Introducción

## 1.1 Motivación

Desde los inicios de su existencia, el ser humano ha empleado los recursos naturales para mejorar su nivel de vida. De entre todos los recursos disponibles, además de las materias primas, la energía siempre ha sido un bien apreciado. Las fuentes de las cuales se obtenía energía antiguamente eran principalmente la madera y el carbón vegetal. Tras la revolución industrial, en el siglo XVIII, comenzó a utilizarse el carbón mineral, y posteriormente en el siglo XIX el gas natural y el petróleo [1].

El aumento de la población mundial y la mejora de nuestra calidad de vida están ocasionando un crecimiento continuo de la demanda energética en el planeta. Según las previsiones de la Administración de Información sobre la Energía de Estados Unidos (EIA), la demanda mundial de energía en el año 2040 será un 28 % superior a la de 2015 [2]. Como puede observarse en la Figura 1.1, la mayor parte de este aumento provendrá de los países en vías de desarrollo, no pertenecientes a la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económicos).

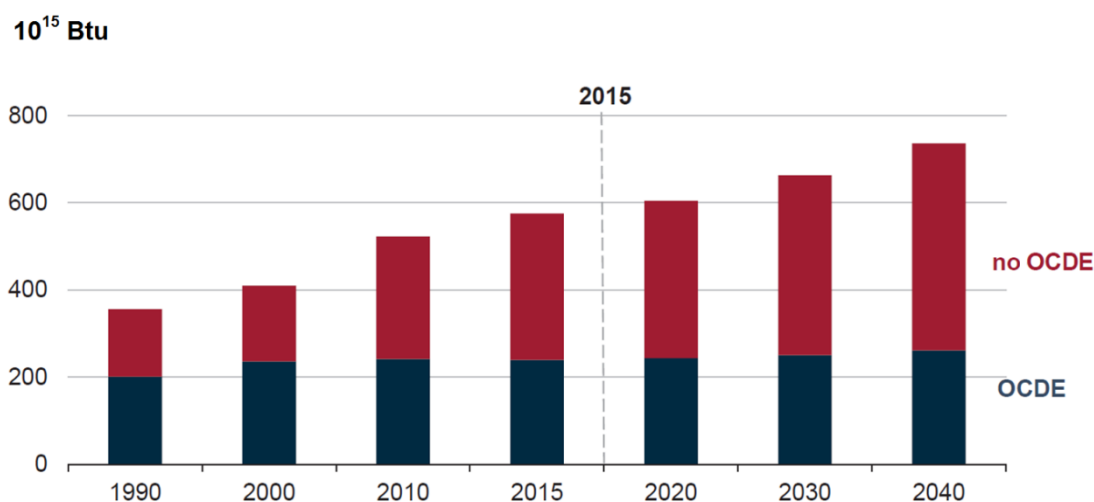


Figura 1.1 Estimación de la demanda de energía mundial, desglosada en países pertenecientes y no pertenecientes a la OCDE. Fuente: [2].

Como se muestra en la Figura 1.2, la mayor parte de la energía consumida en la actualidad proviene de combustibles fósiles, especialmente petróleo, carbón y gas natural [3]. El uso de estas fuentes de energía no renovables conlleva una serie de problemas medioambientales. Uno de ellos es la liberación de gases como el CO<sub>2</sub>, que se

acumulan en la capa inferior de la atmósfera provocando el denominado efecto invernadero. Este efecto está produciendo un incremento de la temperatura del planeta que puede provocar graves consecuencias, como la desertización de territorios, sequías, aumento del nivel del mar, catástrofes naturales, destrucción de ecosistemas, etc. [4,5]. Debido a las grandes cantidades de gases de efecto invernadero que se han emitido hasta ahora, el calentamiento global ya es irreversible aunque cesasen inmediatamente todas estas emisiones. Por esto, actualmente el objetivo no es impedir que se incremente la temperatura media del planeta, sino evitar que este aumento supere un umbral de no retorno [6].

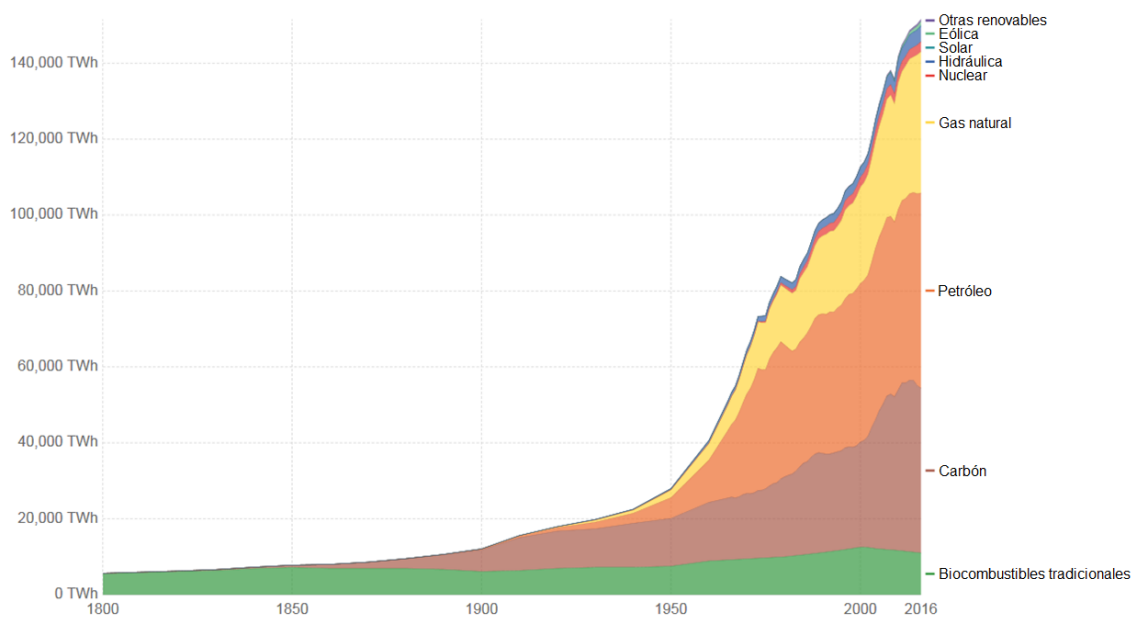


Figura 1.2 Evolución de la energía consumida a nivel mundial, desglosada según su origen. Fuente: [3].

Además, el progresivo agotamiento de las fuentes de energía no renovables, especialmente del petróleo, provocará un aumento de su precio de mercado [7]. Esto afectará especialmente a los países menos desarrollados y a los colectivos más vulnerables, que cada vez tendrán más difícil el acceso a la energía, afectando gravemente a su calidad de vida. Además el control y la explotación de determinados recursos naturales, especialmente los localizados en países no desarrollados, es causa habitual de conflictos con graves consecuencias para su población [8]. Algunas fuentes de energías alternativas al petróleo, como la energía de origen nuclear, no parecen ser la solución. Tras el desastre de Fukushima de 2011, la tendencia es a ir reduciendo progresivamente la dependencia de este tipo de centrales [9]. En Alemania se ha fijado el apagón nuclear en 2022, mientras que en España se ha acordado no instalar nuevas centrales y no extender la vida útil de las ya existentes.



¿Qué podemos hacer para mantener la habitabilidad del planeta? La transición hacia un modelo energético sostenible, en el que los combustibles fósiles pierdan protagonismo, es imprescindible si se quiere mitigar el calentamiento global y evitar catástrofes medioambientales. Por todo esto, han surgido numerosas políticas, tratados y acuerdos a nivel internacional para frenar el deterioro del medio ambiente. De la Convención Marco de las Naciones Unidas sobre el Cambio Climático (CMNUCC) han surgido iniciativas como el protocolo de Kioto, al que numerosos países se adscribieron en 1997, o el acuerdo de París de 2015. En este último se propuso reforzar la respuesta mundial a la amenaza del cambio climático, en el contexto del desarrollo sostenible y de los esfuerzos por erradicar la pobreza. Su principal objetivo es limitar el aumento de la temperatura del planeta a 1.5 °C con respecto a los niveles preindustriales [10]. El medio para lograrlo es básicamente reducir las emisiones, o no aumentarlas significativamente en el caso de los países en vías de desarrollo. La Estrategia Energética de la Unión Europea adoptó por su parte el compromiso 20-20-20, por el cual los países miembros se comprometieron a una reducción del 20 % de las emisiones de gases de efecto invernadero respecto de las de 1990, a un ahorro del 20 % en el consumo de energía respecto al de 1990 mejorando la eficiencia de los procesos, y a la obtención de un 20 % de la energía primaria consumida a partir de fuentes renovables [11].

Actualmente la generación eléctrica en España proviene especialmente de las centrales de ciclo combinado, centrales de carbón y centrales nucleares. Existe una parte proveniente de renovables, principalmente de centrales hidroeléctricas y parques eólicos, y en menor medida de la energía solar fotovoltaica y de biocombustibles. Por otro lado, la energía utilizada para el sector del transporte proviene casi en su totalidad de combustibles fósiles, especialmente gasóleo y gasolina. Por todo esto, actualmente el petróleo es la fuente primaria de casi la mitad de la energía consumida en nuestro país, mientras que las energías renovables en conjunto no alcanzan el 15 % [12]. Casi la totalidad de este petróleo es importado, lo cual además conlleva graves problemas de dependencia económica y política.

La energía más abundante que dispone el ser humano en la Tierra es la irradiación solar [13]. Actualmente es posible aprovecharla directamente, gracias al desarrollo de los sistemas de energía solar térmica y especialmente de energía solar fotovoltaica. El aumento de la eficiencia de los paneles así como el descenso de su coste han posibilitado que esta tecnología sea cada vez más competitiva. Otro tipo de energía

renovable que ya es económicamente rentable es la eólica, que aprovecha las corrientes de aire cuyo origen es igualmente la irradiación solar. Sin embargo, tanto la energía solar como la eólica presentan un importante problema, la variabilidad de la generación en función de la meteorología. Este inconveniente se ve acentuado por la no existencia de un sistema que permita almacenar energía de un modo fiable, barato y duradero [14,15].

Por todo esto, el desarrollo de las energías renovables, así como su aplicación al sector del transporte, está fuertemente condicionado a la disponibilidad de un sistema de acumulación de energía rentable y eficaz [16]. Actualmente el único modo conocido para almacenar directamente la energía eléctrica, sin transformaciones de ningún tipo, es muy costoso porque requiere bobinas superconductoras a temperaturas cercanas al cero absoluto [17]. Por esto, las posibles alternativas requieren el uso de un vector energético (*energy carrier* en inglés). Esta técnica consiste en utilizar energía, en este caso eléctrica, para transferirla a otro medio en forma de energía potencial, cinética, interna, etc. [18]. De este modo, la energía almacenada puede ser recuperada posteriormente de forma controlada, convirtiéndola de nuevo a electricidad. Las baterías electroquímicas, los volantes de inercia, el bombeo de agua en pantanos o el almacenamiento de aire presurizado en depósitos son ejemplos de este tipo de sistemas. Desafortunadamente, todos ellos presentan limitaciones o inconvenientes de algún tipo: pérdidas generadas en la transformación de energía, pérdidas en la propia energía almacenada, etc.

De entre todos estos sistemas, cada vez está cobrando mayor relevancia el uso del hidrógeno como vector energético [19]. El  $H_2$  es un gas inflamable, cuya combustión es espontánea y exotérmica. Es un combustible limpio, dado que su combinación con el oxígeno atmosférico solo produce agua. Lamentablemente en nuestro planeta no se encuentra habitualmente en estado puro, por lo que suele obtenerse mediante el reformado de hidrocarburos o bien a partir de la electrolisis del agua. El hidrógeno gaseoso puede ser almacenado y transportado, permitiendo recuperar posteriormente parte de la energía que se ha invertido en producirlo. Puede utilizarse para compensar la variabilidad en la generación de energía mediante fuentes renovables, como la eólica o la solar fotovoltaica, dado que su producción proporciona una salida a la energía sobrante cuando la generación supera la demanda y puede emplearse cuando la demanda supera la generación. Del mismo modo, el hidrógeno puede introducirse en el

depósito de un vehículo, facilitando que el sector del transporte pueda utilizar energía de origen renovable.

La recuperación de la energía del hidrógeno podría realizarse mediante su propia combustión, utilizando una máquina térmica convencional. Sin embargo, existe un dispositivo electroquímico que permite la transformación directa del hidrógeno en electricidad de un modo más eficiente, sin partes mecánicas ni componentes móviles. Se denomina pila de combustible, y constituye el tema central de esta tesis.

## 1.2 Tipos de pilas de combustible

A lo largo de la historia se han diseñado diferentes tipos de pila de combustible. En la Tabla 1.1 y la Tabla 1.2 se resumen las características más relevantes de las principales tecnologías: pilas de membrana de intercambio protónico (PEMFC, *Protonic Exchange Membrane Fuel Cell*), pilas de metanol directo (DMFC, *Direct Metanol Fuel Cell*), pilas de combustible alcalinas (AFC, *Alkaline Fuel Cell*), pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC, *Phosphoric Acid Fuel Cell*), pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC, *Molten Carbonate Fuel Cell*) y pilas de combustible de óxido sólido (SOFC, *Solid Oxide Fuel Cell*) [20-23].

Tabla 1.1 Resumen de las propiedades de los diferentes tipos de pilas de combustible.

Tipo	Temperatura de operación (°C)	Rendimiento eléctrico (%)	Ión portado	Material del electrolito	Material de los electrodos
PEMFC	80-100	40-60	H <sup>+</sup>	Polímero sólido (Nafion)	Pt disperso en partículas de C
DMFC	50-100	20-30	H <sup>+</sup>	Polímero sólido (Nafion)	Pt
AFC	100-250	60-70	OH <sup>-</sup>	Disolución de KOH en agua	Ni, Ag, Pt
PAFC	150-210	40-55	H <sup>+</sup>	H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> líquido en carburo de silicio	Pt disperso en lámina de C
MCFC	600-700	50-60	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Sales de Li, Na, K en matriz cerámica LiAlO <sub>2</sub>	Ni
SOFC	600-1000	60-65	O <sup>2-</sup>	Lámina densa de YSZ o GDC	Ni, LSM, LSCF, etc.

Tabla 1.2 Resumen de las propiedades de los diferentes tipos de pilas de combustible.

Tipo	Ventajas	Inconvenientes	Aplicaciones	Potencia
PEMFC	Alta densidad de potencia	Sensibilidad a CO	Misiones espaciales	100 W – 100 kW
	Sin materiales corrosivos	Alto coste (Pt)	Vehículos de transporte en almacenes	
	Arranque rápido	Rendimiento moderado		
DMFC	Facilidad de transporte y densidad energética del metanol	Rendimiento ínfimo Muy alto coste (Pt)	Dispositivos portátiles	1 W – 1 kW
AFC	Alto rendimiento Bajo coste (sin Pt)	Muy alta sensibilidad a CO <sub>2</sub>	Misiones espaciales Militar	10 kW – 100 kW
PAFC	Tolerancia a CO y CO <sub>2</sub>	Sensibilidad a S	Aplicaciones estacionarias	10 kW – 10 MW
		Arranque lento		
		Baja densidad de potencia Alto coste (Pt)		
MCFC	Alta eficiencia	Corrosión por alta temperatura	Aplicaciones estacionarias Cogeneración	100 kW – 10 MW
	Tolerancia a CO	Baja densidad de potencia		
	Bajo coste (sin Pt) Variedad de combustibles	Arranque lento		
SOFC	Tolerancia a CO	Elevada temperatura de operación	Aplicaciones estacionarias	1 W – 10 MW
	Variedad de combustibles	Arranque lento	Cogeneración	
	Alto rendimiento en cogeneración	Materiales escasos (tierras raras)	Dispositivos portátiles (microtubular)	

### 1.3 Pilas de combustible de óxido sólido

#### 1.3.1 Generalidades

La pila de combustible es un dispositivo electroquímico capaz de transformar directamente la energía química de un combustible en energía eléctrica y calor. El término pila de combustible es una traducción directa del término inglés *fuel cell*. En castellano se denomina pila de combustible a un dispositivo completo, normalmente formado por un conjunto de celdas, reservando el término celda para un elemento individual formado por un electrolito, un ánodo y un cátodo.

El método tradicional de obtener un trabajo útil a partir de la energía de un combustible es mediante una máquina térmica motora. Sus principios se basan en la transferencia de energía desde un foco a alta temperatura, generado mediante la combustión de un combustible, hasta un foco de baja temperatura. El funcionamiento de una máquina térmica tradicional consiste en incrementar la temperatura y la presión de un fluido, a partir del calor y los gases del foco caliente. Entonces, mediante un elemento móvil se obtiene un trabajo mecánico a partir de la energía de este fluido, que puede aprovecharse directamente o bien transformarse en otro tipo de energía como electricidad [24]. La eficiencia  $\eta$  de un sistema termodinámico se define como el cociente entre el producto útil generado (normalmente el trabajo mecánico  $W$ ) y el coste invertido en su obtención (el calor  $Q$  desprendido por el combustible).

$$\eta = \frac{W}{Q} \quad (1.1)$$

La eficiencia máxima  $\eta_{max}$  está limitada por el segundo principio de la termodinámica, que establece que la variación de entropía de un sistema no puede ser negativa. Para un ciclo de Carnot viene definida por la expresión (1.2), donde  $T_f$  es la temperatura absoluta del foco frío y  $T_c$  la del foco caliente.

$$\eta_{max} = 1 - \frac{T_f}{T_c} \quad (1.2)$$

Por el contrario, el funcionamiento de una pila de combustible se basa en la reacción controlada de un flujo continuo de combustible y un flujo continuo de comburente [25]. Estos gases reactantes se encuentran en dos cámaras separadas: el combustible en el ánodo y el agente oxidante en el cátodo. Ambos electrodos están separados por un electrolito que permite el paso de iones pero no el de electrones, los cuales se ven forzados a circular por un circuito eléctrico externo. De este modo se genera una fuerza electromotriz que puede ser aprovechada para realizar trabajo eléctrico. Si los electrones pudiesen atravesar el electrolito se produciría un intercambio de electrones directo entre combustible y comburente, como en una combustión tradicional, y no se generaría dicha fuerza electromotriz. La tensión que se produce en una celda individual suele ser reducida, en torno a 1 V. Por lo tanto, para obtener tensiones mayores se recurre a la agrupación de celdas en paralelo o a combinaciones en serie y en paralelo. Obviamente la eficiencia de una pila de combustible también está limitada por el segundo principio de la termodinámica, pero no por la expresión de

Carnot dado que la energía del combustible se transforma directamente en energía eléctrica. Las reacciones electroquímicas que tienen lugar son isoterma, permitiendo aprovechar la energía libre del combustible a la temperatura de operación. Por esto, es posible obtener eficiencias energéticas superiores a las de una máquina térmica convencional.

Aunque puedan existir similitudes entre una pila de combustible y una batería electroquímica, se trata de dos dispositivos completamente diferentes. En primer lugar los electrodos de las pilas de combustible son estables, pudiendo funcionar ininterrumpidamente siempre que exista suministro de combustible y de comburente. La reacción se mantiene gracias al flujo de iones a través del electrolito y al flujo de electrones a través del circuito externo. Por el contrario, en una batería la generación de energía se basa en la reacción de los propios electrodos, cesando una vez que estos compuestos químicos se han consumido. En una pila de combustible los electrones circulan desde el ánodo, donde se oxida el combustible, hasta el cátodo. Por esto, el ánodo se define como electrodo positivo y el cátodo como electrodo negativo, justo al contrario que en una batería. Sin embargo la mayoría de pilas pueden operar en modo electrolizador, en este caso ambos electrodos intercambian sus papeles.

Las pilas de combustible de óxido sólido se caracterizan por el uso de un electrolito sólido cerámico capaz de conducir iones  $O^{2-}$  a alta temperatura, generalmente entre 600 °C y 1000 °C. Su rendimiento eléctrico es elevado, en torno al 60-65 %, pudiendo aumentar hasta el 85-90 % si se aprovecha el calor residual. Este subproducto puede utilizarse para la producción de agua caliente y calefacción, la alimentación de una turbina con la que producir más electricidad o como fuente de energía para determinados procesos industriales. Gracias a la elevada temperatura de operación no necesitan catalizadores caros como el platino, que puede ser sustituido por materiales más baratos como el níquel en el ánodo y determinados compuestos cerámicos en el cátodo. Los materiales más habituales de las pilas SOFC son poco sensibles al envenenamiento por CO y CO<sub>2</sub>, por lo que pueden ser alimentadas por determinados hidrocarburos, reformándolos internamente. Sin embargo sí suelen ser sensibles al envenenamiento por SO<sub>x</sub> y NO<sub>x</sub>, siendo necesario eliminar estas sustancias previamente de los gases de entrada. También tienen problemas de degradación por las altas temperaturas de operación, afectando a su durabilidad. En cualquier caso, el descubrimiento de nuevos materiales que permiten una menor temperatura de operación, así como la fabricación de celdas con geometrías más eficientes, están

solucionando poco a poco estos inconvenientes, haciendo que las pilas SOFC sean cada vez más competitivas.

### 1.3.2 Historia

Las pilas de combustible son conocidas desde hace casi dos siglos, a pesar de que en sus inicios se consideraban más una curiosidad científica que un dispositivo con grandes potenciales de aplicación como ocurre en la actualidad [26,27].

La primera publicación relacionada con los fenómenos que tienen lugar en una pila de combustible es la descripción del proceso de electrólisis, realizada en 1800 por los científicos británicos W. Nicholson y A. Carlisle [28]. Sin embargo, la primera demostración de una pila de combustible no tuvo lugar hasta 1839 de la mano de W. R. Grove. Su prototipo estaba formado por cubetas rellenas con una disolución de ácido sulfúrico en agua, que actuaba como electrolito. En cada cubeta se colocaban dos tubos, uno con hidrógeno y otro con oxígeno, ambos con un electrodo de platino en su interior sumergido en la disolución ácida. Grove descubrió que se producía una diferencia de potencial entre ambos electrodos, al mismo tiempo que se iba consumiendo el gas de los tubos. Lo que ocurría realmente es que el ácido sulfúrico se disociaba, en el cátodo el oxígeno reaccionaba con los iones  $H^+$  formándose agua, mientras que en el ánodo el hidrógeno reaccionaba con los iones  $SO_4^{-2}$  para formar de nuevo ácido sulfúrico y electricidad. El experimento original de Grove, que denominó batería de gas, se representa en la Figura 1.3. Consistió en la conexión en serie de cuatro de estas cubetas, aplicando la diferencia de potencial generada a una quinta cubeta similar a las anteriores. En esta última cubeta se producía el efecto contrario, la descomposición del agua en hidrógeno y oxígeno. Descubrió que el rendimiento global era muy pobre, pues se consumía mucho más hidrógeno y oxígeno en las primeras cuatro cubetas que el que se generaba en la quinta. El propio Grove sospechaba que la acción en su batería de gas ocurría en los puntos de contacto entre electrodo, electrolito y gas, pero no fue capaz de profundizar más. Esto justificaba las bajas corrientes obtenidas, dado que con esta geometría la zona de reacción era únicamente la sección anular que rodeaba a la barra de platino en el punto donde emerge de la disolución. También pudo determinar que el gas que reaccionaba era el oxígeno. En 1843 expuso la viabilidad del dispositivo como fuente de energía, además de otras aplicaciones como eudiómetro para medir la pureza del aire, en una publicación en la revista *Philosophical Magazine* [29].

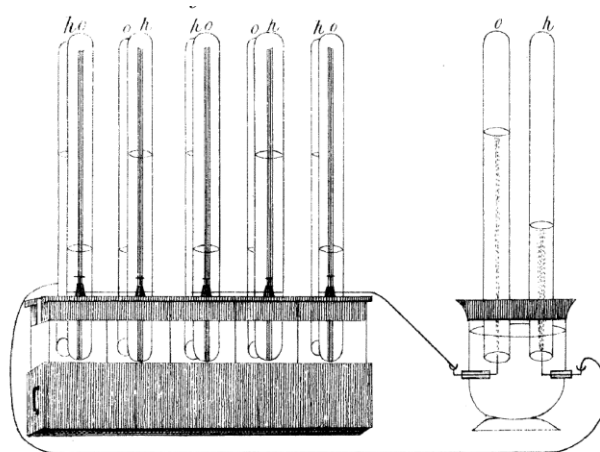


Figura 1.3 Batería de gas de Grove. Fuente: [29].

En 1889 L. Mond y C. Langer realizaron un diseño que mejoraba el acceso de los gases reactantes a los puntos activos, y utilizaron por primera vez la denominación pila de combustible (*fuel cell*) [30]. En 1893 F. W. Ostwald demostró experimentalmente el papel de los distintos componentes de una pila de combustible (electrodos, electrolito, agentes oxidante y reductor, aniones y cationes), sentando las bases para futuras investigaciones [31]. Defendió estos dispositivos frente a la máquina de vapor, dado que en ellos la energía del carbón podría aprovecharse mucho más eficientemente.

La investigación sobre electrolitos sólidos surgió de un modo paralelo a la de la pila de combustible. En 1834 M. Faraday ya había clasificado los materiales en conductores de primer y de segundo tipo, lo que ahora se denomina conductor eléctrico y conductor iónico [32]. Se demostró la posibilidad de construir celdas galvánicas sin agua donde el electrolito estaba compuesto por vidrio. Sin embargo, hasta finales del siglo XIX no se empleó el término electrolito sólido. Fue W. Nernst quien realizó importantes progresos, como consecuencia del desarrollo de la lámpara incandescente eléctrica con filamento de circonita [33,34]. Esta lámpara, mostrada en la Figura 1.4, era más eficiente que la de filamento de carbono. Además el filamento de circonita no se oxidaba, por lo que no era necesario mantenerlo bajo vacío. Sin embargo este dispositivo tenía varios inconvenientes, de los cuales algunos todavía están presentes en las pilas SOFC actuales. Los más significativos eran el largo período de encendido, debido a la necesidad de precalentar el filamento para que comience a conducir, y la necesidad de emplear conectores eléctricos de platino debido a la elevada temperatura de operación. Por todo esto, no pudo competir con la posterior lámpara de filamento de wolframio, aunque tuvo alguna aplicación secundaria como emisor de infrarrojos. A pesar del fracaso de este dispositivo, durante su desarrollo Nernst realizó un



descubrimiento fundamental para las pilas SOFC. Al experimentar con diferentes composiciones para el filamento, descubrió que era especialmente favorable la de 85 % de circona y 15 % de itria. En 1899 patentó este compuesto bajo la denominación “masa de Nernst” [35]. Observó que era aislante a temperatura ambiente, pero que a partir de 600 °C presentaba conductividad iónica, y a partir de 1500 °C conductividad mixta. Este material sigue siendo el electrolito más común de las pilas de combustible de óxido sólido.

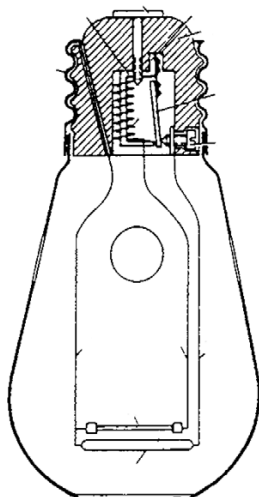


Figura 1.4 Lámpara de Nernst. Fuente: [35].

En 1937 E. Baur y H. Preis realizaron la primera demostración de una pila de combustible cerámica con electrolito de circona dopada con itria [36]. Estaba basada en la batería de gas de Grove pero sustituyendo el baño ácido que hacía la función de electrolito por un crisol de circona estabilizada con itria. Utilizaron óxido férrico como cátodo y hierro o carbón como ánodo, tal y como se representa en la Figura 1.5. A una temperatura de operación de 1000 °C proporcionaba un potencial de circuito abierto cercano a 1.1 V, sin embargo la corriente era muy baja por su gran resistencia interna. Los autores tenían constancia de que la conductividad de la masa de Nernst no era muy elevada, siendo necesario utilizar electrolitos con un espesor inferior a 100  $\mu\text{m}$  para obtener rendimientos aceptables. Sin embargo, a pesar de las numerosas investigaciones no se había encontrado un material con mejores propiedades.

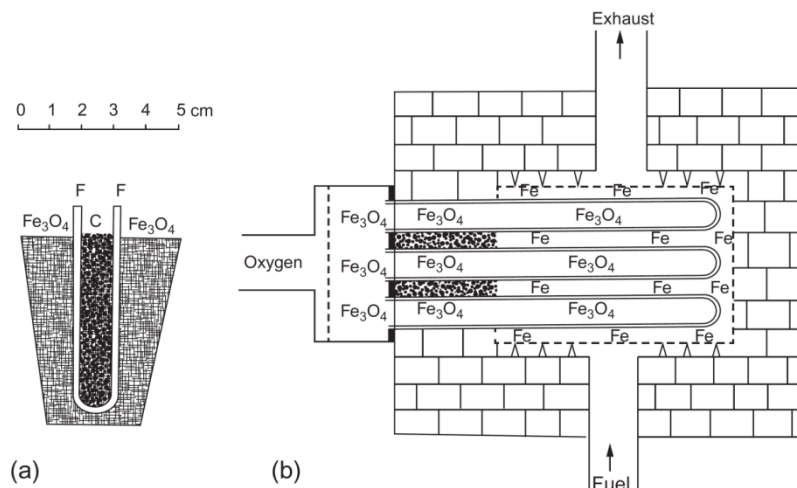


Figura 1.5 Pila de combustible de Baur y Preis. Fuente: [36].

La comunidad científica se esforzó por comprender los fundamentos de este tipo de pila de combustible. W. H. Schottky demostró que su rendimiento disminuía drásticamente si el electrolito presentaba impurezas que le proporcionaban conductividad eléctrica [37]. No fue hasta 1943 cuando C. Wagner descubrió la existencia de vacantes en la estructura atómica de la circonita estabilizada con itria, permitiendo comprender la conducción iónica de este material [38]. En 1951 F. Hund pudo confirmar este hecho mediante cristalografía de Rayos X [39].

A partir de ese momento comenzó la investigación específica en pilas de combustible de óxido sólido, tanto por parte de la comunidad científica como por parte de grandes compañías. Estas investigaciones se centraron en la producción de electrolitos finos y densos, en las posibles configuraciones para conectar celdas entre sí y muy especialmente en los materiales de los electrodos. En 1964 H. S. Spacil utilizó para el ánodo una mezcla de níquel y circonita estabilizada con itria, el material del electrolito [40]. El cermet funcionaba adecuadamente, y actualmente continúa siendo uno de los ánodos más habituales en las pilas SOFC. Sin embargo, encontrar un material adecuado para el cátodo fue más complicado. En 1967 H. Tannenberger pensó en óxidos mixtos con uranio y con estructura de fluorita lo suficientemente estables para ser sinterizados. Se valoró el óxido de indio, aunque pronto fueron las perovskitas quienes se impusieron. Se evaluaron más de un centenar de sustancias: compuestos de tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ ,  $\text{PrCoO}_3$ , así como diversas soluciones sólidas de óxidos de praseodimio, cromo, níquel y cobalto. Finalmente, en 1973 se impuso el  $\text{LaMnO}_3$  dopado con  $\text{SrO}$ , cuyo uso se extendió completamente. Durante muchos años ha sido el cátodo de pilas SOFC más utilizado [41].

Por otro lado, en 1969 J. E. Bauerle estudió por primera vez la resistencia de polarización de los electrolitos SOFC, utilizando el método de la admitancia compleja. Esto sentó las bases de la espectroscopia de impedancia electroquímica, una de las técnicas más utilizadas en la actualidad para evaluar el rendimiento de pilas de combustible [42].

En 1978, la compañía Westinghouse (EE.UU.) empleó por primera vez la deposición electroquímica de vapor (EVD, *Electrochemical Vapor Deposition*) para la deposición de capas de 8YSZ finas y densas que podían ser utilizadas como electrolito [43]. Con esta técnica consiguió fabricar pilas SOFC de geometría tubular, soportadas en el cátodo [44]. En 1986 construyó una planta piloto de generación de energía de 5 kW [45], y en 1989 una de 100 kW [46], basada en este tipo de pilas. El rendimiento y la duración de ambas instalaciones fue bueno, pero su coste excesivamente alto. En la década de 1990 se popularizaron técnicas de deposición de electrodos como *screen printing* y *tape casting*, también se desarrolló la extrusión que facilitaba la fabricación de celdas con geometría tubular [47]. Aparecieron las instalaciones de cogeneración estacionarias formadas por pilas SOFC y turbinas de gas que utilizaban los gases residuales para producir más electricidad, mejorando notablemente el rendimiento global [48]. En el año 2000 se instaló un sistema de 220 kW formado por una pila SOFC de Siemens Westinghouse (Alemania - EE. UU.) y una turbina de Northern Research and Engineering Corporation (EE. UU.), que operó durante 3400 horas con una eficiencia eléctrica del 53 % [27]. A partir de entonces se ha seguido trabajando con el objetivo de obtener sistemas SOFC comercializables.

De un modo paralelo a las pilas SOFC, fueron desarrollándose otras tecnologías. Durante la década de 1950 fueron las pilas MCFC las que se consideraban más viables a corto plazo. En la década de 1960 el descubrimiento del Nafion por parte de DuPont [49] impulsó las pilas PEMFC, desarrolladas por científicos de General Electric [50]. Como todavía no eran muy fiables, finalmente se utilizó la tecnología AFC para los programas espaciales Gemini y Apolo que permitieron la llegada del hombre a la Luna [51]. Se basaban en la primigenia batería de Grove pero utilizando como electrolito una solución de hidróxido de potasio, siendo capaces de proporcionar energía, calor y agua potable para la tripulación. Durante la siguiente década factores como la crisis del petróleo de 1973, los avances en tecnología de materiales, así como el despertar de la conciencia medioambiental impulsaron todavía más la investigación en pilas de combustible, centrándose sobre todo en sus potenciales aplicaciones prácticas.

En la década de 1980 se popularizó el uso de las pilas PAFC para la alimentación de submarinos. Más tarde esta tecnología comienza a utilizarse en centrales estacionarias de generación eléctrica. Ya en el siglo XXI, se empiezan a popularizar los vehículos eléctricos e híbridos alimentados por pilas PEMFC.

### 1.3.3 Ventajas e inconvenientes de las pilas SOFC

Las pilas SOFC son uno de los tipos de pila de combustible más eficiente, como puede observarse en la Figura 1.6 [52]. Teóricamente pueden proporcionar valores de eficiencia eléctrica de hasta el 65 %, aunque en la práctica suele ser del 40-60 %. Además, las pilas SOFC presentan una gran escalabilidad en tamaño, permitiendo obtener altos rendimientos incluso en sistemas de poca potencia. También permiten conseguir una elevada densidad de energía, superior a la de otros dispositivos como las baterías electroquímicas.

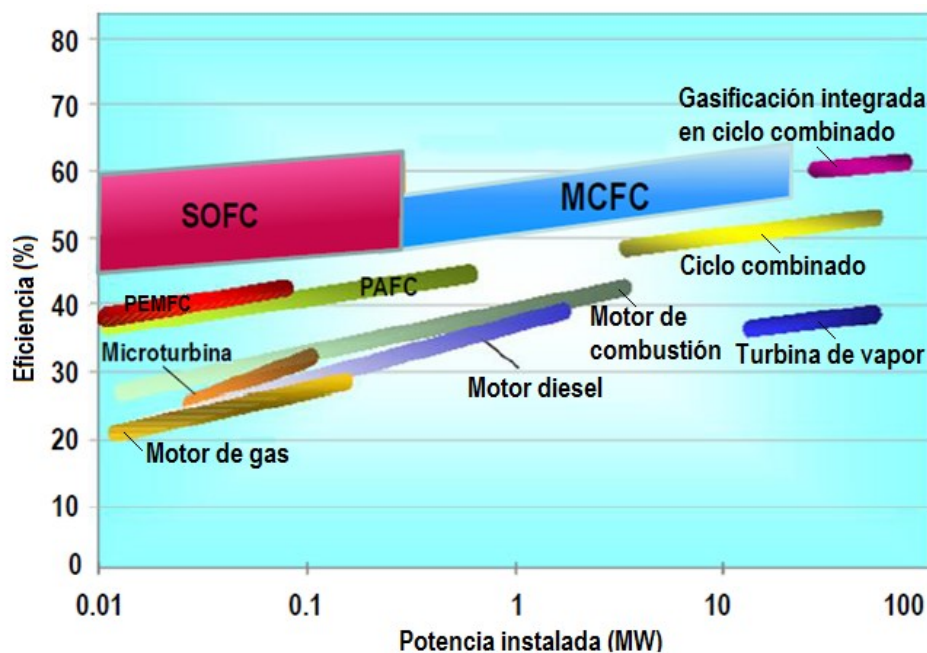


Figura 1.6 Comparativa de la eficiencia eléctrica en función de la potencia para diferentes tipos de máquinas térmicas y de pilas de combustible. Adaptado de [52].

Una ventaja importante de las pilas SOFC frente a otros tipos de pilas de combustible es la posibilidad de ser alimentadas directamente por hidrocarburos, aprovechando el calor residual para el reformado interno o externo de los mismos. No hay que olvidar que el objetivo último de esta tecnología es hacer rentable el uso del hidrógeno como vector energético dentro de un modelo energético sostenible basado en las energías renovables. Sin embargo, no parece que a corto plazo vaya a existir una infraestructura de distribución de hidrógeno que asegure un suministro continuo del

mismo. La posibilidad de ser alimentadas por hidrocarburos como gas natural puede hacerlas competitivas en campos específicos, gracias a ventajas como su elevada densidad de energía. De este modo se fomenta el desarrollo de esta tecnología, facilitando la transición de la economía actual basada en combustibles fósiles a la economía del hidrógeno.

Las pilas SOFC minimizan las emisiones de  $\text{CO}_2$  a la atmósfera, bien por el uso de combustibles sin carbono ( $\text{H}_2$ ) o bien por la facilidad de separar y capturar los gases de salida al estar libres de compuestos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ). Tampoco emiten compuestos de azufre ( $\text{SO}_x$ ) ya que este elemento normalmente tiene que ser filtrado previamente de los gases de entrada por problemas de envenenamiento. Del mismo modo, al no tener partes móviles, producen poco ruido en operación en comparación con dispositivos mecánicos.

A pesar de estas ventajas, todavía existen una serie de limitaciones que es necesario superar para lograr que esta tecnología sea competitiva, especialmente las relacionadas con el coste. Las pilas SOFC más comunes utilizan materiales cerámicos que no son especialmente escasos, aunque tampoco son baratos. Debido a su elevada temperatura de operación no es necesario utilizar platino como catalizador, pero a cambio se encarecen notablemente los componentes auxiliares como sellantes y conectores. La baja demanda de este tipo de pilas provoca que actualmente los procesos de fabricación sean muy costosos, factor que mejoraría significativamente si esta tecnología se estandarizase [53].

Además, la fabricación de pilas SOFC conlleva una serie de problemas tecnológicos que no siempre son fáciles de solucionar. Muchos de estos problemas se deben a las exigentes condiciones de operación (atmósferas oxidante y reductora de los electrodos a una elevada temperatura) así como a los ciclos de calentamiento y enfriamiento. Hay que tener en cuenta que los materiales cerámicos son frágiles, y presentan fallo catastrófico sin apenas deformación plástica.

En cuanto al rendimiento, aunque es relativamente elevado en comparación con otros tipos de pilas de combustible, todavía es necesario mejorarlo para que sean comercialmente rentables. Existen varias estrategias que tienen como objetivo reducir las pérdidas, destacando la búsqueda de mejores materiales así como la optimización de los procesos de diseño y fabricación.

Otra desventaja de esta tecnología es su durabilidad [54]. El rendimiento de estas pilas decrece progresivamente con el tiempo debido a procesos irreversibles como la pérdida de conductividad del electrolito, el engrosamiento de partícula del ánodo de níquel, la delaminación de los electrodos, la reactividad de distintos materiales que forma fases aislantes, el envenenamiento por impurezas del gas reactante (azufre, depósitos de carbono), etc. Muchos de estos procesos están activados térmicamente, por lo que se mitigarían reduciendo la temperatura de operación. Actualmente se pretende conseguir duraciones en torno a las 40000 horas de operación para grandes sistemas estacionarios, y de entre 1000 y 20000 horas en dispositivos portátiles, en función de su tamaño y sus características [55,56].

Por último, también existen algunos problemas críticos que pueden producir daños irreversibles en las pilas. Por ejemplo, pequeñas diferencias en el coeficiente de expansión térmica de los distintos componentes pueden producir delaminaciones e incluso la fractura completa de alguno de ellos. Los gradientes térmicos que se producen en los ciclos de calentamiento y enfriamiento también pueden provocar la rotura del material por choque térmico, al estar algunas partes más dilatadas que otras. Este problema es muy dependiente del volumen de material, porque la propagación de las grietas depende de la energía de deformación almacenada en el mismo. Entonces, para una misma rampa de temperatura, cuanto mayor sea una celda más elevada es la probabilidad de que se fracture por choque térmico [57]. Esto limita la velocidad del arranque, durante el cual se pasa de temperatura ambiente a la temperatura de operación. Otro problema que puede tener graves consecuencias es la reoxidación del material del ánodo, habitualmente níquel. Esto puede ocurrir por una interrupción del suministro de combustible a la temperatura de operación, y provoca una expansión que es capaz de fracturar completamente la celda.

#### *1.3.4 Configuraciones de celdas SOFC*

Las pilas SOFC deben tener un diseño que permita obtener la mayor eficiencia y la mayor densidad de potencia posible en relación a su volumen y a su peso. Para esto es necesario optimizar la circulación de corriente eléctrica y asegurar su correcta distribución, minimizando las pérdidas debidas a estos factores. También debe asegurarse que el gas combustible y el gas comburente alcanzan la zona de reacción de todas las celdas de una pila, evitando además que se mezclen entre sí. Del mismo modo, es importante maximizar la superficie de contacto entre el electrolito y los electrodos, así como minimizar el espesor de estos elementos manteniendo una resistencia mecánica

aceptable. Por todo esto, existen diferentes geometrías de celdas SOFC, cada una de ellos con sus ventajas y sus inconvenientes. Las dos más importantes son la planar y la tubular [58]. En la Figura 1.7 se muestra el aspecto de cada una de ellas.

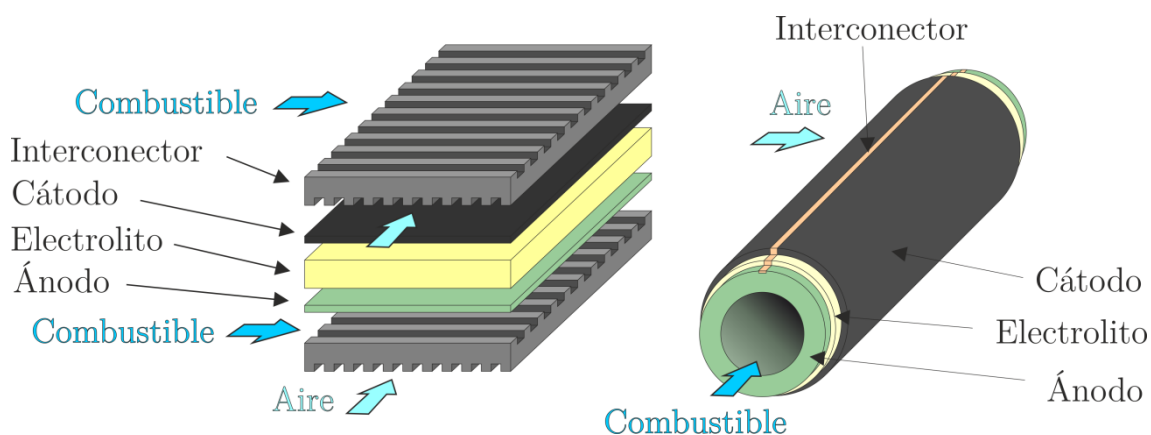


Figura 1.7 Elementos de celda SOFC planar (izda.) y tubular (dcha.). Adaptado de [58].

Se denomina geometría planar a la consistente en celdas formadas por diferentes capas planas apiladas una sobre otra. Este diseño facilita la agrupación de celdas, pero el sellado de las mismas es más complicado por ser necesaria una elevada longitud por unidad de superficie [59]. Existen diferentes tipos de sellos: rígidos cerámicos, vítreos, vitrocerámicos, compresivos metálicos, compresivos basados en mica, etc., cada uno con sus ventajas y sus inconvenientes [60,61]. En las pilas fabricadas con celdas planas suele ser necesario el uso de un interconector para transportar la corriente eléctrica, así como los gases, al electrodo correspondiente. Este diseño es propenso a que se produzcan distribuciones de corriente no homogéneas. Además, las celdas planas suelen ser de mayor tamaño que las celdas tubulares, por lo que la velocidad del arranque no puede ser muy elevada para evitar su rotura por choque térmico. Las celdas de diseño planar pueden ser fabricadas con una gran variedad de técnicas, destacando el dip coating, el tape casting o el screen printing. Se ha logrado construir celdas de tipo planar con una densidad de potencia de 1 kW/l [62].

Por otro lado existe la geometría tubular, consistente en celdas con forma de tubo en las cuales un electrodo se sitúa en la cara interior y el otro en la cara exterior, encontrándose el electrolito entre ambos. Es habitual que el electrodo interior sea el ánodo, que además proporciona soporte mecánico al conjunto. Este diseño requiere de menor longitud de sellado respecto a la geometría planar, además estos sellos alcanzan menores temperaturas al estar más alejados de la zona de operación. No obstante, el diseño tubular también presenta una serie de inconvenientes. Por un lado, la colección de corriente es más problemática, pudiendo ser necesario incorporar una capa adicional

para este fin. Además, el conexionado de las distintas celdas que componen una pila también es más complejo que en la geometría planar, obteniéndose normalmente densidades de potencia menores que con celdas planas. El electrodo interior, que normalmente realiza la función de soporte mecánico, suele fabricarse mediante extrusión [63]. Después pueden depositarse el resto de capas sobre este sustrato mediante técnicas como dip coating, deposición electroforética, deposición química en fase vapor, spray de plasma, spray neumático, etc. Esta geometría ha evolucionado a lo que se denomina SOFC microtubular (mtSOFC), consistente en celdas tubulares cuyo diámetro es inferior a 5 mm. Permiten elevadas densidades de potencia volumétrica, mayor resistencia mecánica así como tiempos de puesta en marcha casi instantáneos gracias a su mayor resistencia al choque térmico [57,64].

Al menos una de las capas que forman una celda SOFC tiene que proporcionar soporte mecánico al conjunto. El elemento que realiza este papel generalmente debe tener un espesor superior al estrictamente necesario para realizar su función electroquímica, afectando negativamente al rendimiento de la celda. Cualquiera de los componentes (electrolito, ánodo, cátodo, interconector, etc.) puede realizar la función de soporte mecánico [58].

Las celdas soportadas en el ánodo permiten utilizar un electrolito delgado, posibilitando una menor temperatura de operación. Además el mayor espesor del ánodo mejora la colección de corriente. En cualquier caso, la actividad electrocatalítica queda limitada a la región del electrodo más próxima a la interfase, por lo que el aumento del espesor más allá de un determinado valor no produce una disminución significativa de las pérdidas de polarización. Sin embargo, sí puede empeorar significativamente el transporte de gas hasta la zona de reacción, aumentando las pérdidas de concentración y limitando la densidad de corriente de la celda. Este diseño también es más problemático en cuanto a la integridad mecánica de las celdas, por estar soportadas en un material poroso que además puede verse sometido a ciclos redox. La fabricación de celdas soportadas en el ánodo es relativamente compleja, puesto que se requiere cosinterizar el ánodo y el electrolito. No es sencillo obtener un electrolito delgado, denso y completamente estanco sobre un ánodo poroso de mayor espesor dado que la temperatura de sinterización de esta primera capa suele ser más elevada. A pesar de todos estos inconvenientes, las celdas soportadas en el ánodo son la configuración más habitual, especialmente con la geometría tubular o microtubular.



Por otro lado, las celdas soportadas en electrolito presentan una buena integridad estructural al utilizar como soporte un material denso. Además, este componente no estaría afectado por reoxidaciones, como ocurre con el electrodo de combustible. Este diseño permite que ambos electrodos sean finos, facilitando el transporte de gases hasta los puntos de reacción. También facilita la fabricación de las celdas, evitando la necesidad de cosinterizar varias capas a la vez. El electrolito no realiza ninguna función electrocatalizadora, por lo que unas pocas micras de espesor serían suficientes para separar eléctricamente y físicamente ambos electrodos. Sin embargo, para que pueda actuar como soporte mecánico tradicionalmente son necesarios espesores de al menos 100  $\mu\text{m}$ . A pesar de las numerosas ventajas de esta configuración, son menos habituales que las celdas soportadas en el ánodo por el gran inconveniente de su elevada resistencia óhmica, que hace necesaria una temperatura de operación superior a 800 °C. Por esto, uno de los objetivos de este trabajo consiste en la fabricación de celdas SOFC soportadas sobre electrolitos adelgazados mediante mecanizado láser, asegurando en todo momento la resistencia mecánica suficiente. Esto permitiría combinar las ventajas de ambas configuraciones, proporcionando un mayor rendimiento global a las celdas.

Del mismo modo, existen las celdas soportadas en el cátodo, que al igual que las soportadas en el ánodo permiten utilizar un electrolito delgado y operar a una temperatura menor que las soportadas en el electrolito. Además, a diferencia del ánodo, el cátodo no estaría sometido a ciclos redox, lo que compromete menos la integridad estructural. Sin embargo en este electrodo las limitaciones de transporte de masa son más críticas, por lo que se requiere una elevada porosidad sin comprometer la resistencia mecánica. También puede producirse migración de contaminantes y producción de fases aislantes en la intercara. Su fabricación es muy compleja puesto que los materiales que se utilizan habitualmente como cátodo sinterizan a una menor temperatura que el resto de componentes. Por todo esto, no es una opción muy habitual.

Otra posibilidad consiste en utilizar el interconector como soporte de las celdas, permitiendo que tanto los electrodos como el electrolito tengan un espesor reducido. Sin embargo, este elemento también limita el flujo de gas, y es susceptible de oxidarse a largo plazo. También es posible utilizar como soporte un sustrato metálico poroso adicional. De este modo se permite que el resto de los componentes sean delgados. Sin embargo, su fabricación es más compleja, dado que la integración del soporte con la

celda no es sencilla. Además, este soporte puede provocar migración de contaminantes y formación de fases aislantes en la intercara.

### 1.3.5 Aplicaciones de las pilas SOFC

Las pilas de combustible de óxido sólido tienen diversos campos de aplicación, los cuales abarcan un rango de potencias relativamente amplio. Hasta el momento se han instalado numerosos sistemas SOFC a nivel mundial, todos ellos a modo de demostración o pruebas de campo. No obstante, esta tecnología se considera especialmente prometedora en un futuro próximo para una serie de aplicaciones específicas [52,56].

Uno de los campos donde las pilas SOFC son prometedoras a corto plazo son las aplicaciones móviles, especialmente las de carácter militar y estratégico. Para este tipo de aparatos suelen ser necesarios acumuladores de baja potencia ( $<1$  kW) en los que es prioritaria la robustez y una alta densidad de almacenamiento de energía. Incluso algunos dispositivos electrónicos portátiles podrían beneficiarse de las pilas SOFC microtubulares, dado que pueden proporcionar una mayor densidad energética que las baterías de Li-ion o las pilas PEMFC como puede observarse en la Figura 1.8 [52]. Permitirían autonomías muy superiores a las actuales así como recargas casi instantáneas mediante la inyección del gas combustible. Empresas como Ultra Electronics USSI (EE. UU.), Lockheed Martin (EE. UU.), Protonex (EE. UU.) o eZelleron (Alemania) trabajan en esta área.

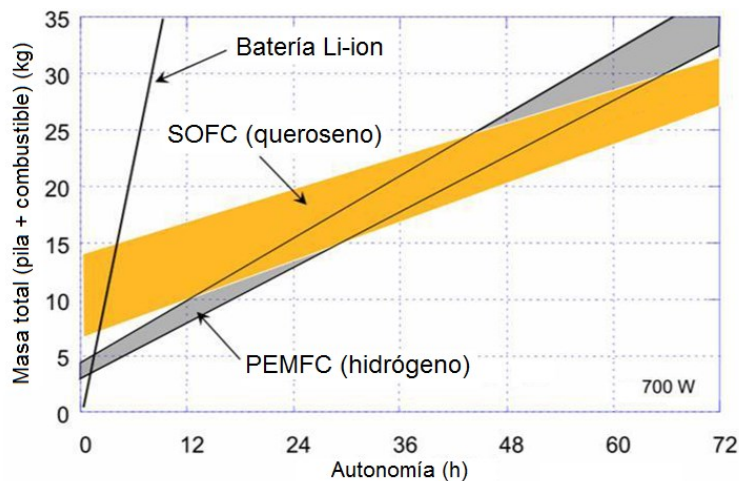


Figura 1.8 Relación entre masa y autonomía de un dispositivo portátil de 700 W con diversos sistemas: batería Li-ion, pila PEMFC alimentada por hidrógeno y pila SOFC alimentada por queroseno. Adaptado de [52].

Las pilas SOFC también pueden ser empleadas para equipos destinados a la generación de potencia eléctrica auxiliar en vehículos (APU, *Auxiliary Power Units*). Su función principal es la alimentación de los sistemas eléctricos cuando el motor principal está apagado. Estos sistemas pueden ser de gran utilidad en vehículos como autocaravanas o camiones frigoríficos, que frecuentemente deben proporcionar energía estando estacionados, así como en aeronaves para los períodos de la carga y descarga de pasajeros. Además, también permitirían mejorar la generación de electricidad de los vehículos en movimiento, ya que tienen una eficiencia muy superior a la de un alternador eléctrico. Del mismo modo, podrían proporcionar energía de respaldo en caso de fallo del motor principal. Gracias a la versatilidad de las pilas SOFC, estas unidades de potencia auxiliar podrían alimentarse del mismo combustible que el motor principal del vehículo. Pueden ser de tamaños muy diversos, desde potencias inferiores a 1 kW hasta potencias de cientos de kW para grandes aeronaves y buques. Organizaciones como Delphi (EE. UU.), Protonex (EE. UU.), Ultra Electronics AMI (EE. UU.), Materials and Systems Research (EE. UU.), Ceres Power (Reino Unido), Eberspächer (Alemania) o New Enerday (Alemania) se encuentran desarrollando estos sistemas.

En cualquier caso, el campo más prometedor para la tecnología SOFC son las aplicaciones estacionarias de media y de gran potencia. Debido a las elevadas temperaturas de operación de las pilas SOFC, estos sistemas suelen combinar la generación simultánea de electricidad y calor, en lo que se denominan sistemas CHP (*Combined Heat and Power*). También puede instalarse un ciclo termodinámico auxiliar que complemente la generación eléctrica mediante una turbina de gas. Como estas instalaciones suelen funcionar de modo continuo, los problemas de las pilas SOFC relacionados con el tiempo de arranque y los ciclos de calentamiento y enfriamiento no son demasiado importantes.

Por un lado se encuentran las instalaciones de baja potencia, de entre 1-5 kW, destinadas al sector residencial. Su mayor ventaja es que permiten cubrir simultáneamente las necesidades de electricidad, calefacción y agua caliente sanitaria con una única fuente de energía primaria, normalmente gas natural. Estos sistemas pueden alimentar tanto instalaciones aisladas como instalaciones de generación distribuida conectadas a la red eléctrica, que minimizan las pérdidas de transporte [65]. Desafortunadamente, la rentabilidad de estos sistemas depende de la normativa eléctrica de cada lugar, que regula la posibilidad de vender la energía eléctrica sobrante y la retribución obtenida por cada kWh. Algunas empresas que se dedican a sistemas

SOFC de pequeña escala son Atrex (EE. UU.), Ceres Power (Reino Unido), Ceramic Fuel Cells (Australia), Elcogen (Estonia y Finlandia), Hexis/Viessmann (Alemania), Kyocera (Japón), Evolve Fuel Cell (Alemania), Solid Power (Italia, Alemania y Suiza) o Staxera-Sunfire (Alemania). Un ejemplo de estos dispositivos que se comercializa actualmente es la planta de cogeneración *Bluegen*, de Solid Power [66]. Utiliza celdas SOFC de tipo planar alimentadas por gas natural, proporcionando una potencia eléctrica de 1.5 kW y una potencia calorífica de 0.54 kW, con un coste de 13000 EUR/kWe.

Por otro lado, las instalaciones estacionarias de gran escala suelen estar diseñadas para cubrir las necesidades energéticas de grandes edificaciones, por ejemplo una urbanización, un campus universitario o un conjunto de naves en un polígono industrial. Algunas empresas que se encargan de este tipo de sistemas son Bloom Energy (EE. UU.), Delphi (EE. UU.), Mitsubishi-Hitachi Heavy Industries (Japón), LG Fuel Cell Systems (EE. UU., Reino Unido y Corea del Sur) y FuelCell Energy (EE. UU.). En Estados Unidos la empresa más destacada es Bloom Energy, que comercializa el generador eléctrico *Bloombox*. Se trata de un módulo de 200 kW basado en celdas SOFC de tecnología planar alimentado mediante gas, con un precio de 7000 EUR/kW. Muchos de sus dispositivos se han instalado en las sedes de empresas como Apple, eBay, Google, Ikea, Yahoo, y Wal-Mart, sumando un total de varios MW de potencia [67]. Por otra parte, en Japón una de las empresas más destacadas es Mitsubishi Hitachi Power Systems, Ltd. En 2013 instaló una planta piloto de 200 kW de celdas SOFC tubulares en la estación tecnológica de Senju (Tokio, Japón). El demostrador se cerró tras más de 4000 horas de operación, sin observarse degradación en las primeras 1000 horas de uso [68]. En 2015 esta misma empresa instaló una planta de 250 kW en la universidad de Kyushu (Fukuoka, Japón), que en 2016 alcanzó 10000 horas de operación [69]. Actualmente está previsto instalar una nueva planta en Osaka.

#### 1.4 Funcionamiento de las pilas SOFC

La pila SOFC, como cualquier otra pila de combustible, es capaz de obtener una fuerza electromotriz a partir de la energía contenida en un combustible. La operación de estos dispositivos se basa en una serie de fenómenos termodinámicos y electroquímicos, tal y como se explica a continuación.

### 1.4.1 Fundamentos termodinámicos

Según la primera ley de la termodinámica, se define la variación de energía interna  $\Delta U$  como una medida de la cantidad de energía absorbida o cedida por un sistema termodinámico, es decir, la cantidad de energía que intercambia con su entorno en forma de calor  $Q$  y de trabajo  $W$ .

$$\Delta U = Q + W \quad (1.3)$$

Del mismo modo, se define la entalpía  $H$  como la energía interna  $U$  del sistema más la energía necesaria para establecer su presión  $P$  y su volumen  $V$ . Entonces, si estas dos últimas variables se mantienen constantes, podemos definir la variación de entalpía  $\Delta H$  como [70]:

$$\Delta H = Q + W \quad (1.4)$$

En el segundo principio de la termodinámica se define la entropía  $S$  como una medida de la irreversibilidad de los procesos físicos. En un proceso ideal, el incremento de entropía es nulo, y la variación de entropía  $\Delta S$  entre dos estados corresponde únicamente al calor intercambiado  $Q$  dividido por la temperatura absoluta de sistema:

$$\Delta S = \frac{Q}{T} \quad (1.5)$$

En una pila de combustible, la variable termodinámica a tener en cuenta es la energía libre de Gibbs  $G$  [71]. Es una función de estado extensiva que da la condición de equilibrio y de espontaneidad para una reacción química a temperatura y presión constantes. Representa la energía disponible para realizar un trabajo externo. Entonces, si no consideramos las pérdidas eléctricas, el trabajo eléctrico  $W_e$  generado en la pila es directamente la variación de energía libre  $\Delta G$ .

$$\Delta G = W_e \quad (1.6)$$

Por lo tanto, a partir de la expresión (1.4), y considerando (1.5) y (1.6), podemos determinar la variación de energía libre de Gibbs mediante la expresión (1.7), donde  $\Delta H$  es la entalpía de la reacción (la energía disponible en la misma),  $T$  la temperatura absoluta y  $\Delta S$  la entropía de la reacción.

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S \quad (1.7)$$

En una pila la energía química del combustible se transforma en energía eléctrica a temperatura y presión constantes, por lo que el máximo trabajo obtenible viene determinado por el cambio en la energía libre de Gibbs. En una reacción química, la variación de energía libre de Gibbs  $\Delta G$  es la diferencia de la energía de los productos menos la energía de los reactivos, siendo  $n_i$  y  $m_j$  los coeficientes estequiométricos de la reacción ajustada.

$$\Delta G_{\text{reacción}} = \sum_j n_j \Delta G_{\text{productos}} - \sum_i m_i \Delta G_{\text{reactantes}} \quad (1.8)$$

El coste de este trabajo es la variación en la entalpía  $\Delta H$ , que igualmente se determina como la entalpía de formación de los productos menos la de los reactantes.

$$\Delta H_{\text{reacción}} = \sum_j n_j \Delta H_f_{\text{productos}} - \sum_i m_i \Delta H_f_{\text{reactantes}} \quad (1.9)$$

Entonces, la eficiencia térmica  $\eta_t$  puede definirse mediante la expresión (1.10). En una reacción ideal, el incremento de entropía  $\Delta S$  es cero y toda la energía libre de Gibbs se transforma en energía eléctrica. En la operación de una pila de combustible tiene lugar un proceso químico real, por lo que sí se produce una variación de entropía, y el rendimiento será inferior al 100 %.

$$\eta_t = \frac{\Delta G}{\Delta H} = \frac{\Delta H - T \cdot \Delta S}{\Delta H} \quad (1.10)$$

El trabajo eléctrico  $W_e$  es el producto de la fuerza electromotriz o tensión generada  $V$  por la densidad de corriente transportada  $q$ . Para la reacción de un mol de moléculas, esta corriente es el producto del número de electrones intercambiados en la reacción  $z$  por la constante de Faraday ( $F = 96485.33$  C/mol) que representa la carga de un mol de electrones.

$$W_e = q \cdot V = -z \cdot F \cdot V \quad (1.11)$$

Entonces, en condiciones ideales se cumple:

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot V \quad (1.12)$$

De esta expresión, podemos despejar la tensión  $V$ . Su valor depende únicamente de la reacción electroquímica y de la energía libre de las especies que intervienen.

$$V = -\frac{\Delta G}{z \cdot F} \quad (1.13)$$

Hay que tener en cuenta que en una pila de combustible, la circulación de corriente eléctrica genera pérdidas tanto por conducción eléctrica como por conducción iónica. Entonces, en la práctica esta tensión  $V$  solo se obtendrá con la pila a circuito abierto.

La energía libre de Gibbs  $\Delta G$  de una reacción puede determinarse en función de la actividad de los reactantes y de la temperatura absoluta  $T$  a la que tiene lugar. En el caso de gases ideales, la relación entre las actividades de cada uno de ellos es equivalente a la relación entre sus presiones parciales  $p$  elevadas a su coeficiente estequiométrico  $m_i$  y  $n_j$ . Por esto, la energía libre  $\Delta G$  de una reacción, en condiciones diferentes a las estándar, puede determinarse a partir de la energía libre a presión estándar  $\Delta G^\circ$  (1 atm) mediante la siguiente expresión [72].

$$\Delta G = \Delta G^\circ - R \cdot T \cdot \ln \left( \frac{\prod_i p^{n_j}_{\text{reactivos}}}{\prod_j p^{m_i}_{\text{productos}}} \right) \quad (1.14)$$

Combinando (1.13) con (1.14) se obtiene la ecuación de Nernst (1.15) que determina la tensión de circuito abierto  $V_{OCV}$  (OCV, Open Circuit Voltage) de una pila de combustible en función de la reacción electroquímica que tiene lugar, de la temperatura de operación y de la presión parcial de los gases reactantes.

$$V_{OCV} = -\frac{\Delta G}{z \cdot F} = -\frac{\Delta G^\circ}{z \cdot F} + \frac{RT}{z \cdot F} \ln \left( \frac{\prod_j p^{n_j}_{\text{reactivos}}}{\prod_i p^{m_i}_{\text{productos}}} \right) \quad (1.15)$$

#### 1.4.2 Principio de operación de las pilas SOFC

La reacción global que tiene lugar en una pila SOFC es la oxidación del hidrógeno para formar agua:



La molécula de agua ( $H_2O$ ) tiene una energía de Gibbs menor que la suma de las moléculas de  $H_2$  y  $\frac{1}{2}O_2$  por separado. Por lo tanto, la reacción de oxidación del hidrógeno es espontánea y se libera energía en el proceso. Como podemos ver en la

Figura 1.9, en una pila de combustible esta reacción se produce en dos etapas, cada una de ellas tiene lugar en una cámara separada físicamente de la otra por el electrolito. De este modo, es posible obtener la energía que se libera en la reacción en forma de trabajo eléctrico, en vez de en forma de calor como ocurre en una combustión directa.

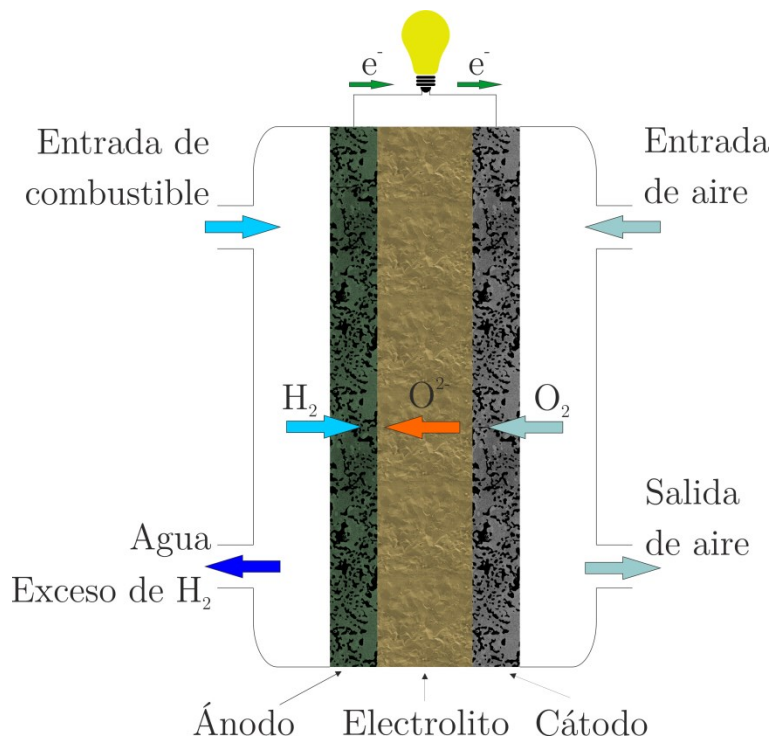


Figura 1.9 Esquema de funcionamiento de una celda SOFC.

En cada uno de los electrodos tiene lugar una semirreacción. Por un lado, en el ánodo se produce la oxidación del combustible con los iones O<sup>2-</sup> provenientes del electrolito, formándose agua y electrones que pasan a un circuito externo. Estos electrones crean una diferencia de potencial capaz de realizar el trabajo eléctrico de la pila de combustible. Se produce el intercambio de dos electrones por cada molécula de agua generada.



Esta reacción anódica a su vez puede separarse en dos etapas. En primer lugar, las moléculas de hidrógeno se disocian en iones H<sup>+</sup> y electrones que pasan al circuito eléctrico. Después, los iones H<sup>+</sup> se combinan con los iones O<sup>2-</sup> provenientes del electrolito, para formar agua.





Por otro lado, en el cátodo se produce la disociación del oxígeno en iones  $O^{2-}$  gracias al aporte de electrones provenientes del circuito eléctrico externo. Estos iones circularán por el electrolito hasta llegar al ánodo.



Entonces, a partir de la expresión (1.15), y conociendo las reacciones que tienen lugar en una pila SOFC, se obtiene la expresión de Nernst (1.20) que permite calcular su tensión de circuito abierto  $V_{OCV}$  en función de las condiciones de operación. Puede observarse que un aumento de los reactantes, especialmente del hidrógeno en el ánodo, provoca un aumento de la energía libre y por consiguiente del valor de esta tensión.

$$V_{OCV} = -\frac{\Delta G^\circ}{2F} + \frac{RT}{2F} \ln \left( \frac{(p_{H_2}^{\text{ánodo}})(p_{O_2}^{\text{cátodo}})^{1/2}}{(p_{H_2O}^{\text{ánodo}})} \right) \quad (1.20)$$

En la Tabla 1.3 se muestran los valores teóricos de energía libre y de tensión de circuito abierto para la reacción de oxidación del hidrógeno, en condiciones normales (25 °C y 1 atm) y a las condiciones de operación habituales de una pila SOFC (temperatura de 800 °C, aire atmosférico en el cátodo ( $p_{O_2} = 0.21$ ) e hidrógeno humidificado al 3 % en el ánodo ( $p_{H_2} = 0.97$  y  $p_{H_2O} = 0.03$ )). También se muestran los valores de la entalpía de la reacción  $\Delta H$  y de la eficiencia térmica  $\eta_t$  del proceso. Hay que tener en cuenta que, en función de la temperatura, el producto de la reacción (agua) puede obtenerse en estado líquido o en estado gaseoso, siendo necesario utilizar los valores de energía libre y de entalpía de formación propios para cada fase [73]. La entalpía de formación del agua corresponde con el calor que se obtiene de la combustión del hidrógeno, existiendo igualmente distinción entre poder calorífico superior (tiene en cuenta el calor desprendido al condensar el agua) y poder calorífico inferior.

Tabla 1.3 Variables termodinámicas para la reacción de formación de agua.

Variable	Condiciones estándar	Condiciones de operación
Energía libre a presión estándar $\Delta G^\circ$ (kJ/mol) [72]	-237.2	-188.6
Energía libre $\Delta G$ (kJ/mol)	-237.2	-212.6
Tensión de circuito abierto $V_{OCV}$ (V)	1.229	1.101
Variación de entalpía $\Delta H$ (kJ/mol) [73,74]	-285.8	-248.0
Eficiencia térmica $\eta_t$ (%)	83	86

La tensión de circuito abierto permite determinar experimentalmente si el sellado de las cámaras anódica y catódica es correcto, es decir, si la presión parcial de cada reactante es la esperada y no hay fugas de gases. Del mismo modo, si durante la operación uno de los reactantes no se renueva a la velocidad necesaria, su presión parcial se reduce afectando al rendimiento global de la pila. Este fenómeno se denomina pérdidas por difusión en fase gas, o pérdidas de dilución.

Las pilas SOFC también pueden ser alimentadas con hidrocarburos ligeros como metano, algunos alcoholes e incluso con CO [75]. En este caso, las reacciones electroquímicas son más complejas, dado que también tiene lugar el reformado del combustible y la reacción de desplazamiento con vapor de agua (WGS, *Water Gas Shift*) [76].

Las reacciones descritas anteriormente tienen lugar realmente en los denominados puntos triples (TPB, *Triple Phase Boundary*), la interfase donde coinciden el electrodo, el electrolito y el poro (por donde circulan los gases reactantes) [77]. El electrolito de una celda SOFC debe ser un conductor iónico puro, sin conductividad electrónica. En caso contrario será necesaria una capa de barrera que impida la circulación de corriente eléctrica directamente entre ánodo y cátodo. Los electrodos, por su parte, deberán ser capaces de conducir la corriente eléctrica, pudiendo ser al mismo tiempo conductores iónicos.

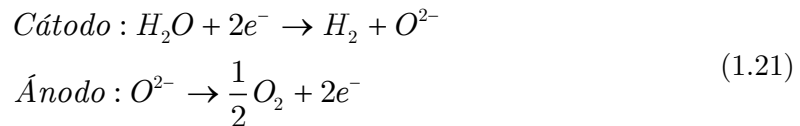
En los electrodos formados por un conductor eléctrico puro la zona de reacción queda limitada a su interfase con el electrolito. Por esto, es habitual utilizar como electrodo un composite formado por un conductor eléctrico y el material del electrolito (conductor iónico). De este modo aumenta la densidad de puntos triples en los cuales puede producirse la reacción. Sin embargo, no todos ellos tendrán el mismo potencial electroquímico, y en la práctica la reacción queda confinada a zona más próxima a la interfase. No existe consenso sobre el espesor que realmente interviene, pero todo parece indicar que a una distancia mayor de 20  $\mu\text{m}$  la actividad electroquímica disminuye significativamente [78-81].

Otra posibilidad consiste en utilizar como electrodo un material conductor mixto electrónico e iónico (MIEC, *Mixed Ionic Electronic Conductor*) [82]. De este modo se amplía la zona de reacción a toda la superficie del electrodo que esté en contacto con la porosidad abierta. Muchos de estos materiales presentan problemas de estabilidad o de

reactividad con otros componentes, aunque cada vez son más habituales por permitir una menor temperatura de operación.

### 1.4.3 Modo electrolizador

Una pila SOFC puede funcionar en modo electrolizador, descomponiendo el agua en hidrógeno y oxígeno. Esto se consigue mediante un aporte externo de energía, aplicando un potencial superior a la tensión de circuito abierto [83]. En la operación en modo electrolizador se invierte tanto el sentido del flujo de electrones del circuito eléctrico como el sentido del flujo de iones a través del electrolito. El agua presente en el cátodo se descompone gracias al aporte de electrones, generándose hidrógeno gaseoso. También se generan iones  $O^{2-}$  que circulan desde el cátodo hasta el ánodo, donde se descomponen en electrones y oxígeno gaseoso. Las reacciones que tienen lugar en modo electrolizador son:



Debido a la inversión del flujo de electrones, en modo electrolizador el electrodo de oxígeno pasa a realizar la función de ánodo mientras que el electrodo de combustible desempeña el papel de cátodo. Por esto, el modo unívoco de identificar los electrodos de una celda SOFC es en función del reactante que se encuentre en el mismo. En este trabajo se han analizado únicamente celdas en modo pila, por lo que la denominación ánodo siempre hace referencia al electrodo de hidrógeno y la denominación cátodo al electrodo de oxígeno.

La gran mayoría de celdas SOFC son capaces de operar tanto en modo pila como en modo electrolizador, consiguiendo en este último caso un elevado rendimiento en comparación a otros tipos de pila de combustible. Esto es debido a que la energía disipada eléctricamente puede aprovecharse para la electrolisis a alta temperatura. A una determinada tensión, denominada punto termoneutro, el calor generado en la celda por efecto Joule es justo el necesario para la reacción, permitiendo que el rendimiento del proceso sea prácticamente del 100 % [84].

La posibilidad de obtener hidrógeno a partir de energía eléctrica permite utilizar este gas como vector energético. Sin embargo, actualmente una gran parte del hidrógeno utilizado a nivel mundial se obtiene a partir del reformado de hidrocarburos

como el gas natural. En cualquier caso, el objetivo a largo plazo es utilizar sistemas de electrolizador-pila integrados con fuentes renovables, permitiendo almacenar la energía sobrante en forma de hidrógeno que puede ser utilizado cuando la demanda supere la generación [85].

#### 1.4.4 Rendimiento y pérdidas

Como se ha explicado, la fuerza electromotriz de una pila de combustible ideal (sin pérdidas) es directamente la variación de energía libre de Gibbs. Sin embargo, en la práctica la tensión que proporciona una pila de combustible es inferior a la teórica, debido a las irreversibilidades que se producen [77,86]. Esta diferencia entre la tensión teórica y la tensión real es un indicador de la fracción de la energía química del combustible que acaba finalmente convertida en energía eléctrica.

En primer lugar, hay que tener en cuenta que no todo el combustible que pasa por la pila ( $m_{tot}$ ) acaba reaccionando ( $m_{reac}$ ). Este combustible no reaccionado supone una primera fuente de pérdidas, que se definen en base al factor de utilización de combustible  $u_c$ .

$$u_c = \frac{m_{reac}}{m_{tot}} \quad (1.22)$$

La tensión  $V$  de una pila SOFC decrece progresivamente conforme aumenta la densidad de corriente  $j$  que se extrae de la misma, tal y como puede observarse en la Figura 1.10. Analizando esta curva con mayor detalle, podemos ver que a bajas corrientes se produce una fuerte caída no lineal debido a las pérdidas de polarización por activación  $\eta_{act}$ . Para valores de corriente intermedios esta caída sí es lineal, y se debe a las pérdidas óhmicas  $\eta_{ohm}$ . Por último, a altas densidades de corriente vuelve a producirse una caída abrupta de la tensión, a causa de las pérdidas de polarización por concentración  $\eta_{con}$ .

$$V(j) = V_{OCV} - \eta_{ohm}(j) - \eta_{act}(j) - \eta_{con}(j) \quad (1.23)$$

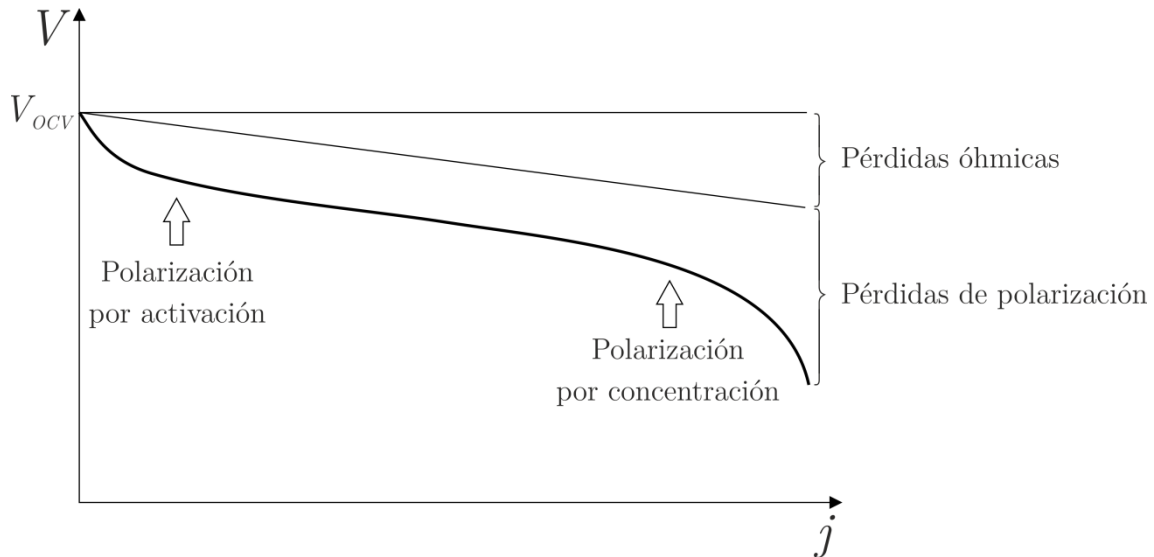


Figura 1.10 Curva de polarización de una pila SOFC donde se representan las diferentes pérdidas.

La pendiente de la curva densidad de corriente-tensión ( $j-V$ ) en cada punto representa la resistencia específica por unidad de área  $ASR$  (*Area Specific Resistance*). Este parámetro se determina rigurosamente mediante la expresión (1.23) a partir de la tensión teórica de Nernst y los valores de tensión  $V$  y densidad de corriente  $j$  en cada punto de la curva [87].

$$ASR = \frac{V_{OCV} - V}{j} \quad (1.23)$$

Todos los materiales ofrecen resistencia al paso de la corriente, generando pérdidas en forma de calor por efecto Joule, las cuales se denominan pérdidas óhmicas. En el caso de las pilas SOFC, estas pérdidas se producen principalmente en el electrolito, debido a que la conductividad iónica de este elemento es inferior a la conductividad eléctrica del resto de componentes. También pueden aparecer pérdidas óhmicas debidas a la conducción lateral de corriente eléctrica en los electrodos, especialmente en celdas con geometría tubular. Por esto es importante optimizar el diseño del ánodo y el cátodo, pudiendo ser necesario añadir capas de conducción de corriente con baja resistividad.

La resistencia óhmica del electrolito depende de la conductividad iónica del material  $\sigma$ , su espesor  $L$  y su sección  $A$ , de acuerdo a la expresión (1.24).

$$R_{ohm} = \frac{1}{\sigma} \frac{L}{A} \quad (1.24)$$

La conductividad iónica  $\sigma$  de los electrolitos sólidos más comunes aumenta con la temperatura  $T$  de modo exponencial en una relación de tipo Arrhenius. Este comportamiento puede describirse mediante la ecuación (1.25), en la que aparece un término preexponencial  $A$  dependiente del material, así como la energía de activación  $E_a$  y la constante de los gases ideales  $R$  [88].

$$\sigma(T) = \frac{A}{T} \cdot e^{-\frac{E_a}{R \cdot T}} \quad (1.25)$$

Por esto, las pérdidas óhmicas de una pila SOFC son muy dependientes de la temperatura de operación. Su valor corresponde al producto de la resistencia óhmica de la pila por la corriente que la atraviesa, por lo que en la curva  $j$ - $V$  aparecen como una caída lineal de la tensión conforme aumenta la densidad de corriente.

$$\eta_{ohm}(j) = R_{ohm} \cdot j \quad (1.26)$$

Uno de los principales objetivos de este trabajo es la reducción de las pérdidas óhmicas de las pilas SOFC. Como son directamente proporcionales al espesor del electrolito, pretendemos rebajar su espesor lo máximo posible manteniendo la resistencia mecánica necesaria. Esto lo vamos a realizar mediante mecanizado láser.

Por otro lado, las pérdidas de polarización por activación son debidas a la activación de las reacciones electroquímicas que tienen lugar en ambos electrodos. Aunque no se conoce con total exactitud cómo se producen estas reacciones, lo que sí parece estar claro es que tienen lugar en varias fases de las cuales una de ellas es la limitante. Entonces, para minimizar estas pérdidas, es importante acelerar la cinética de las reacciones electroquímicas.

En un cátodo tradicional de LSM-YSZ las principales fases de la activación del oxígeno molecular son la adsorción y posterior disociación de su molécula biatómica, su reducción a iones  $O^{2-}$  (ORR, *Oxygen Reduction Reaction*) y su incorporación al material del electrolito, tal y como se representa en la Figura 1.11 [89]. Para que se produzca cada una de estas etapas debe existir una energía que supere su umbral de activación. Además, su cinética depende de las condiciones de operación de la celda, así como de la microestructura y los materiales de los electrodos [90].

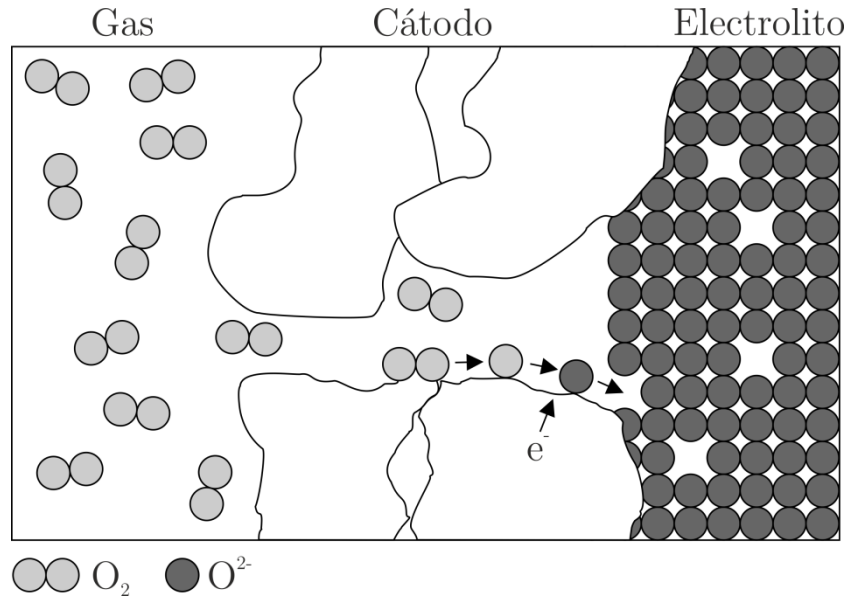


Figura 1.11 Representación de los procesos que tienen lugar en el cátodo de una celda SOFC. Adaptado de [89].

Del mismo modo, la reacción en un ánodo tradicional de Ni-YSZ también tiene lugar en una serie de etapas. En primer lugar se produce la difusión gaseosa, la disociación, adsorción y transporte de especies de hidrógeno si se utiliza este gas como combustible. A continuación se produce la reacción con los iones  $O^{2-}$  procedentes del electrolito, la formación de compuestos intermedios y por último la desorción y difusión del agua formada. En la mayoría de pilas SOFC las pérdidas de activación del ánodo son menores que las del cátodo, porque la cinética de las reacciones de este último electrodo es más lenta.

La relación entre la densidad de corriente  $j$  y las pérdidas de activación  $\eta_{act}$  de cada electrodo pueden determinarse empíricamente mediante la ecuación de Butler-Volmer, en la que  $j_0$  es la densidad de corriente de intercambio,  $\beta$  el coeficiente de transferencia de carga,  $z$  el número de electrones intercambiados,  $R$  la constante de los gases ideales y  $T$  la temperatura absoluta [77].

$$j = j_0 \left[ e^{\frac{\beta z F \eta_{act}}{RT}} + e^{\frac{(1-\beta) z F \eta_{act}}{RT}} \right] \quad (1.27)$$

El parámetro densidad de corriente de intercambio,  $j_0$ , se define como el flujo de electrones que circula entre electrolito y electrodo, en ambos sentidos, cuando la celda está a circuito abierto. Depende exponencialmente de la temperatura, así como de los materiales de ambos elementos y de su microestructura (que determina el área de contacto efectiva entre electrolito y electrodo). Por otro lado, el coeficiente de

transferencia de carga  $\beta$  se define como la fracción de las pérdidas de activación que contribuye a superar la barrera de activación de la reacción electroquímica, afectando a la cinética de la misma [91].

Una mayor densidad de zona de reacción permite mayores velocidades de conversión electroquímica y menores valores de sobrepotencial. Los electrodos con una microestructura fina, formados por materiales con tamaño de grano pequeño, suelen ser beneficiosos en cuanto a la densidad de puntos triples (TPB). Los valores de conducción electrónica y conducción iónica de los materiales también influyen, así como la facilidad de acceso a la zona de reacción por parte de los gases reactantes. Por esto, el electrodo debe tener una porosidad suficiente y estar adecuadamente interconectada.

En el caso de bajas corrientes, como suele ocurrir en las medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica, el valor de ambos exponentes de la expresión de Butler-Volmer es lo suficientemente bajo como para obtener la siguiente aproximación lineal:

$$\eta_{act} = \frac{RT}{zF} \frac{j}{j_0} \quad (1.28)$$

Las pérdidas de activación dependen inversamente de la temperatura de operación en una relación exponencial de tipo Arrhenius (1.25), teniendo por lo tanto una determinada energía de activación. Se manifiestan en la curva  $j$ - $V$  como una caída abrupta de la tensión de salida en la zona de baja densidad de corriente.

Uno de los objetivos de esta tesis es la reducción de las pérdidas de polarización de celdas SOFC. Como dependen directamente de la densidad de la zona de reacción, pretendemos microestructurar la interfase entre el electrodo y el electrolito con el objetivo de aumentar el área de contacto entre ambos elementos. Al igual que la reducción de espesor del electrolito, este proceso lo vamos a realizar mediante mecanizado láser.

Por último, las pérdidas de polarización por concentración, también denominadas de dilución, se deben a los fenómenos de difusión que impiden que los gases se renueven en la zona de reacción a la velocidad a la que son consumidos. Esto provoca un gradiente de concentraciones, es decir, la presión parcial de los gases reactantes ( $H_2$  en el ánodo y  $O_2$  en el cátodo) en los puntos triples es inferior a su presión parcial en la



cámara del electrodo. Este desplazamiento afecta a la tensión de la pila según la expresión (1.20).

Estas pérdidas dependen de la microestructura de los electrodos, que determina la densidad y la distribución de los puntos triples así como el camino que deben recorrer los gases para alcanzarlos. Electrodo demasiado gruesos o con poca permeabilidad provocarán que sean elevadas. Por esto, las pérdidas de concentración suelen ser más significativas en las celdas SOFC soportadas en un electrodo que en las soportadas en el electrolito. Estas pérdidas también dependen de la atmósfera de las cámaras anódica y catódica, que determina la presión parcial de los reactivos de la reacción electroquímica. A diferencia de las pérdidas óhmicas o las pérdidas de polarización por activación, las pérdidas de polarización por concentración son prácticamente independientes de la temperatura de operación. Se manifiestan en la curva  $j-V$  como una caída abrupta de la tensión de salida, normalmente en la zona de elevada densidad de corriente.

### 1.5 Materiales para pilas SOFC

Las pilas de combustible de óxido sólido siempre se han caracterizado por su elevada temperatura de operación, de entre 600 °C y 1000 °C, lo que supone una restricción importante en cuanto a los materiales que pueden ser usados para los distintos componentes [92-94].

Este tipo de pilas de combustible surgió en base al descubrimiento de las propiedades de conductividad iónica de la circonita estabilizada con itria (YSZ). A pesar de que más tarde se descubrieron otros electrolitos sólidos, este material continúa siendo muy común en la actualidad. Como ánodo, la elevada temperatura de operación permite utilizar metales no preciosos, destacando el uso del níquel. En cuanto al material del cátodo ha habido mayor variabilidad a lo largo de la historia, hasta que en los años 70 se descubrieron las propiedades de la manganita de lantano dopada con estroncio. Del mismo modo, también se descubrieron las ventajas de que los electrodos sean composites que contengan el propio material del electrolito. Por todo esto, la pila SOFC más común durante muchos años ha sido la formada por:

- Electrolito: YSZ (óxido de circonio dopado con óxido de itrio,  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ ).
- Ánodo: Ni/YSZ (mezcla cerámico-metálica de níquel e YSZ).

- Cátodo: LSM/YSZ (mezcla de manganita de lantano dopada con estroncio,  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ , e YSZ).

Estos materiales han destacado gracias a su robustez, compatibilidad química y térmica, durabilidad y propiedades. Sin embargo, una de las áreas de investigación en pilas SOFC más importantes se centra en la búsqueda de materiales con mejores propiedades que permitan minimizar las pérdidas ya mencionadas, y de este modo reducir la temperatura de operación. Esto posibilitaría abaratar algunos elementos auxiliares como los interconectores, sellantes, colectores de corriente, etc. También permitiría aumentar la vida útil de las pilas, al ralentizarse algunos procesos de degradación directamente relacionados con la temperatura, e incluso posibilitaría unos arranques más rápidos. El objetivo final es disminuir el coste de la energía generada mediante esta tecnología, aumentando su competitividad.

A continuación se muestran los requisitos de los diferentes componentes de una pila SOFC, así como los posibles materiales para cada uno de ellos.

### 1.5.1 *Electrolito*

Las características que debe tener el electrolito son [88]:

- Conductividad iónica elevada y conductividad eléctrica despreciable.
- Estabilidad química a altas temperaturas en atmósferas oxidantes y reductoras.
- Estabilidad térmica.
- Coeficiente de expansión térmica cercano al de los electrodos.
- Estanqueidad al paso de gases.
- Elevada resistencia mecánica, que permita espesores delgados [95].

En un electrolito sólido la movilidad de los iones a través del material viene determinada por los defectos en la red cristalina, dado que las vacantes de oxígeno permiten la conducción de estos iones por difusión. Mediante la adición de dopantes es posible incrementar este número de defectos, por esto normalmente las soluciones sólidas de óxidos presentan mayores valores de conductividad iónica que los compuestos puros.

El electrolito tradicional está formado por óxido de circonio, también denominada circona ( $\text{ZrO}_2$ ), que presenta una estructura tipo fluorita. La circona pura tiene diferentes fases en función de la temperatura: monoclinica, tetragonal y cúbica, dándose esta última solo con temperaturas superiores a 2643 K. En estado puro, este material es un aislante electrónico e iónico. La conductividad iónica se genera añadiéndole un dopante con un estado de oxidación menor, habitualmente óxido de itrio o itria ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ), formándose la circona dopada con itria  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ . De este modo se introducen cationes de  $\text{Y}^{3+}$  en la posición del  $\text{Zr}^{4+}$ , como puede observarse en la Figura 1.12 [96]. Al ser cationes de distinta valencia, el balance de carga se cumple mediante vacantes de aniones  $\text{O}^{2-}$ , las cuales permiten el transporte de iones  $\text{O}^{2-}$  a través del material mediante mecanismos de difusión. Para que tenga lugar esta difusión, y por lo tanto la conducción de iones  $\text{O}^{2-}$ , son necesarias temperaturas lo suficientemente elevadas. Esta es la causa de que la temperatura de operación de las pilas SOFC esté comprendida entre 600 °C y 1000 °C [88].

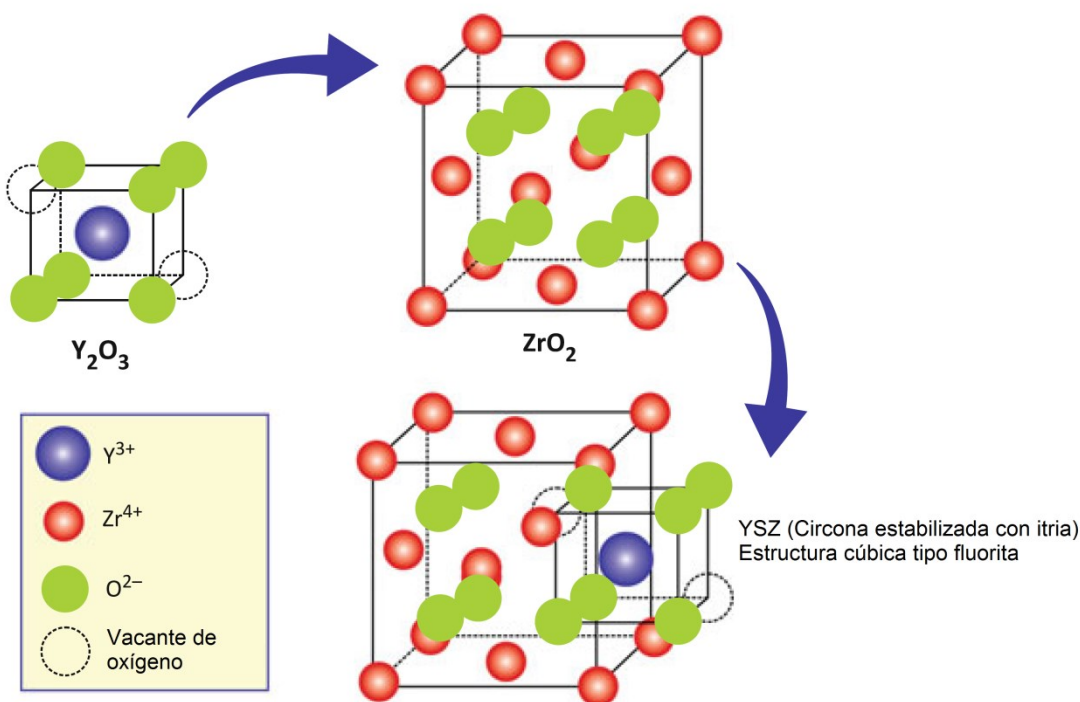


Figura 1.12 Estructura de la circona estabilizada con itria. Fuente: [96].

Además de aumentar la conductividad iónica, el dopaje de la circona con itria estabiliza la fase cúbica en un mayor rango de temperaturas, por lo que este material se denomina circona estabilizada con itria o YSZ (*Yttria Stabilized Zirconia*). Si el porcentaje de itria es del 8 % se estabiliza la fase cúbica en todo el rango de temperaturas, obteniéndose circona totalmente estabilizada,

$(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$  (8YSZ). Por otro lado, la circona dopada con un porcentaje de itria inferior, en torno al 3 %, se denominada circona parcialmente estabilizada (3YSZ). Presenta una resistencia mecánica superior pero una conductividad iónica inferior a la de la circona completamente estabilizada, por lo que no es excesivamente utilizada [97]. En esta tesis, al mencionar YSZ, realmente se hace referencia a la 8YSZ.

La YSZ no es el mejor material en cuanto a conductividad iónica, pero ha sido el electrolito de pilas SOFC más empleado por sus buenas propiedades mecánicas y térmicas, así como por su buena estabilidad química en atmósferas reductoras y oxidantes [98]. Los estudios de materiales candidatos a reemplazarlo buscan especialmente superar su conductividad iónica a temperaturas intermedias, permitiendo disminuir la temperatura de operación de las pilas.

Muchos de estos estudios se centran especialmente en la familia de las fluoritas. Una posibilidad consiste en utilizar circona dopada por otros materiales, como óxido de escandio o escandia ( $\text{Sc}_2\text{O}_3$ ), formándose  $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Sc}_2\text{O}_3)_x$  (SSZ). Este material tiene una conductividad iónica mayor que la YSZ, pero una estabilidad en fase cúbica inferior y además es más caro [99]. Otros posibles dopantes de la circona son el óxido de samario, el óxido de magnesio o el óxido de calcio, formándose en este último caso  $\text{Zr}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{3-\delta}$  (CSZ) que presenta una conductividad iónica inferior a la de la YSZ.

Dentro de los materiales con estructura de tipo fluorita también son factibles los electrolitos de óxido de cerio o ceria ( $\text{CeO}_2$ ). Este material puede doparse con diversos óxidos como el de gadolinio ( $\text{Gd}_2\text{O}_3$ ) formándose  $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$  (GDC), el de samario ( $\text{Sm}_2\text{O}_3$ ) formando  $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$  (SDC), el de itrio ( $\text{Y}_2\text{O}_3$ ) formando  $\text{Ce}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{2-\delta}$  (YDC) o el de calcio ( $\text{CaO}$ ) formando  $\text{Ce}_{1-x}\text{Ca}_x\text{O}_{2-\delta}$  (CDC). Tienen mayor conductividad iónica a bajas temperaturas que la YSZ, permitiendo reducir la temperatura de operación hasta un rango de 400-750 °C, pero presentan ciertas desventajas. La GDC se degrada rápidamente y además presenta conductividad electrónica de tipo n, siendo necesario utilizar una capa de barrera de un material aislante electrónico como la YSZ [100]. También puede producirse la reducción parcial de  $\text{Ce}^{4+}$  a  $\text{Ce}^{3+}$  bajo la atmósfera reductora del ánodo a temperaturas superiores a 600 °C, lo que introduce conductividad electrónica al electrolito. Además, esta reducción parcial provoca una expansión de la red que puede producir la rotura del material [101].

Por otro lado se están estudiando los materiales con estructura tipo perovskita, óxidos cuya fórmula general es  $\text{ABO}_3$ . Al ser dopados con elementos con menor estado

de oxidación se generan un gran número de vacantes de oxígeno. Los más utilizados son los de fórmula  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_y\text{Mg}_{1-y}\text{O}_3$  (LSGM) y  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ga}_{1-y-z}\text{Mg}_y\text{Co}_z\text{O}_3$  (LSGMC) [102,103]. Presentan una conductividad iónica superior a las fluoritas en todo el rango de temperaturas. Sin embargo, tienen tendencia a que se produzca la reducción y evaporación del óxido de galio. Además son propensos a reaccionar con los materiales del cátodo más habituales bajo atmósfera oxidante, y con determinados metales bajo atmósfera reductora. Un inconveniente adicional es el elevado precio del galio.

Otro posible material para el electrolito es el óxido de bismuto  $\text{Bi}_2\text{O}_3$ , que cuenta con excelentes valores de conductividad iónica por el elevado número de vacantes de oxígeno presentes en su red. Este material puede ser estabilizado con itria, formando el material  $(\text{Bi}_2\text{O}_3)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$  (YSB) que tiene estructura de tipo fluorita. Los materiales de tipo BIMEVOX (perovskita con capas de  $\text{Bi}_2\text{O}_2$ ) también tienen alta conductividad iónica [104]. Sin embargo, tienen problemas de estabilidad química, son termodinámicamente inestables en atmósferas reductoras, tienen tendencia a la corrosión y a reaccionar con otros componentes. Además el óxido de bismuto se volatiliza a temperaturas intermedias, por lo que su aplicación en SOFC es muy limitada.

También se ha estudiado el uso de materiales de la familia LAMOX ( $\text{La}_2\text{Mo}_2\text{O}_9$ ), que presentan valores de conductividad iónica similares a los de la circona estabilizada [105]. Sin embargo sufren cambios de fase a  $580^\circ\text{C}$  que puede provocar expansiones durante los ciclos de calentamiento y enfriamiento, causando la rotura de la celda. Otros candidatos son los pirocloros como  $\text{Gd}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  o  $\text{Gd}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$ , que presentan conductividad iónica y electrónica mixta [106]. Del mismo modo, se han evaluado materiales como la circona dopada con bario, que dopada con elementos trivalentes como el itrio ( $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_3$ ) presenta vacantes de oxígeno, aunque sus aplicaciones se centran en conductores protónicos [107].

Por otro lado, se han valorado materiales que poseen conducción iónica por mecanismo intersticial, gracias a la presencia de iones oxígeno en sus huecos intersticiales. Los más prometedores son las apatitas de silicio o germanio ( $\text{La}_{10-x}(\text{Si}/\text{Ge})_6\text{O}_{26+y}$ ) [108] o las melilitas de tipo  $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{Ga}_3\text{O}_{7+0.5x}$  [109]. Una característica destacable de estos compuestos es que su conductividad iónica disminuye con la introducción de vacantes de oxígeno, en contraposición a las fluoritas como la YSZ o la GDC. Mediante la apatita  $\text{La}_{10}\text{Si}_6\text{O}_{27}$  se han conseguido valores de conductividad iónica muy elevados, superiores a los de la YSZ [110]. Sin embargo para

ello se requiere una gran pureza, dificultando y encareciendo su fabricación [111]. Por otro lado, algunas melilitas pueden presentar problemas de reactividad con determinados electrodos [112].

En resumen, existen compuestos con mayor conductividad iónica que la circona estabilizada con itria, tal y como se muestra en la Figura 1.13 [107]. Sin embargo todos ellos presentan algún tipo de inconveniente, bien de estabilidad o bien de incompatibilidad con otros materiales, que impiden que reemplace completamente a la YSZ como electrolito de las pilas SOFC. Por esto, en esta tesis se presenta una alternativa diferente para reducir la temperatura de operación de celdas SOFC soportadas en electrolitos de YSZ, consistente en rebajar el espesor de zonas seleccionadas de este componente mediante mecanizado láser.

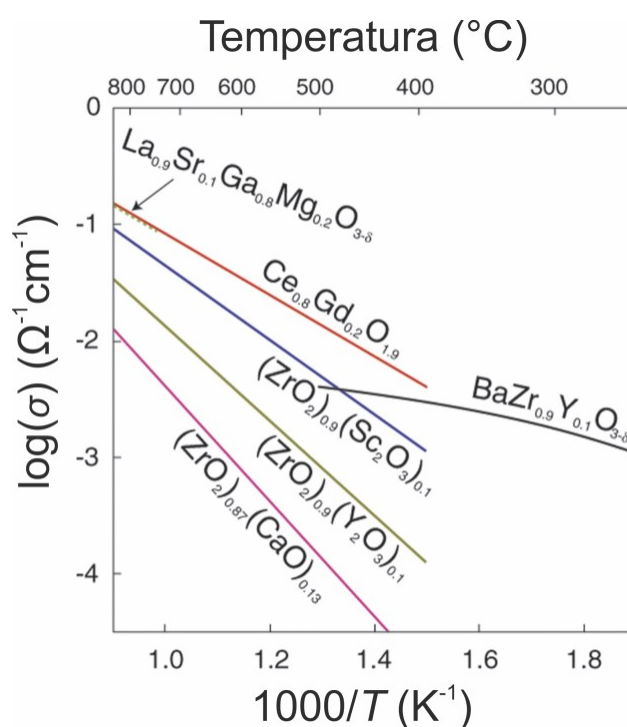


Figura 1.13 Representación gráfica de la conductividad iónica de distintos materiales en función de la temperatura. Fuente: [107].

### 1.5.2 Electrodo de oxígeno

Los principales requisitos de este electrodo son [113]:

- Elevada actividad electrocatalítica para la reducción de la molécula de oxígeno.
- Elevada conductividad eléctrica, que permita una buena distribución de corriente.

- Estabilidad química a altas temperaturas en atmósferas oxidantes.
- Estabilidad térmica.
- Coeficiente de expansión térmica cercano al del electrolito.
- Superficie específica elevada y zona de reacción abundante.
- Reducido espesor y elevada porosidad, que facilite el acceso de los gases a la zona de reacción.
- Baja sensibilidad al envenenamiento y a la deposición de contaminantes.

La atmósfera oxidante impide utilizar como electrodo de oxígeno metales comunes, mientras que los metales preciosos como el platino se evitan por ser extremadamente caros. Debido a sus buenas propiedades y a su moderado coste, son habituales los materiales de tipo perovskita, óxidos con fórmula  $ABO_3$  cuya estructura se muestra en la Figura 1.14.

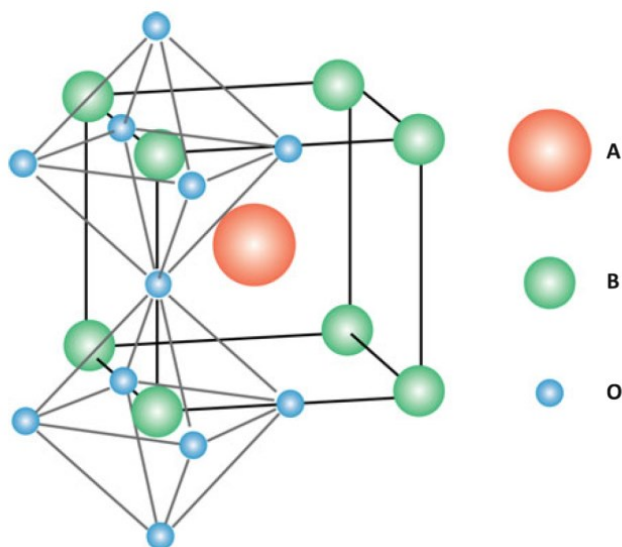


Figura 1.14 Estructura cristalina de materiales de tipo perovskita. Fuente: [96].

Dentro de los materiales con esta estructura es habitual la manganita de lantano  $LaMnO_3$  dopada con cationes de menor valencia, normalmente elementos alcalinotérreos y tierras raras como estroncio, calcio, bario o magnesio. De todos ellos, el material más destacado es la manganita de lantano dopada con estroncio  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (LSM) [114-116]. En este material, el ion  $La^{3+}$  se sustituye por  $Sr^{2+}$ , formándose un hueco electrónico en el sitio de  $Mn^{3+}$  para mantener la neutralidad eléctrica. De este modo se incrementa el número de iones  $Mn^{4+}$ , con lo que se obtiene

conductividad electrónica de tipo p. Este material presenta una conductividad eléctrica aceptable a elevadas temperaturas y elevadas presiones parciales de oxígeno, así como una buena estabilidad química y térmica.

En los electrodos de LSM puro la zona de reacción queda limitada a la interfase, dado que su conductividad iónica es prácticamente nula. Por esto, habitualmente se utiliza un composite de LSM con el material del electrolito, normalmente YSZ. De este modo se extiende la zona de reacción hacia el interior del electrodo, reduciéndose las pérdidas de activación y permitiendo densidades de corrientes mayores [117]. Además disminuye el coeficiente de expansión térmica, mejorando la integración con el electrolito de YSZ y consiguiendo una mayor estabilidad a altas temperaturas [118].

Los cátodos de LSM/YSZ siguen siendo ampliamente utilizados en la actualidad. Desafortunadamente, requieren una temperatura de operación superior a 800 °C para que la actividad electrocatalítica y por consiguiente las pérdidas de polarización por activación sean aceptables. Por esto, con el objetivo de reducir la temperatura de operación, se están estudiando otros materiales con mejores propiedades.

Una opción es la cobaltita de lantano dopada con estroncio  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  (LSC) [119]. Posee mayor conductividad electrónica que el LSM, presentando además conductividad iónica. Sin embargo, tiene problemas de compatibilidad térmica con la YSZ dado que su coeficiente de expansión es significativamente superior. Este problema puede mitigarse añadiendo hierro, como en el caso de la ferrita de lantano y estroncio  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  (LSF) o la cobaltita-ferrita de lantano y estroncio  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSCF), ambos con menor conductividad eléctrica que el LSC [92,120]. No obstante, tanto el LSC como el LSF y el LSCF presentan reactividad con la YSZ, generándose fases aislantes como el  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ . Por esto, es más habitual utilizar estos materiales junto a electrolitos de GDC. Las pilas con cátodo de LSCF y electrolito de GDC se están imponiendo progresivamente a las tradicionales, con cátodo de LSM/YSZ y electrolito de YSZ, gracias a su menor temperatura de operación.

Por otro lado, se ha estudiado el uso del bario como sustituyente del lantánido en una estructura de tipo perovskita, destacando los materiales de fórmula  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_3$  (BSCF) [121]. Mejoran la electrocatálisis a temperaturas moderadas, pero presentan problemas de estabilidad termoquímica a largo plazo [122]. También se están probando cátodos basados en perovskitas laminares como  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_5$  (LBCO), en las que los átomos de bario estabilizan las vacantes de oxígeno dentro de la



estructura [123,124]. Permiten una elevada conducción de oxígeno por su conducción preferencial laminar. Sin embargo, debido a la presencia de cobalto, su coeficiente de expansión térmica no es compatible con el de los electrolitos más habituales. Este coeficiente puede reducirse sustituyendo parcialmente el cobalto por hierro, pero esto empeora su actividad electrocatalítica.

También se ha evaluado el uso de niquelatos como electrodo de combustible de pilas SOFC, dado que presentan una rápida difusión iónica de oxígeno en el seno del material así como una rápida cinética de intercambio superficial. El más estudiado es el niquelato de lantano  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (LNO), aunque el niquelato de praseodimio  $\text{Pr}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  (PNO) presenta propiedades incluso superiores. El mayor inconveniente de estos materiales es que presentan reactividad con los electrolitos de YSZ y GDC, siendo necesario utilizar capas de barrera [125].

### 1.5.3 Electrodo de combustible

Los principales requisitos de este electrodo son [126]:

- Elevada actividad electrocatalítica para oxidar las moléculas de combustible.
- Elevada conductividad eléctrica, que permita una buena distribución de corriente.
- Estabilidad química a altas temperaturas en atmósferas reductoras.
- Estabilidad térmica.
- Coeficiente de expansión térmica cercano al del electrolito.
- Superficie específica elevada y zona de reacción abundante.
- Reducido espesor y elevada porosidad, que facilite el acceso de los gases a la zona de reacción.
- Baja sensibilidad al envenenamiento y a la deposición de contaminantes (especialmente carbono y azufre), así como tolerancia al vapor de agua.

Al igual que en otros tipos de pilas de combustible, los metales preciosos podrían ser utilizados como electrodo de combustible. Sin embargo, no son aconsejables por su precio y por la degradación que sufren a las elevadas temperaturas de operación. La atmósfera reductora del electrodo de combustible permite utilizar metales no preciosos,

destacando el níquel por su menor coste y su buena actividad electrocatalítica frente a otras opciones como cobalto, rutenio, rodio o paladio [127]. El rutenio sería una buena alternativa al níquel de no ser por su elevado coste, dado que presenta una buena actividad catalítica, elevada conductividad y resistencia a la deposición de carbono. Permitiría la alimentación de la pila por una gran variedad de hidrocarburos, incluso de cadena larga [128].

El níquel metálico presenta una rápida sinterización y crecimiento de grano a elevadas temperaturas, disminuyendo progresivamente la zona activa de reacción así como la porosidad. Además el coeficiente de expansión del níquel es mayor al de los electrolitos más comunes, pudiéndose producir delaminaciones por los ciclos de calentamiento y enfriamiento. H. S. Spacil observó que estos problemas se minimizaban combinando el níquel con el material del electrolito (normalmente YSZ) [40]. El uso de un cermet cerámico metálico Ni-YSZ permite extender la zona de reacción, mejora la integración con el electrolito y además la fase cerámica limita el crecimiento de grano [129]. Este electrodo presenta buenas propiedades catalíticas para la oxidación del combustible y buenas propiedades de colección de corriente, por lo que su rendimiento no suele ser limitante en la celda. Por lo tanto, la búsqueda de sustitutos se centra en evitar problemas concretos o bien en reducir significativamente la temperatura de operación. Un problema de los ánodos de níquel es que pueden oxidarse rápidamente a elevadas temperaturas si se interrumpe el suministro de combustible, provocando una expansión térmica capaz de dañar completamente la celda [130]. Otro de los inconvenientes de este material es su facilidad para el envenenamiento por azufre o por la deposición de nanofibras de carbono, que limita el uso de hidrocarburos como combustible [131]. El níquel puede mezclarse con ceria o molibdeno para minimizar estos problemas de deposición de carbono al utilizar hidrocarburos [132]. También se han estudiado cermets de Ni-GDC que permiten mejorar la conductividad iónica y electrónica, aumentar la actividad catalítica y evitar la deposición de carbono. Sin embargo, estos ánodos presentan inestabilidad termoelástica [133-135].

Para evitar la deposición de carbono al utilizar hidrocarburos puede utilizarse cobre, pero este material por sí solo no cataliza la reacción de oxidación del combustible [99]. Por esto, pueden emplearse cermets basados en cobre con una fase conductora iónica, como los compuestos Cu/YSZ, Cu/CeO<sub>2</sub>/YSZ, y Cu/CeO<sub>2</sub>/SDC [136]. En estos compuestos el cobre aporta la conducción electrónica y los elementos restantes la conducción iónica así como la catálisis en atmósferas reductoras [137]. El cobre es más

económico que el níquel y presenta una buena densificación junto a la YSZ, pero lamentablemente presenta reactividad con este último material [138,139]. Además, los cermetes de cobre no resisten temperaturas superiores a 800 °C debido al bajo punto de fusión de este metal, dificultando la sinterización posterior de muchos de los electrolitos y cátodos habituales. Por esto, su aplicación hasta la fecha ha sido limitada. Por otro lado, la expansión que sufre el cerio en atmósferas reductoras puede ocasionar problemas mecánicos. También es factible utilizar un cermet Ni/Cu/GDC, con buenos resultados a temperaturas intermedias [131].

Además de metales, se han estudiado materiales con estructura de tipo perovskitas para el electrodo de hidrógeno. Por un lado, los compuestos de cromo de tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$  son prometedores porque no catalizan la deposición de carbono, permitiendo la oxidación directa de hidrocarburos como metano. Las perovskitas mejoran su actividad catalítica al aumentar la conductividad iónica, lo que se puede lograr dopándolas con metales de transición (manganeso hierro, cobalto, níquel, cobre, rutenio, cerio, etc.) en el lugar del cromo para crear vacantes de oxígeno [140,141]. Algunos compuestos de tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Cr}_{1-y}\text{M}_y\text{O}_3$ , (donde M es un metal de transición) como el  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  presentan unos resultados electroquímicos similares al níquel. Sin embargo no tienen suficiente estabilidad en atmósfera reductora durante largos períodos [142].

Del mismo modo, se está estudiando utilizar compuestos de titanio, como el  $\text{SrTiO}_3$  dopado con itrio o lantano que presenta una gran estabilidad al ciclado redox [143-145]. Otros compuestos del tipo  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ti}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  (LSTF) destacan por su tolerancia al azufre, permitiendo oxidar directamente algunos hidrocarburos. Sin embargo, los resultados son inferiores al ánodo convencional de Ni-YSZ en cuanto a conductividad y compatibilidad con el electrolito, teniendo además un mayor coste. Por otro lado, los compuestos de tipo LSCF son buenos catalizadores de la reacción de oxidación pero poco estables bajo reducidas presiones parciales de oxígeno [146,147]. Esto puede mejorarse mezclándolos con ceria dopada con gadolinio, pero al tener conductividad electrónica de tipo p son más adecuados para el electrodo de oxígeno.

## 1.6 Objetivos

La pila SOFC es un dispositivo muy prometedor y con un gran potencial. Sin embargo, todavía no es rentable en su estado actual de desarrollo tecnológico. Para lograrlo, es necesario reducir el coste y sobre todo mejorar la eficiencia de esta

tecnología. Esta mejora del rendimiento podría conseguirse utilizando materiales con mejores propiedades, pero los que se han evaluado hasta el momento, o bien son excesivamente caros, o bien presentan efectos secundarios perjudiciales. Por esto, los materiales tradicionales (ánodo de Ni-YSZ, electrolito de YSZ y cátodo de LSM-YSZ o LSCF) continúan siendo ampliamente utilizados.

Otra forma de mejorar las prestaciones de las SOFC consiste en optimizar el diseño y la microestructura de sus componentes. En este sentido, uno de los objetivos de este trabajo es la fabricación de celdas SOFC soportadas en el electrolito con una menor resistencia óhmica, utilizando los materiales tradicionales. Esto se pretende conseguir mediante electrolitos de espesor reducido capaces de soportar los esfuerzos mecánicos a los que se verán sometidos como soporte de celdas SOFC. Estas celdas tendrían un rendimiento global más elevado dado que combinarían las numerosas ventajas de esta configuración con la menor temperatura de operación de las celdas soportadas en el ánodo.

Sin embargo, con las técnicas de fabricación convencionales es imposible realizar electrolitos lo suficientemente delgados y a su vez capaces de soportar los esfuerzos mecánicos necesarios. Por esto, en esta tesis vamos a utilizar el mecanizado láser. Esta técnica se ha impuesto en los últimos años para el tratamiento de materiales cerámicos debido a su versatilidad, a su extraordinaria precisión y a la progresiva disminución del coste de los equipos. Mediante mecanizado láser es posible adelgazar zonas seleccionadas del electrolito, manteniendo las zonas circundantes inalteradas y con su espesor original para que tengan la resistencia mecánica necesaria. Este trabajo será descrito en el capítulo 3 *“Preparación y caracterización de electrolitos adelgazados por mecanizado láser”* y en el capítulo 4 *“Preparación de celdas SOFC con electrolitos adelgazados”*.

Otro de los objetivos principales es la reducción de las pérdidas de polarización de las celdas SOFC. Estas pérdidas son directamente proporcionales al área de contacto entre electrolito y electrodo. Por esto, para reducirlas hemos propuesto corrugar la superficie del electrolito, aumentando el área efectiva de contacto entre ambos elementos. Esta tarea la vamos a realizar también mediante mecanizado láser. Tras la obtención de los electrolitos microestructurados, fabricaremos celdas SOFC con las técnicas convencionales, con las que tenemos una amplia experiencia. Depositaremos los electrodos mediante inmersión, y los sinterizaremos aplicando presión para asegurar un buen contacto entre las distintas capas. Todas estas celdas las caracterizaremos

electroquímicamente, comparándolas con celdas similares pero con el electrolito sin modificar, para determinar el incremento en el rendimiento que se consigue gracias a estas mejoras. Este trabajo será descrito en el capítulo 5, *“Preparación y caracterización de interfases corrugadas electrodo-electrolito mediante mecanizado láser”*

Por último, es importante destacar que este trabajo se ha realizado con el propósito último de desarrollar un avance tecnológico en las pilas SOFC. En este estudio inicial se han realizado experimentos y medidas con celdas fabricadas manualmente mediante técnicas convencionales. Las técnicas más importantes que requiere este proceso, como el mecanizado láser y la deposición de capas, son fácilmente automatizables, por lo que es viable su implementación en un proceso industrial de producción en serie.

## 1.7 Referencias

- [1] V. Smil, *Energy in world history*, Westview Press, Boulder, CO (United States) (1994)
- [2] *Overview*, en *International Energy Outlook 2017*, pp. 3-30, U.S. Energy Information Administration (2017)
- [3] H. Ritchie, M. Roser, *Energy Production & Changing Energy Sources*, <https://ourworldindata.org/energy-production-and-changing-energy-sources>, disponible 17/08/2018
- [4] T. L. Root, J. T. Price, K. R. Hall, S. H. Schneider, C. Rosenzweig, J. A. Pounds, *Fingerprints of global warming on wild animals and plants*, *Nature*, 421, pp. 57-60 (2003)
- [5] S. M. Vicente-Serrano, S. Beguería, J. I. López-Moreno, *A multiscalar drought index sensitive to global warming: the standardized precipitation evapotranspiration index*, *Journal of Climate*, 23, pp. 1696-1718 (2010)
- [6] W. M. Organization, *The State of Greenhouse Gases in the Atmosphere Based on Global Observations through 2016*, WMO Greenhouse Gas Bulletin, 13, pp. 1-8 (2012)
- [7] M. K. Hubbert, *Nuclear energy and the fossil fuel*, en *Drilling and production practice*, pp. 1-40, Texas (1956)
- [8] P. Le Billon, A. Cervantes, *Oil Prices, Scarcity, and Geographies of War*, *Annals of the Association of American Geographers*, 99, pp. 836-844 (2009)
- [9] B. B. F. Wittneben, *The impact of the Fukushima nuclear accident on European energy policy*, *Environ Sci Policy*, 15, pp. 1-3 (2012)
- [10] M. Hulme, *1.5 °C and climate research after the Paris Agreement*, *Nature Climate Change*, 6, pp. 222-224 (2016)
- [11] European Commission, [https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2020\\_en](https://ec.europa.eu/clima/policies/strategies/2020_en), disponible 17/08/2018
- [12] *Demanda de energía en España*, en *La Energía en España 2015*, pp. 29-36, Ministerio de Industria, Energía y Turismo (2016)
- [13] NASA, [https://www.nasa.gov/mission\\_pages/sdo/science/solar-irradiance.html](https://www.nasa.gov/mission_pages/sdo/science/solar-irradiance.html), disponible 17/08/2018
- [14] J. P. Barton, D. G. Infield, *Energy storage and its use with intermittent renewable energy*, *IEEE Transactions on Energy Conversion*, 19, pp. 441-448 (2004)

- [15] B. Dunn, H. Kamath, J.-M. Tarascon, *Electrical energy storage for the grid: a battery of choices*, *Science*, 334, pp. 928-935 (2011)
- [16] A. Khaligh, Z. Li, *Battery, ultracapacitor, fuel cell, and hybrid energy storage systems for electric, hybrid electric, fuel cell, and plug-in hybrid electric vehicles: State of the art*, *IEEE transactions on Vehicular Technology*, 59, pp. 2806-2814 (2010)
- [17] W. Buckles, W. V. Hassenzahl, *Superconducting magnetic energy storage*, *IEEE Power Engineering Review*, 20, pp. 16-20 (2000)
- [18] P. J. Hall, E. J. Bain, *Energy-storage technologies and electricity generation*, *Energy Policy*, 36, pp. 4352-4355 (2008)
- [19] J. A. Turner, *Sustainable hydrogen production*, *Science*, 305, pp. 972-974 (2004)
- [20] U.S. Department of Energy, <https://energy.gov/eere/fuelcells/comparison-fuel-cell-technologies>, disponible 17/08/2018
- [21] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel cell systems explained*, J. Wiley Chichester, UK (2003)
- [22] A. B. Stambouli, E. Traversa, *Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy*, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, pp. 433-455 (2002)
- [23] C. Rayment, S. Sherwin, *Introduction to Fuel Cell Technology*, Department of Aerospace and Mechanical Engineering, University of Notre Dame, Notre Dame, EE. UU. (2003)
- [24] H. B. Callen, *Procesos y máquinas térmicas*, en *Termodinámica, Introducción a las teorías físicas de la termostática del equilibrio y de la termodinámica irreversible*, pp. 58-82, AAPT (1998)
- [25] K. Kendall, *Introduction to SOFCs*, en *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century*, pp. 1-24, Academic Press (2016)
- [26] K. Kendall, *History*, en *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century*, pp. 25-50, Academic Press (2016)
- [27] Smithsonian National Museum of American History, <http://americanhistory.si.edu/fuelcells/>, disponible 17/08/2018
- [28] W. Nicholson, A. Carlisle, *Account of the new electrical or galvanic apparatus of Sig. Alex. Volta, and experiments performed with the same*, *Journal of Natural Philosophy, Chemistry and the Arts*, 4, pp. 179-191 (1800)

- [29] W. R. Grove, *XLI. On the gas voltaic battery. Experiments made with a view of ascertaining the rationale of its action and its application to eudiometry*, The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science, 24, pp. 268-278 (1844)
- [30] L. Mond, C. Langer, *A new form of gas battery*, Proceedings of the Royal Society of London, 46, pp. 296-304 (1889)
- [31] W. Ostwald, *Die wissenschaftliche Elektrochemie der Gegenwart und die technische der Zukunft*, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 15, pp. 409-421 (1894)
- [32] M. Faraday, *Experimental researches in electricity. Fourth series*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 123, pp. 507-522 (1833)
- [33] W. Nernst, *Verfahren zur Erzeugung von elektrischem Glühlicht*, Deutsches Reichspatent 104872 (1899)
- [34] W. C. Heraeus, *Über die elektrolytische Leitung fester Körper bei sehr hohen Temperaturen*, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 6, pp. 41-43 (1899)
- [35] W. Nernst, *Material for electric-lamp glowers*, U.S. Patent 685730 (1899)
- [36] E. Baur, H. Preis, *Über Brennstoff-Ketten mit Festleitern*, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 43, pp. 727-732 (1937)
- [37] W. Schottky, *Über stromliefernde Prozesse im Konzentrationsgefälle fester Elektrolyte*, Wissenschaftliche Veröffentlichungen der Siemens Werke, 14, pp. 1-19 (1935)
- [38] C. Wagner, *Über den Mechanismus der elektrischen Stromleitung im Nernststift*, Naturwissenschaften, 31, pp. 265-268 (1943)
- [39] F. Hund, *Anomale Mischkristalle im System  $ZrO_2$ - $Y_2O_3$  Kristallbau der Nernst-Stifte*, Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie, 55, pp. 363-366 (1951)
- [40] H. S. Spacil, *Electrical device including nickel-containing stabilized zirconia electrode*, U.S. Patent 3503809 (1964)
- [41] D. B. Meadowcroft, *Some properties of strontium-doped lanthanum chromite*, Journal of Physics D: Applied Physics, 2, pp. 1225-1233 (1969)
- [42] J. E. Bauerle, *Study of solid electrolyte polarization by a complex admittance method*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 30, pp. 2657-2670 (1969)



- [43] A. O. Isenberg, *Recent advancements in solid electrolyte fuel cell technology*, en *National Fuel Cell Seminar*, pp. 154-156 (1982)
- [44] W. J. Dollard, *Solid Oxide Fuel Cell developments at Westinghouse*, *Journal of Power Sources*, 37, pp. 133-139 (1992)
- [45] P. Reichner, J. M. Makiel, *Development Status of Multi-Cell Solid Oxide Fuel Cell Generators*, en *National Fuel Cell Seminar Abstracts, Courtesy Associates, Inc., Washington DC*, pp. 32-35 (1986)
- [46] J. Sukkel, *Two years experience with the 100 kW SOFC Cogeneration Unit at Arnhem*, en *Proceedings of the 4th European SOFC Forum, Lucerne, Switzerland*, pp. 159-166 (2000)
- [47] N. M. Alford, J. D. Birchall, K. Kendall, *Article of ceramic material and production thereof*, European Patent Publication 0288208 (1988)
- [48] A. F. Massardo, F. Lubelli, *Internal reforming solid oxide fuel cell-gas turbine combined cycles (IRSOFC-GT): Part A: Cell model and cycle thermodynamic analysis*, *J. Eng. Gas Turbines Power*, 122, pp. 27-35 (1998)
- [49] G. W. Franklin, C. D. James, *Fluorocarbon vinyl ether polymers*, U.S. Patent 3282875 (1966)
- [50] W. T. Grubb, L. W. Niedrach, *A high performance saturated hydrocarbon fuel cell*, *Journal of The Electrochemical Society*, 110, pp. 1086-1087 (1963)
- [51] K. V. Kordesch, *25 years of fuel cell development (1951-1976)*, *Journal of The Electrochemical Society*, 125, pp. 77C-91C (1978)
- [52] S. J. McPhail, L. Leto, C. Boigues-Muñoz, *The Yellow Pages of SOFC Technology-International Status of SOFC Deployment 2012-2013*, ENEA, Rome, pp. 1-49 (2013)
- [53] J. Otomo, J. Oishi, T. Mitsumori, H. Iwasaki, K. Yamada, *Evaluation of cost reduction potential for 1 kW class SOFC stack production: Implications for SOFC technology scenario*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, pp. 14337-14347 (2013)
- [54] N. Brandon, *Solid Oxide Fuel Cell Lifetime and Reliability*, Academic Press (2017)
- [55] H. Yokokawa, H. Tu, B. Iwanschitz, A. Mai, *Fundamental mechanisms limiting solid oxide fuel cell durability*, *Journal of Power Sources*, 182, pp. 400-412 (2008)
- [56] M. Andersson, B. Sundèn, *Technology review – Solid Oxide Fuel Cell*, Swedish Electromobility Centre, Energiforsk, pp. 1-44 (2017)

- [57] W. Bujalski, C. M. Dikwal, K. Kendall, *Cycling of three solid oxide fuel cell types*, Journal of Power Sources, 171, pp. 96-100 (2007)
- [58] N. Q. Minh, *Cell and stack design, fabrication and performance*, en *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century*, pp. 255-282, Academic Press (2016)
- [59] S. C. Singhal, *Solid Oxide Fuel Cells for stationary, mobile, and military applications*, Solid State Ionics, 152, pp. 405-410 (2002)
- [60] J. W. Fergus, *Sealants for solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 147, pp. 46-57 (2005)
- [61] G. Kaur, *Sealing Concepts Glasses as Sealants*, en *Solid Oxide Fuel Cell Components*, pp. 149-213, Springer (2016)
- [62] C. Voisard, *Manufacturing solid oxide fuel cells for the sulzer hexis stationary system*, International Journal of Applied Ceramic Technology, 1, pp. 31-35 (2004)
- [63] V. Lawlor, *Review of the micro-tubular solid oxide fuel cell (Part II: Cell design issues and research activities)*, Journal of Power Sources, 240, pp. 421-441 (2013)
- [64] Y. Du, C. Finnerty, J. Jiang, *Thermal stability of portable microtubular SOFCs and stacks*, Journal of The Electrochemical Society, 155, pp. B972-B977 (2008)
- [65] A. L. Facci, V. Cigolotti, E. Jannelli, S. Ubertini, *Technical and economic assessment of a SOFC-based energy system for combined cooling, heating and power*, Applied Energy, 192, pp. 563-574 (2017)
- [66] SolidPower, <http://www.solidpower.com/en/bluegen/>, disponible 17/08/2018
- [67] *IKEA plugs in Bloom Energy SOFC system for San Diego store*, Fuel Cells Bulletin, 2017, pp. 4-5 (2017)
- [68] Y. Kobayashi, K. Tomida, M. Nishiura, K. Hiwatashi, H. Kishizawa, K. Takenobu, *Development of next-generation large-scale SOFC toward realization of a hydrogen society*, Mitsubishi Heavy Industries Technical Review, 52, pp. 111-116 (2015)
- [69] *Mitsubishi Hitachi to integrate SOFC with micro gas turbine for Kyushu University demonstration* (2014)
- [70] G. Kaur, *Thermodynamics, Performance, and Configurations of SOFC*, en *Solid Oxide Fuel Cell Components*, pp. 123-148, Springer (2016)

- [71] W. Winkler, *Thermodynamics*, en *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century*, pp. 51-83, Academic Press (2016)
- [72] C. Rayment, S. Sherwin, *Open Circuit Voltage and Efficiency*, en *Introduction to Fuel Cell Technology*, pp. 19-28, Department of Aerospace and Mechanical Engineering, University of Notre Dame, Notre Dame, EE. UU. (2003)
- [73] F. D. Rossini, *Heat and free energy of formation of water and of carbon monoxide*, Journal of Research of the National Bureau of Standards, 22, pp. 407-414 (1939)
- [74] N. Q. Minh, T. Takahashi, *Principles of operation*, en *Science and technology of ceramic fuel cells*, pp. 15-40, Elsevier (1995)
- [75] S. Sui, G. H. Xiu, *Fuels and fuel processing in SOFC applications*, en *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century*, pp. 461-495, Academic Press (2016)
- [76] D. S. Newsome, *The water-gas shift reaction*, Catalysis Reviews Science and Engineering, 21, pp. 275-318 (1980)
- [77] S. B. Adler, *Sources of cell and electrode polarisation losses in SOFCs*, en *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century*, pp. 357-381, Academic Press (2016)
- [78] K. Miyawaki, M. Kishimoto, H. Iwai, M. Saito, H. Yoshida, *Comprehensive understanding of the active thickness in solid oxide fuel cell anodes using experimental, numerical and semi-analytical approach*, Journal of Power Sources, 267, pp. 503-514 (2014)
- [79] M. Brown, S. Primdahl, M. Mogensen, *Structure/performance relations for Ni/Yttria-stabilized zirconia anodes for solid oxide fuel cells*, Journal of The Electrochemical Society, 147, pp. 475-485 (2000)
- [80] A. Barbucci, M. P. Carpanese, M. Viviani, N. Vatistas, C. Nicolella, *Morphology and electrochemical activity of SOFC composite cathodes: I. experimental analysis*, Journal of Applied Electrochemistry, 39, pp. 513-521 (2009)
- [81] S. B. Adler, *Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes*, Chemical Reviews, 104, pp. 4791-4844 (2004)
- [82] E. Wachsman, T. Ishihara, J. Kilner, *Low-temperature solid-oxide fuel cells*, MRS Bulletin, 39, pp. 773-779 (2014)
- [83] A. Brisse, J. Schefold, M. Zahid, *High temperature water electrolysis in solid oxide cells*, International Journal of Hydrogen Energy, 33, pp. 5375-5382 (2008)

- [84] M. Laguna-Bercero, R. Campana, A. Larrea, J. Kilner, V. Orera, *Performance and Aging of Microtubular YSZ-based Solid Oxide Regenerative Fuel Cells*, Fuel Cells, 11, pp. 116-123 (2011)
- [85] R. K. Akikur, R. Saidur, H. W. Ping, K. R. Ullah, *Performance analysis of a co-generation system using solar energy and SOFC technology*, Energy Conversion and Management, 79, pp. 415-430 (2014)
- [86] G. Kaur, *Cell Voltages, Polarisation and Performances*, en *Solid Oxide Fuel Cell Components*, pp. 43-78, Springer (2016)
- [87] T. Li, W. Wang, *Testing of electrodes, cells and short stacks*, en *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century*, pp. 383-406, Academic Press (2016)
- [88] J.A. Kilner, J. Druce, T. Ishihara, *Electrolytes*, en *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century*, pp. 85-132, Academic Press (2016)
- [89] J. Maier, *Solid state electrochemistry: measurement techniques and applications*, en *Physical chemistry of ionic materials: ions and electrons in solids*, pp. 399-499, John Wiley & Sons (2004)
- [90] A. V. Virkar, J. Chen, C. W. Tanner, J.-W. Kim, *The role of electrode microstructure on activation and concentration polarizations in solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, 131, pp. 189-198 (2000)
- [91] D. Noren, M. Hoffman, *Clarifying the Butler–Volmer equation and related approximations for calculating activation losses in solid oxide fuel cell models*, Journal of Power Sources, 152, pp. 175-181 (2005)
- [92] A. J. Jacobson, *Materials for solid oxide fuel cells*, Chemistry of Materials, 22, pp. 660-674 (2009)
- [93] S. C. Singhal, *Advances in solid oxide fuel cell technology*, Solid State Ionics, 135, pp. 305-313 (2000)
- [94] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani, *Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review*, Progress in Materials Science, 72, pp. 141-337 (2015)
- [95] A. Selcuk, A. Atkinson, *Elastic properties of ceramic oxides used in solid oxide fuel cells (SOFC)*, Journal of the European Ceramic Society, 17, pp. 1523-1532 (1997)
- [96] G. Kaur, *SOFC Technology Its Working and Components*, en *Solid Oxide Fuel Cell Components*, pp. 79-122, Springer (2016)

- [97] H. G. Scott, *Phase relationships in the zirconia-yttria system*, Journal of Materials Science, 10, pp. 1527-1535 (1975)
- [98] B. Butz, *Fundamentals*, en *Yttria-Doped Zirconia as Solid Electrolyte for Fuel-Cell Applications*, pp. 5-36, Karlsruhe Institutes für Technologie (KIT), Karlsruhe, Alemania (2009)
- [99] K. C. Wincewicz, J. S. Cooper, *Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives*, Journal of Power Sources, 140, pp. 280-296 (2005)
- [100] C. Brahim, A. Ringuedé, E. Gourba, M. Cassir, A. Billard, P. Briois, *Electrical properties of thin bilayered YSZ/GDC SOFC electrolyte elaborated by sputtering*, Journal of Power Sources, 156, pp. 45-49 (2006)
- [101] T.-N. Lin, M.-C. Lee, R.-J. Yang, J.-C. Chang, W.-X. Kao, L.-S. Lee, *Chemical state identification of Ce<sup>3+</sup>/Ce<sup>4+</sup> in the Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>2-δ</sub> electrolyte for an anode-supported solid oxide fuel cell after long-term operation*, Materials Letters, 81, pp. 185-188 (2012)
- [102] T. Ishihara, H. Matsuda, Y. Takita, *Doped LaGaO<sub>3</sub> perovskite type oxide as a new oxide ionic conductor*, Journal of The Electrochemical Society, 116, pp. 3801-3803 (1994)
- [103] J. W. Fergus, *Electrolytes for solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 162, pp. 30-40 (2006)
- [104] F. Abraham, J. C. Boivin, G. Mairesse, G. Nowogrocki, *The BIMEVOX series: a new family of high performances oxide ion conductors*, Solid State Ionics, 40, pp. 934-937 (1990)
- [105] P. Lacorre, F. Goutenoire, O. Bohnke, R. Retoux, Y. Laligant, *Designing fast oxide-ion conductors based on La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub>*, Nature, 404, pp. 856-858 (2000)
- [106] H. L. Tuller, *Semiconduction and mixed ionic-electronic conduction in nonstoichiometric oxides: impact and control*, Solid State Ionics, 94, pp. 63-74 (1997)
- [107] S. M. Haile, *Materials for fuel cells*, Materials Today, 6, pp. 24-29 (2003)
- [108] P. M. Panchmatia, A. Orera, G. J. Rees, M. E. Smith, J. V. Hanna, P. R. Slater, M. S. Islam, *Oxygen defects and novel transport mechanisms in apatite ionic conductors: combined <sup>17</sup>O NMR and modeling studies*, Angewandte Chemie International Edition, 50, pp. 9328-9333 (2011)
- [109] X. Kuang, M. A. Green, H. Niu, P. Zajdel, C. Dickinson, J. B. Claridge, L. Jantsky, M. J. Rosseinsky, *Interstitial oxide ion conductivity in the layered tetrahedral network melilite structure*, Nature materials, 7, pp. 498-504 (2008)

- [110] S. Nakayama, M. Sakamoto, *Electrical properties of new type high oxide ionic conductor  $RE_{10}Si_6O_{27}$  ( $RE = La, Pr, Nd, Sm, Gd, Dy$ )*, Journal of the European Ceramic Society, 18, pp. 1413-1418 (1998)
- [111] Y. Ma, M. Moliere, Z. Yu, N. Fenineche, O. Elkedim, *Novel chemical reaction co-precipitation method for the synthesis of apatite-type lanthanum silicate as an electrolyte in SOFC*, Journal of Alloys and Compounds, 723, pp. 418-424 (2017)
- [112] A. Mancini, V. Felice, I. N. Sora, L. Malavasi, C. Tealdi, *Chemical compatibility study of melilite-type gallate solid electrolyte with different cathode materials*, Journal of Solid State Chemistry, 213, pp. 287-292 (2014)
- [113] T. Kawada, T. Horita, *Cathodes*, en *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century*, pp. 161-193, Academic Press (2016)
- [114] S. P. Jiang, *Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells: a review*, Journal of Materials Science, 43, pp. 6799-6833 (2008)
- [115] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, *Perovskite-type oxides as oxygen electrodes for high temperature oxide fuel cells*, Solid State Ionics, 22, pp. 241-246 (1987)
- [116] J. H. Kuo, H. U. Anderson, D. M. Sparlin, *Oxidation-reduction behavior of undoped and Sr-doped  $LaMnO_3$ : Defect structure, electrical conductivity, and thermoelectric power*, Journal of Solid State Chemistry, 87, pp. 55-63 (1990)
- [117] E. P. Murray, T. Tsai, S. A. Barnett, *Oxygen transfer processes in (La, Sr)  $MnO_3$ / $Y_2O_3$ -stabilized  $ZrO_2$  cathodes: an impedance spectroscopy study*, Solid State Ionics, 110, pp. 235-243 (1998)
- [118] J.-D. Kim, G.-D. Kim, J.-W. Moon, Y.-i. Park, W.-H. Lee, K. Kobayashi, M. Nagai, C.-E. Kim, *Characterization of LSM-YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy*, Solid State Ionics, 143, pp. 379-389 (2001)
- [119] C. S. Tedmon, H. S. Spacil, S. P. Mitoff, *Cathode materials and performance in high-temperature zirconia electrolyte fuel cells*, Journal of The Electrochemical Society, 116, pp. 1170-1175 (1969)
- [120] Y. Teraoka, H.-M. Zhang, S. Furukawa, N. Yamazoe, *Oxygen permeation through perovskite-type oxides*, Chemistry Letters, 14, pp. 1743-1746 (1985)
- [121] Z. Shao, S. M. Haile, *A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells*, Nature, 431, pp. 170-173 (2004)

- [122] W. Zhou, R. Ran, Z. Shao, *Progress in understanding and development of Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>-based cathodes for intermediate-temperature solid-oxide fuel cells: a review*, Journal of Power Sources, 192, pp. 231-246 (2009)
- [123] A. Tarancón, S. J. Skinner, R. J. Chater, F. Hernandez-Ramirez, J. A. Kilner, *Layered perovskites as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells*, Journal of Materials Chemistry, 17, pp. 3175-3181 (2007)
- [124] A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau, *Structural and Magnetic Studies of Ordered Oxygen-Deficient Perovskites LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>, Closely Related to the “112” Structure*, Journal of Solid State Chemistry, 142, pp. 247-260 (1999)
- [125] M. Laguna-Bercero, H. Monzón, A. Larrea, V. Orera, *Improved stability of reversible solid oxide cells with a nickelate-based oxygen electrode*, Journal of Materials Chemistry A, 4, pp. 1446-1453 (2016)
- [126] M. Cassidy, P. A. Connor, J. T. S. Irvine, C. D. Savaniu, *Anodes*, en *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century*, pp. 133-160, Academic Press (2016)
- [127] S. P. S. Badwal, K. Foger, *Solid oxide electrolyte fuel cell review*, Ceramics International, 22, pp. 257-265 (1996)
- [128] Z. Zhan, S. A. Barnett, *An octane-fueled solid oxide fuel cell*, Science, 308, pp. 844-847 (2005)
- [129] B. S. Prakash, S. S. Kumar, S. T. Aruna, *Properties and development of Ni/YSZ as an anode material in solid oxide fuel cell: a review*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 36, pp. 149-179 (2014)
- [130] H. Monzón, M. A. Laguna-Bercero, *Redox-cycling studies of anode-supported microtubular solid oxide fuel cells*, International Journal of Hydrogen Energy, 37, pp. 7262-7270 (2012)
- [131] C. Sun, U. Stimming, *Recent anode advances in solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 171, pp. 247-260 (2007)
- [132] S. P. Jiang, S. H. Chan, *A review of anode materials development in solid oxide fuel cells*, Journal of Materials Science, 39, pp. 4405-4439 (2004)
- [133] O. A. Marina, C. Bagger, S. Primdahl, M. Mogensen, *A Solid Oxide Fuel Cell with a gadolinia-doped ceria anode: preparation and performance*, Solid State Ionics, 123, pp. 199-208 (1999)
- [134] S. J. A. Livermore, J. W. Cotton, R. M. Ormerod, *Fuel reforming and electrical performance studies in intermediate temperature ceria-gadolinia-based SOFCs*, Journal of Power Sources, 86, pp. 411-416 (2000)

- [135] B. Rösch, H. Tu, A. O. Störmer, A. C. Müller, U. Stimming, *Electrochemical characterization of Ni-Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>2-δ</sub> for SOFC anodes*, Solid state ionics, 175, pp. 113-117 (2004)
- [136] S. P. S. Shaikh, A. Muchtar, M. R. Somalu, *A review on the selection of anode materials for solid-oxide fuel cells*, Renewable and Sustainable Energy Reviews, 51, pp. 1-8 (2015)
- [137] J. B. Goodenough, Y.-H. Huang, *Alternative anode materials for solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 173, pp. 1-10 (2007)
- [138] S. Jung, C. Lu, H. He, K. Ahn, R. J. Gorte, J. M. Vohs, *Influence of composition and Cu impregnation method on the performance of Cu/CeO<sub>2</sub>/YSZ SOFC anodes*, Journal of Power Sources, 154, pp. 42-50 (2006)
- [139] J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, D. Marrero-López, J. Peña-Martínez, A. Tarancón, J. T. Irvine, P. Núñez, *Is YSZ stable in the presence of Cu?*, Journal of Materials Chemistry, 18, pp. 5072-5077 (2008)
- [140] A. L. Sauvet, J. T. S. Irvine, *Catalytic activity for steam methane reforming and physical characterisation of La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Cr<sub>1-y</sub>Ni<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub>*, Solid State Ionics, 167, pp. 1-8 (2004)
- [141] Q. Fu, F. Tietz, D. Sebold, S. Tao, J. T. Irvine, *An efficient ceramic-based anode for solid oxide fuel cells*, Journal of Power Sources, 171, pp. 663-669 (2007)
- [142] S. Tao, J. T. S. Irvine, *A redox-stable efficient anode for solid-oxide fuel cells*, Nature materials, 2, pp. 320-323 (2003)
- [143] Q. Ma, F. Tietz, *Comparison of Y and La-substituted SrTiO<sub>3</sub> as the anode materials for SOFCs*, Solid State Ionics, 225, pp. 108-112 (2012)
- [144] O. A. Marina, N. L. Canfield, J. W. Stevenson, *Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate*, Solid State Ionics, 149, pp. 21-28 (2002)
- [145] A. Ovalle, J. C. Ruiz-Morales, J. Canales-Vázquez, D. Marrero-López, J. T. Irvine, *Mn-substituted titanates as efficient anodes for direct methane SOFCs*, Solid State Ionics, 177, pp. 1997-2003 (2006)
- [146] W. Z. Zhu, S. C. Deevi, *A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells*, Materials Science and Engineering: A, 362, pp. 228-239 (2003)
- [147] B. C. H. Steele, J.-M. Bae, *Properties of La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.8</sub>O<sub>3-x</sub> (LSCF) double layer cathodes on gadolinium-doped cerium oxide (CGO) electrolytes: II. Role of oxygen exchange and diffusion*, Solid State Ionics, 106, pp. 255-261 (1998)



## 2. Metodología experimental

---

En este capítulo se explican las técnicas experimentales que hemos utilizado para la consecución de los objetivos de esta tesis. El orden en el que se presentan corresponde, generalmente, con el de su aplicación durante los procesos de fabricación y caracterización de las celdas de combustible de óxido sólido.

Fabricamos estas celdas partiendo de sustratos cerámicos sinterizados, los cuales modificamos mediante mecanizado láser. Esta técnica tiene una gran relevancia dado que nos permite producir celdas con unas características únicas, capaces de proporcionar un rendimiento superior. Posteriormente, depositamos los electrodos sobre estos sustratos mecanizados mediante su inmersión en una suspensión cerámica, previamente optimizada para conseguir los valores de espesor, porosidad y microestructura deseados. A continuación los sinterizamos con el ciclo térmico correspondiente, siendo necesario recurrir en determinados casos a la aplicación simultánea de presión durante este proceso.

Respecto a las técnicas de caracterización, en primer lugar determinamos la microestructura de los sustratos mecanizados por técnicas de microscopía electrónica y difracción de electrones. A continuación, estimamos la resistencia mecánica de los sustratos mecanizados, para comprobar los efectos del tratamiento láser y para asegurar que serán capaces de soportar los esfuerzos a los que estarán sometidos. Más adelante, tras haber depositado los electrodos, los analizamos mediante técnicas de microscopía. Así aseguramos que su microestructura, su espesor y la adhesión entre capas son los adecuados. Del mismo modo, caracterizamos electroquímicamente las celdas de combustible fabricadas a partir de estos sustratos. Para ello hemos realizado ensayos de espectroscopia de impedancias, que permiten identificar los diferentes procesos que afectan a su rendimiento, así como ensayos en operación en los que se mide la potencia que son capaces de proporcionar.

### 2.1 Mecanizado láser

Uno de los objetivos principales de esta tesis es la aplicación del mecanizado láser para mejorar el rendimiento de pilas de combustible de óxido sólido soportadas en el electrolito. En los últimos años se está implantando esta técnica como una de las más

adecuadas para el tratamiento de materiales cerámicos, debido a sus amplias posibilidades de aplicación, a su extraordinaria precisión y a la progresiva disminución del coste de los equipos. En este apartado se explican los fundamentos del mecanizado láser.

### 2.1.1 Principio de funcionamiento y componentes de un láser

El láser (acrónimo de *Light Amplification by Stimulated Emission of Radiation*, amplificador de luz por emisión estimulada de radiación) es un dispositivo electroóptico que permite generar un haz de luz colimada y monocromática a partir de una fuente de energía [1-3]. Su funcionamiento se basa en la luz generada mediante un sistema de bombeo, que es amplificada mediante la emisión estimulada del medio activo y la retroalimentación óptica que proporcionan los espejos de la cavidad de resonancia, tal y como se representa en la Figura 2.1. A continuación se explica con mayor detalle la función de cada uno de estos elementos.

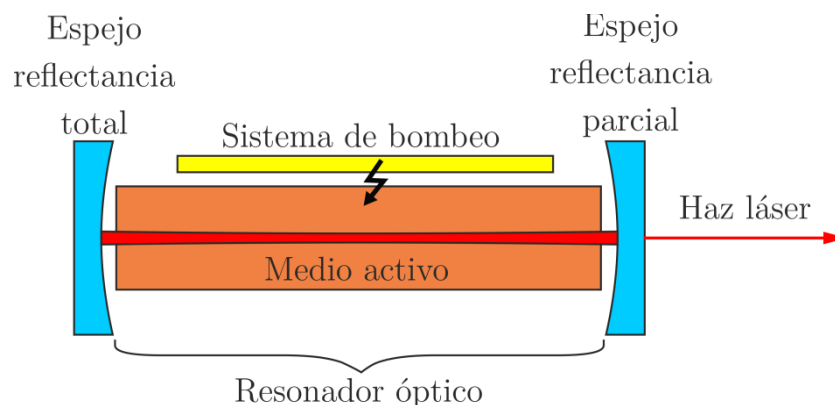


Figura 2.1 Representación esquemática de los componentes de un láser.

El medio activo es un material cuyos átomos o moléculas pueden llevarse hasta un estado excitado, en el que tienen un nivel de energía superior al del estado fundamental, mediante un aporte externo de energía. De esta forma se produce lo que se denomina una inversión de población cuando la mayor parte de los átomos o moléculas de un material se encuentran en este estado excitado. El haz de luz generado viaja entre los dos espejos que delimitan la cavidad de resonancia y se amplifica vía emisión estimulada, obteniéndose un haz de mayor intensidad. El material utilizado como medio activo determina gran parte de las características de un láser: la longitud de onda, la potencia de salida, el rendimiento, etc.

El sistema de bombeo es el encargado de provocar que los átomos del medio activo pasen desde estados de baja energía hasta estados excitados. En los láseres de

semiconductor y de gas habitualmente se realiza un bombeo eléctrico, consistente en incidir un haz de electrones sobre el medio activo. Sin embargo, los láseres de estado sólido no pueden ser bombeados fácilmente de este modo, por lo que para estos tipos suele utilizarse un bombeo óptico [4].

La cavidad de resonancia óptica es un espacio delimitado por dos espejos enfrentados que permiten que el haz de luz pase varias veces por el interior del medio activo, produciéndose una interferencia que genera una onda estacionaria. El espejo de un extremo refleja la totalidad de la luz que recibe, mientras que el del otro extremo, denominado acoplador o de salida, refleja un porcentaje menor permitiendo la emisión del haz de luz.

Además de estos tres componentes básicos, puede haber otros dispositivos para controlar las características del haz: filtros, lentes, prismas, generadores de pulso, divisores de haz, etc.

### 2.1.2 Tipos de láser

Como se ha explicado, el medio activo determina fundamentalmente las características de un láser. Por esto, los principales tipos de láser se denominan de acuerdo al material que constituye este componente.

- Láser de estado sólido: Utilizan como medio activo cristales con iones de tierras raras (neodimio, iterbio, erbio), iones de metales de transición (granate de itrio aluminio (YAG, *Yttrium Aluminium Garnet*), ortovanadato de itrio (YVO<sub>4</sub>)), zafiro (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), así como vidrios de silicatos o fosfatos.
- Láser de gas: Su medio activo es un gas, utilizándose mezclas de helio, neón, nitrógeno, argón, monóxido de carbono o dióxido de carbono.
- Láser de semiconductor: Están formados por un diodo, habitualmente de arseniuro de galio, existiendo alternativas como el fosfuro de indio.
- Otros tipos: Láser químico, láser de excímero, láser de fibra, láser de cristal fotónico, láser de colorante, láser de electrones libres, láser de rayos gamma con núcleo atómico, etc.

### 2.1.3 Interacción entre láser y materia

La luz láser es capaz de excitar los electrones libres en un material metálico, o hacerlos vibrar en un material no metálico. Existen diferentes mecanismos de interacción entre láser y materia, que pueden clasificarse en térmicos, fotoquímicos y fotofísicos. Normalmente tienen lugar varios de ellos simultáneamente, predominando unos sobre otros en función de las propiedades del material y de las características del láser.

Las características del material que influyen en su interacción con un haz láser son sus propiedades ópticas y térmicas, así como su composición química y su microestructura. De entre las propiedades ópticas destacan la reflectancia del material y la constante de atenuación (también denominada coeficiente de extinción), mientras que de entre las propiedades térmicas destacan la capacidad calorífica, la conductividad térmica, así como el calor latente de fusión y el calor latente de evaporación [5].

En cualquier caso, en la práctica son las características del láser las que permiten gobernar el proceso, siendo especialmente relevantes el ancho de pulso y la longitud de onda. Normalmente, en modo continuo o con pulsos largos predomina la interacción térmica, sobre todo si la longitud de onda es elevada y la irradiancia reducida. Conforme disminuye el ancho de pulso los efectos térmicos disminuyen, de modo que las interacciones de tipo fotoquímico y fotofísico pasan a ser más relevantes. En cualquier caso, todavía no existe pleno consenso sobre la fenomenología de estos efectos.

La interacción térmica se produce cuando la energía del láser excita los modos vibracionales de los átomos o moléculas del material produciendo calor, y además el tiempo de interacción es mayor que el que tarda el calor generado en disiparse. En los procesos térmicos el haz láser se comporta como una fuente de calor, que provoca un aumento de la temperatura en la superficie y en el interior del material. Cuando el sustrato se calienta se genera una zona afectada térmicamente, de mayor diámetro que el haz láser, que se propaga de diferente forma teniendo en cuenta las propiedades térmicas de cada material. Si la irradiancia supera unos determinados umbrales se puede llegar a la fusión e incluso a la evaporación directa del material. En este último caso, la interacción entre el haz láser y el vapor puede provocar la ionización de este vapor, formándose sobre la superficie del material una pluma de plasma. Este plasma es una nube de vapor formada por electrones, átomos y otras especies excitadas e ionizadas, que también pueden interactuar con el haz láser y generar otros efectos. En

la Figura 2.2 pueden observarse las posibles interacciones de tipo térmico entre el láser y la materia, destacando que únicamente en los dos últimos casos se produce ablación del material. El proceso de absorción de energía en el mecanizado de materiales por mecanismos de ablación térmica depende fundamentalmente dos factores: la longitud de difusión térmica  $l_t$  y la longitud de absorción óptica del material  $l_a$ .

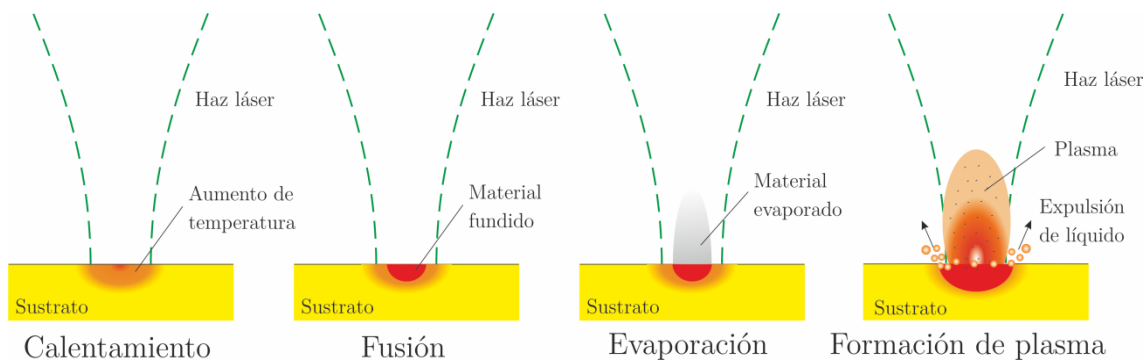


Figura 2.2 Posibles efectos de la interacción láser-materia. Adaptado de [1].

La interacción fotoquímica consiste en la inducción de modificaciones fisicoquímicas en las superficies irradiadas, debido a que las moléculas ganan la energía de activación suficiente para que se produzcan reacciones químicas. En un proceso puramente fotoquímico la temperatura del sustrato permanece constante, no se produce intercambio térmico. Esto requiere de tiempos de interacción muy cortos, inferiores al nanosegundo. En caso contrario, las reacciones normalmente son activadas mediante una combinación de efectos térmicos y efectos fotoquímicos. Entonces se produce transformación estructural por procesos de calentamiento y enfriamiento rápidos y también por procesos fotoquímicos que implican fenómenos de ionización de las especies químicas. La interacción fotoquímica se produce especialmente con pequeñas longitudes de onda, normalmente en el rango del ultravioleta.

Por último, la interacción fotofísica engloba los procesos de fotoablación, de ablación inducida por plasma y de fotoruptura. La fotoablación es la descomposición directa del material por la rotura directa de los enlaces moleculares a causa de la radiación, siendo después expulsado por la presión generada en la superficie de interacción en lo que se denomina efecto pistón. La ablación inducida por plasma permite la evaporación directa de la superficie, sin formarse fase líquida apreciable, por la formación de un plasma ionizado. Por último, la fotorruptura consiste en la fractura del material por fuerzas puramente mecánicas, generándose cavitación por ondas de choque.

#### 2.1.4 Ablación láser

Se define ablación como el proceso de eliminación de material por la interacción del mismo con la luz láser. Puede producirse por mecanismos de naturaleza térmica, fotofísica o fotoquímica. Para producir ablación es necesario que la energía absorbida por el material sea lo suficientemente intensa como para producir su vaporización y la expulsión de las capas más externas. Debido a la complejidad de estos fenómenos, no existe un modelo teórico preciso de los mecanismos que la producen. El rendimiento de ablación depende de múltiples parámetros del haz láser, como su longitud de onda, coherencia espacial y temporal, focalización, ancho de pulso, frecuencia, etc. También depende, como se ha comentado anteriormente, de las propiedades del material que influyen en los fenómenos de interacción como la absorción de la radiación, transferencia de calor al sustrato, evaporación del material, formación de plasma, etc.

La ablación realizada con láseres en modo continuo es principalmente de carácter térmico, siendo necesarias grandes potencias para llegar a eliminar el material por evaporación. Por otro lado la radiación láser pulsada, en la que se concentran grandes cantidades de energía en tiempos muy cortos, permite producir ablación con valores de potencia media reducidos. Además la zona afectada térmicamente es mucho menor, por lo que este modo resulta mucho más adecuado para el mecanizado de alta precisión.

La ablación realizada con pulsos de nanosegundos o más largos también es fundamentalmente de carácter térmico, aunque también pueden intervenir fenómenos fotofísicos y en menor medida fenómenos fotoquímicos. En el proceso de ablación térmica la evaporación se produce a través de un proceso de fusión transitorio, la energía absorbida del láser calienta la superficie del material hasta el punto de fusión para posteriormente llevarla al punto de evaporación. También puede producirse la sublimación directa, aunque formándose una delgada capa de material en fase líquida en la zona de interacción. Además de por evaporación, el material puede ser expulsado en fase líquida por procesos fotofísicos.

Los láseres de pulsos ultracortos, de picosegundos y especialmente de femtosegundos, pueden producir ablación atérmica por procesos puramente fotofísicos y fotoquímicos. En este caso el proceso de ablación puede considerarse una transición directa de sólido a vapor, despreciando los procesos de conducción térmica dado que se producen en una escala de tiempo superior a la duración de la interacción entre el láser y el material. Entonces, ciertos fenómenos que son despreciables en la ablación con

tiempos de interacción largos pasan a ser relevantes. Por ejemplo, es posible la eliminación de capas superficiales de modo puramente fotoquímico, mediante la destrucción de enlaces moleculares provocada por la absorción de la radiación incidente. Los láseres con pulsos ultracortos permiten mecanizar materiales con elevada difusividad térmica, como metales o algunos semiconductores, sin producir daños significativos.

### 2.1.5 Parámetros de funcionamiento

Los parámetros característicos utilizados en procesado laser son la potencia media de la fuente y los tiempos de interacción con el material. A partir de ellos se determinan los valores de fluencia (energía depositada por unidad de superficie) y de irradiancia (potencia por unidad de superficie). Existen dos posibilidades en cuanto al modo en el que la energía láser es aplicada en el tiempo, denominadas modo continuo y modo pulsado, las cuales determinan el efecto que va a producir sobre el material.

En modo continuo (CW, *Continuous Wave*) el haz de salida tiene una potencia constante, por lo que el material recibe en todo momento la misma irradiancia. Este tipo de láser se emplea generalmente para fusión de materiales, permitiendo realizar crecimiento de monocristales, recubrimientos, etc. También puede usarse para procesos de transformación estructural, recocidos, endurecimiento por temple superficial, etc.

La fluencia  $F$  ( $\text{J}/\text{cm}^2$ ) en modo continuo sería la energía por unidad de área que se deposita en el material. Sin embargo, como la energía es emitida de forma constante en el tiempo, el parámetro que realmente tiene relevancia es la irradiancia  $I$  ( $\text{W}/\text{cm}^2$ ). Se calcula como la potencia de salida  $P$  dividida por el área  $A$  iluminada por el haz, según la expresión (2.1).

$$I = \frac{P}{A} \quad (2.1)$$

Por otro lado, existen los láseres pulsados en los que el haz de salida tiene forma de pulsos. Permiten obtener elevados valores de potencia pico con una potencia media moderada, concentrando grandes cantidades de energía en pulsos muy cortos. Estos láseres son útiles para el mecanizado de precisión por los altos valores de irradiancia que pueden proporcionar, haciendo que predominen los procesos de ablación frente a los de calentamiento y fusión. Existen diferentes métodos para conseguir radiación pulsada, los más comunes son la conmutación Q (*Q-switch*) y el bloqueo de modos

(*mode-locking*), aunque existen otras alternativas como el bombeo de energía de forma pulsada.

La conmutación Q permite obtener pulsos con una duración de entre centenas de picosegundos y decenas de nanosegundos. Suele realizarse situando junto a uno de los espejos de la cavidad de resonancia un componente que actúa como interruptor. Este dispositivo suele ser un atenuador variable de tipo acústico-óptico o electroóptico, aunque también puede realizarse con espejos móviles o con mecanismos de tipo pasivo como un absorbente. Cuando este interruptor se cierra impide la generación de la onda estacionaria que produce el haz láser. Mientras tanto el sistema de bombeo continúa promoviendo átomos del medio activo a un estado excitado, almacenándose energía en la cavidad. Al abrirse el interruptor, se da salida a toda esta energía, produciendo un pulso láser de alta energía y corta duración.

Por otro lado, el bloqueo de modos permite obtener pulsos de picosegundos o incluso de femtosegundos, aunque con un rango de frecuencias más limitado que la conmutación Q. Consiste en la sincronización de la fase relativa de los modos longitudinales del láser mediante elementos ópticos, de forma que se genere una interferencia constructiva que produzca pulsos ultracortos.

En la radiación láser pulsada aparecen nuevas variables de procesado: la duración o el ancho de pulso  $\Delta t$  a media altura (FWHM, *Full Width at Half Maximum*), el período  $T$  (inverso de la frecuencia de repetición  $f$ ) y la energía por pulso  $E_p$ , tal y como se muestra en la Figura 2.3.

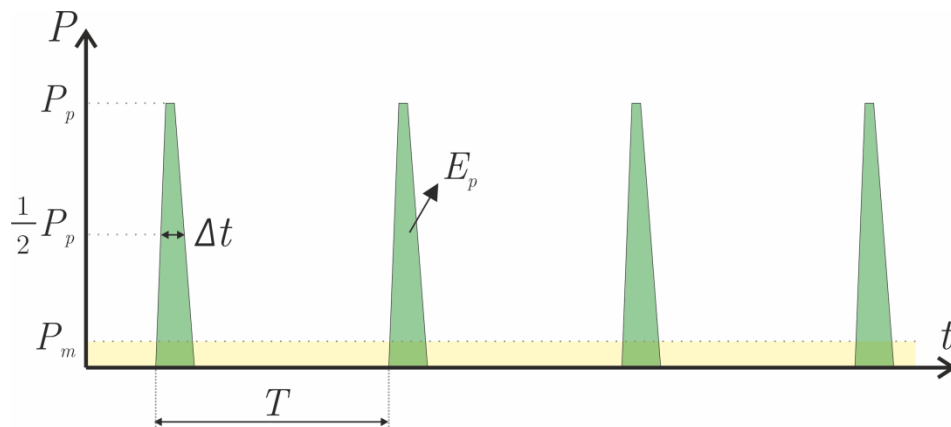


Figura 2.3 Representación de serie periódica de pulsos, indicando los parámetros de interés.

La potencia media  $P_m$  de un láser pulsado es la potencia equivalente si toda la energía de los pulsos se entregase de modo continuo. Depende de la energía de cada pulso  $E_p$  y del número de pulsos por segundo  $f$  según la siguiente relación:



$$P_m = E_p \cdot f \quad (2.2)$$

En modo pulsado se considera la fluencia como la energía que deposita cada pulso por unidad de área. Depende de la energía de cada pulso  $E_p$  y del área  $A$  iluminada por el haz.

$$F = \frac{E_p}{A} \quad (2.3)$$

Del mismo modo, se define la irradiancia  $I$  como la potencia instantánea por unidad de área correspondiente a cada pulso. En este caso depende del ancho de pulso  $\Delta t$ .

$$I = \frac{E_p}{A \cdot \Delta t} \quad (2.4)$$

### 2.1.6 Parámetros ópticos

Como se ha comentado, el mecanizado láser de materiales requiere normalmente de altos valores de irradiancia. Para ello es necesario focalizar el haz, es decir, concentrarlo en una zona de la menor área posible, utilizando elementos ópticos.

Es importante destacar que la intensidad de un haz láser no es igual en todos los puntos. Para el mecanizado de alta precisión es habitual utilizar láseres de estado sólido con perfil de haz TEM<sub>00</sub> (de tipo gaussiano, máximo en el eje de la lente y que se atenúa progresivamente). Sin embargo, en la práctica puede no ajustarse completamente a este perfil. Por esto, se define el factor de calidad  $M^2$  como la desviación del perfil de intensidad real respecto de una curva gaussiana teórica. Un factor de calidad de  $M^2 = 1$  corresponde a un perfil perfectamente gaussiano, mientras que valores más elevados indican una desviación respecto de esta forma ideal. Se trata de un parámetro muy importante porque determina la capacidad con la que el haz láser puede ser focalizado.

Debido a los límites de difracción, el radio del haz en el punto focal de la lente  $w_o$  depende de los siguientes parámetros: la distancia focal  $d_f$  de la lente, la longitud de onda  $\lambda$  del haz láser y su diámetro  $\phi_a$  en la entrada del sistema óptico, tal como se muestra en la expresión (2.5). Esta expresión considera un perfil perfectamente gaussiano en el que el límite del haz se sitúa en aquellos puntos donde la intensidad es

el 37 % ( $1/e$ ) de la intensidad máxima en el centro, lo que supone un área que contiene el 63 % de la intensidad total.

$$w_o = \frac{d_f \cdot \lambda}{\pi \cdot \phi_a} \quad (2.5)$$

La distancia Rayleigh  $z_r$  se define como la distancia desde el punto focal al punto en el cual el diámetro del haz aumenta un factor  $\sqrt{2}$ , y puede calcularse mediante la expresión (2.6). Del mismo modo, se denomina profundidad del foco o rango Rayleigh  $L$  al doble de  $z_r$ , al tratarse de esta distancia por encima y por debajo del punto focal. En la Figura 2.4 podemos ver una representación de todos estos parámetros [6].

$$z_r = \frac{2 \cdot d_f^2 \cdot \lambda}{\pi \cdot \phi_a^2} \quad (2.6)$$

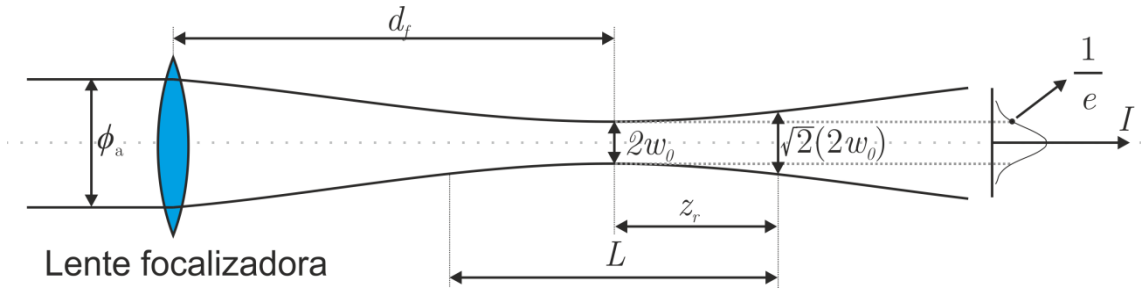


Figura 2.4 Representación de la focalización de un haz láser, indicando los parámetros geométricos más relevantes. Adaptado de [6].

El radio del haz  $w$  a una distancia  $z$  desde el punto focal puede determinarse mediante la siguiente expresión:

$$w(z) = w_0 \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_r}\right)^2} \quad (2.7)$$

El tamaño del haz tiene gran relevancia en el mecanizado láser de materiales, dado que afecta a la irradiancia depositada y por consiguiente los mecanismos de ablación que tienen lugar. Asimismo, el rango Rayleigh indica la precisión con la que es necesario colocar la pieza a mecanizar. Variaciones de la distancia entre la lente focalizadora y el sustrato mayores a este parámetro provocan cambios significativos en el área del haz.

### 2.1.7 Equipo utilizado

En este trabajo hemos utilizado un láser de diodo pulsado con tecnología Q-switch modelo PowerLine S3 SHG (Rofin, Alemania), mostrado en la Figura 2.5. Emite en la longitud de onda del verde (532 nm), tiene una potencia máxima de 2 W, haz de perfil gaussiano TEM<sub>00</sub>, factor de calidad  $M^2 < 1.2$  y frecuencia de repetición entre 15 kHz y 400 kHz. La conmutación *Q-switch* permite generar pulsos cortos (de hasta 5 ns) y de hasta 13 kW de potencia, por lo que resulta adecuado para el mecanizado de materiales cerámicos. Dispone de un cabezal con dos espejos galvanométricos para controlar la posición del haz sobre la superficie de la muestra a procesar. Para colocar el sustrato a la distancia de foco se ha instalado un elevador lineal de precisión modelo HV 100 (Owis GmbH, Alemania), que permite ajustar su altura mediante un tornillo micrométrico de 5  $\mu\text{m}$  de precisión.

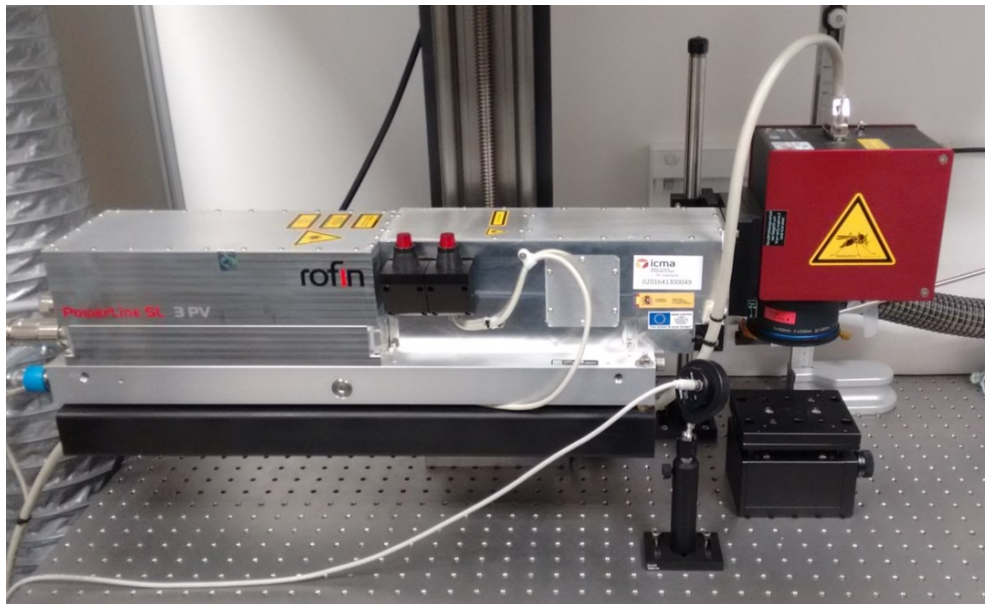


Figura 2.5 Fotografía del equipo láser Rofin PowerLine S3 SHG.

Para focalizar el haz de este láser disponemos de dos lentes, una con distancia focal  $d_f = 100$  mm y otra con  $d_f = 56$  mm. Decidimos utilizar la primera de ellas porque es menos sensible a la desalineación entre la propia lente y la superficie de las muestras, ya que la distancia Rayleigh ( $z_r = 136$   $\mu\text{m}$  y  $w_0 = 3.4$   $\mu\text{m}$  para  $d_f = 100\mu\text{m}$ ) y en consecuencia la profundidad de campo es proporcional a la distancia focal de la lente, como se deduce de la expresión (2.6). De este modo es posible mecanizar la superficie de los sustratos de un modo más homogéneo, consiguiendo un mayor paralelismo entre las zonas procesadas y las zonas sin procesar. Además, esta lente de mayor distancia

focal proporciona un área mecanizable más extensa, de 60 mm x 60 mm frente a 20 mm x 20 mm.

El equipo se controla mediante un PC con el *software* denominado *VisualLaserMaker*, desarrollado por el propio fabricante [7]. Este programa permite configurar gran parte de los parámetros del mecanizado, teniendo algunos de ellos una relevancia significativa en las características finales de los sustratos mecanizados. Por esto, es muy importante seleccionarlos adecuadamente, con el objetivo de conseguir un mecanizado de alta calidad y minimizar los daños ejercidos sobre el material. A continuación, se explican los más importantes.

- Intensidad de bombeo  $B$  (A). Este parámetro modifica directamente la potencia del haz láser. Su valor máximo es de  $B = 7.5$  A.
- Frecuencia de pulso  $f$  (Hz). Número de pulsos láser que se generan cada segundo. Al tratarse de un láser de tipo *Q-switch*, este parámetro afecta al ancho de pulso y a la potencia media.
- Supresión de pulso inicial y supresión de pulso final. Permite atenuar los primeros y los últimos pulsos, respectivamente, de cada tren de pulsos. Su activación evita la formación de aristas vivas al rebajar el espesor de superficies.

El programa *VisualLaserMaker* incorpora un módulo de diseño asistido por ordenador que permite dibujar formas básicas como líneas, polígonos o círculos, que se ejecutan mediante mecanizado vectorial. También incorpora otros elementos, como pulsos individuales *burst*, imágenes *bitmap*, caracteres de texto, códigos de barras, etc. De entre estas posibilidades, para el mecanizado de materiales podemos utilizar mecanizado vectorial, mecanizado de *bitmap* y elementos de tipo *burst*.

El mecanizado de tipo vectorial se realiza activando el sombreado (*hatching*) de la superficie interior de un polígono o círculo. De este modo se mecaniza la superficie interior de esta forma geométrica a partir de una serie de líneas paralelas, como se indica en la Figura 2.6. Permite establecer la distancia entre dos pulsos consecutivos  $a$ , así como la distancia entre dos líneas paralelas  $d$ . Es un método eficiente, pero presenta limitaciones geométricas en cuanto a la distribución de los pulsos.

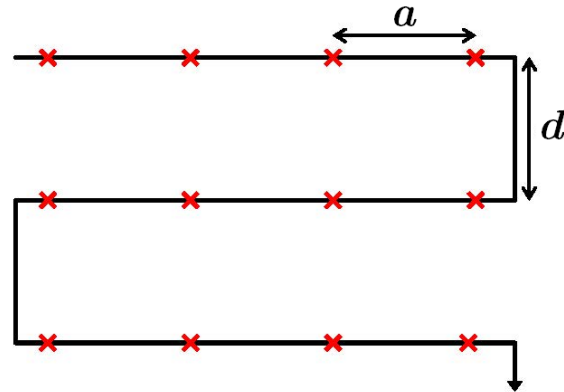


Figura 2.6 Representación del movimiento del haz láser en un mecanizado de tipo sombreado vectorial, en la que las cruces de color rojo representan la posición de los pulsos.

El mecanizado vectorial puede configurarse a partir de los siguientes parámetros:

- Velocidad  $v$  (mm/s). Es la velocidad lineal a la que se desplaza el haz láser cuando está activo. Este parámetro, junto con frecuencia de pulso  $f$ , determinan la distancia entre dos pulsos consecutivos  $a$  del siguiente modo:

$$a = \frac{v}{f} \quad (2.8)$$

- Ancho de línea  $d$ . Este parámetro representa la distancia entre dos líneas consecutivas.
- Desplazamiento unidireccional o bidireccional. En el modo unidireccional todas las líneas de barrido se realizan en el mismo sentido, mientras que en el modo bidireccional se invierte el sentido al finalizar cada una de ellas. En este último caso el haz no tiene que volver cada vez a la posición inicial, lo que disminuye el tiempo de mecanizado.
- Paso angular. Permite modificar un ángulo determinado la dirección de las líneas de barrido entre repeticiones consecutivas.

Otra posibilidad es el mecanizado de *bitmap*. Este tipo de objeto permite mecanizar imágenes en blanco y negro, como el logotipo de una compañía. Sin embargo, también puede ser utilizado para distribuir pulsos de una forma controlada dado que una imagen en mapa de bits en realidad es una matriz de píxeles. Solo podemos utilizar imágenes en blanco y negro, de las cuales el láser marca con un pulso individual cada uno de los píxeles negros y deja sin marcar los blancos. Es más preciso que el escaneado vectorial porque no le afecta la inercia mecánica de los cabezales

galvanométricos, garantizando la coincidencia en la posición de los pulsos en sucesivas repeticiones. Requiere importar imágenes con la resolución necesaria, las cuales deben crearse con otro programa informático.

Por otro lado, también es posible mecanizar una superficie rellenándola de elementos de tipo *burst*, permitiendo definir exactamente la posición de cada uno de los pulsos láser. Sin embargo, este método no es práctico para mecanizar grandes áreas dado que pueden ser necesarios cientos de miles de estos elementos, y el ordenador que ejecuta el *software* no puede manejar tal cantidad con fluidez.

## 2.2 Caracterización mecánica

Los electrolitos de YSZ mecanizados mediante láser serán el soporte sobre el cual fabricaremos celdas de combustible de óxido sólido. Este procesado puede afectar a las propiedades mecánicas de las membranas, por lo que es necesario asegurar que serán capaces de soportar los esfuerzos mecánicos a los que van a ser sometidas durante la vida útil de las celdas. En este apartado se explica cómo hemos determinado las propiedades mecánicas de estos sustratos cerámicos.

### 2.2.1 Resistencia a fractura

Los materiales cerámicos, cristalinos y no cristalinos, se rompen bajo la actuación de una carga de tracción normalmente antes de que se produzca deformación plástica, en lo que se denomina fractura frágil. Este proceso ocurre por la formación y propagación de fisuras a través de la sección del material, en dirección perpendicular a la carga aplicada. Las cerámicas pueden romper por fractura intergranular (a través de las fronteras de grano) y por fractura transgranular (a través de los granos), produciéndose esta última por clivaje en determinados planos cristalográficos preferentes de alta densidad atómica y por lo tanto de menor energía de fractura.

La resistencia a fractura de los materiales cerámicos sometidos a esfuerzos de tracción es inferior a la predicha por la teoría basada en las fuerzas de enlace de los átomos. La causa es la presencia de pequeños defectos en el material que actúan como concentradores de tensión, principalmente fisuras superficiales e internas, poros internos y puntos triples entre varios granos. Los esfuerzos de compresión tienden a cerrar las fisuras en vez de a abrirlas, por lo que no producen esta amplificación de esfuerzos asociada a los defectos existentes. En consecuencia, la resistencia a compresión de las cerámicas es mucho mayor que su resistencia a tracción [8]. En el caso de la YSZ, la

resistencia a tracción está en torno a 200 MPa [9], mientras que a compresión es unas cinco veces mayor [10].

La capacidad de una cerámica para resistir la fractura se determina por el parámetro denominado tenacidad a fractura  $K_{Ic}$ , que depende del tamaño del mayor de los defectos presentes en el material. Para deformaciones planas y tensiones planas este valor se determina mediante la expresión (2.9), donde  $Y$  es un parámetro adimensional dependiente tanto de la geometría de la probeta como de la grieta,  $\sigma$  es la tensión aplicada sobre el material, y  $a$  es la longitud de una grieta superficial o bien la mitad de la longitud de una grieta interna [11].

$$K_{Ic} = Y\sigma\sqrt{\pi a} \quad (2.9)$$

Cuando el material es sometido a un esfuerzo superior a su tenacidad a fractura se produce la propagación de las grietas existentes, provocando la fractura del material. La distribución de defectos en las cerámicas tiene un carácter probabilístico, lo que implica una considerable dispersión de los valores de resistencia a fractura entre distintas probetas de un mismo material. Del mismo modo, cuanto mayor sea el volumen de una probeta, mayor será la probabilidad de encontrar un defecto que supere un determinado tamaño, provocando que su resistencia a fractura sea inferior.

Por todo esto, para determinar las propiedades mecánicas de un material cerámico es necesario ensayar un número relativamente elevado de probetas y ajustar los resultados mediante métodos estadísticos, normalmente utilizando la distribución de Weibull [12].

### 2.2.2 Ensayos de flexión

Los ensayos mecánicos permiten determinar la resistencia de los materiales cuando son sometidos a fuerzas externas. En función de su orientación, los esfuerzos pueden clasificarse en tracción, compresión, flexión, torsión y cizalla. En materiales cerámicos no es habitual realizar ensayos de tracción, debido a la dificultad para preparar probetas con la geometría requerida, así como a los problemas para sujetarlas por ambos extremos sin que se rompan y sin que deslicen durante el ensayo.

Por esto, son más habituales los ensayos de flexión, en los que una probeta plana con sección rectangular apoyada en sus extremos es sometida a una carga. Existen varios tipos de ensayos de flexión, siendo muy habitual el de tres puntos. Como

podemos ver en la Figura 2.7, consiste en la aplicación de una carga perpendicular en la parte central entre los dos apoyos de la pieza. Con esta configuración, una parte de la probeta está sometida a compresión y la otra a tracción, siendo esta última la más crítica con materiales cerámicos.

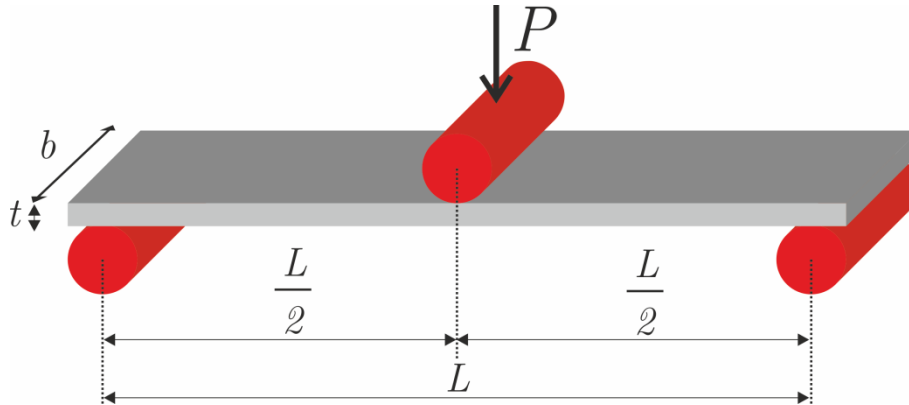


Figura 2.7 Representación esquemática de ensayo de flexión a 3 puntos.

La tensión a la que rompe una probeta se denomina tensión de rotura, y su valor suele expresarse en MPa ( $1 \text{ MPa} = 1 \text{ N/mm}^2$ ). La tensión de rotura  $\sigma_{max}$  en un ensayo de flexión a tres puntos se calcula mediante la expresión (2.10), donde  $P$  es la carga a la que se produce la fractura,  $L$  la distancia entre puntos de apoyo,  $b$  el ancho de la probeta y  $t$  su espesor [13]. Es importante señalar que con esta geometría el momento flector máximo se produce en el centro de las probetas, y decrece linealmente hasta ser nulo en los apoyos.

$$\sigma = \frac{3PL}{2bt^2} \quad (2.10)$$

Para la realización de los ensayos, hemos utilizado una máquina Instron con bastidor modelo 5565 y con una célula de carga de 100 N modelo 2525-807, cuyo aspecto puede observarse en la Figura 2.8.





Figura 2.8 Fotografía de la máquina de ensayos para materiales Instron 5565.

### 2.2.3 Estadística de Weibull

Como se ha explicado, la fractura de las cerámicas está asociada a la distribución de defectos en el interior del material. Por esto, al hablar de resistencia mecánica, realmente expresamos la probabilidad de que una pieza tenga una resistencia determinada. La probabilidad de que una pieza de volumen  $V_0$  sometida a una tensión  $\sigma$  no se rompa, denominada probabilidad de supervivencia  $P_s$ , puede determinarse por la expresión de Weibull (2.11) en la que  $\sigma_0$  es la tensión a la que esta probabilidad de supervivencia es de 0.37 ( $1/e$ ) [14].

$$P_s(V_0) = e^{-\left(\frac{\sigma}{\sigma_0}\right)^m} \quad (2.11)$$

El exponente  $m$  es una medida de la dispersión. Cuanto más elevado sea este parámetro, menor será la dispersión en los valores de tensión de rotura, tal y como podemos ver en la Figura 2.9. Las cerámicas tradicionales tienen valores de  $m$  en torno a 5, las cerámicas avanzadas en torno a 10, mientras que en los aceros este parámetro puede alcanzar valores de 100 o incluso superiores.

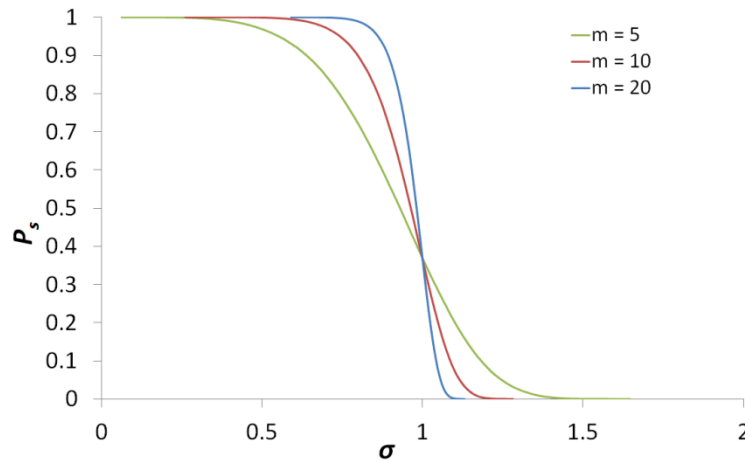


Figura 2.9 Representación gráfica de distribución de Weibull con  $\sigma_0 = 1$  para valores de  $m = 5$ ,  $m = 10$  y  $m = 20$ .

Para ajustar experimentalmente la resistencia mecánica de un material a la distribución de Weibull, es necesario realizar ensayos mecánicos a una serie de probetas, obteniendo la tensión de rotura de cada una de ellas. Luego, la determinación de los parámetros puede realizarse mediante dos métodos. Uno de ellos es el de regresión lineal, en el cual se asigna un valor de probabilidad de supervivencia a cada uno de los valores de tensión de rotura. Para esto puede aplicarse la expresión (2.12), donde  $N$  es el total de muestras e  $i$  es la posición de cada probeta ensayada, habiéndolas ordenado de mayor a menor tensión de rotura. Existen ligeras variaciones de esta expresión, más o menos apropiadas en función del número total de muestras ensayadas [15].

$$P_s(i) = 1 - \frac{1 - 0.3}{N + 0.4} \quad (2.12)$$

A partir de la expresión (2.11), tomando logaritmos a ambos lados dos veces, se llega a la expresión (2.13). Se trata de la ecuación de una recta, por lo que los parámetros  $m$  y  $\sigma_0$  pueden determinarse a partir del ajuste lineal de los datos experimentales.

$$\ln\left(\ln\left(\frac{1}{P_s}\right)\right) = m(\ln \sigma - \ln \sigma_0) \quad (2.13)$$

Una alternativa al método de regresión lineal consiste en utilizar el método de máxima verosimilitud, que permite determinar directamente los parámetros  $m$  y  $\sigma_0$  a partir de una serie experimental de tensiones de rotura [16]. Se basa en determinar el

valor de los estimadores que hace más verosímil el resultado obtenido, maximizando lo que se denomina una función de verosimilitud.

### 2.3 Caracterización de suspensiones cerámicas

Para depositar los electrodos de las celdas de combustible que hemos fabricado hemos utilizado la técnica de inmersión (*dip coating*), empleando suspensiones de polvos cerámicos. En este apartado se explican las técnicas con las que caracterizamos estas suspensiones para asegurar que los electrodos depositados tengan las propiedades deseadas.

#### 2.3.1 Tamaño de partícula

Cuando se dispersa polvo en un líquido, éste tiende a mojar la superficie de las partículas sólidas debido a fuerzas de interacción superficial, como las fuerzas de Van der Waals o la repulsión electrostática. Estas fuerzas solo predominan frente a las gravitacionales si las partículas son lo suficientemente pequeñas, en caso contrario se producirá tendencia a la sedimentación [17]. Se define partícula como una masa discreta de un determinado material, normalmente sólido, cuyo tamaño puede abarcar diferentes órdenes de magnitud. Aunque su geometría puede ser muy variada, en la mayoría de casos se asume que son completamente esféricas y se toma como referencia el diámetro de una esfera de volumen equivalente [18]. Es habitual caracterizar una distribución de tamaño de partícula por el parámetro  $d_{50}$ , que designa el tamaño de la partícula del percentil 50, es decir, la mediana. Existen diversas técnicas para realizar el análisis de tamaño de partícula, cada una de ellas tiene sus limitaciones en cuanto al rango de tamaños que es capaz de caracterizar. En este trabajo se han utilizado las técnicas de dispersión de luz dinámica, difracción láser, así como diversos tipos de microscopía (óptica, electrónica de barrido y electrónica de transmisión), que se explicarán en el apartado correspondiente.

La dispersión de luz dinámica permite medir la distribución de tamaño de partícula en un rango comprendido entre un nanómetro y unas pocas micras. Su funcionamiento se basa en una luz láser monocromática y coherente. Cuando esta luz alcanza partículas en suspensión menores a su longitud de onda se dispersa en múltiples direcciones, pudiendo también interferir entre sí los haces de luz dispersados por las partículas. Las partículas en una suspensión se mueven continuamente de modo aleatorio, en lo que se denomina movimiento browniano, afectando a la intensidad de

dispersión de esta luz láser. La velocidad que adquieren las partículas depende de su tamaño, las más pequeñas se mueven más rápidamente, con lo que las variaciones en la intensidad de dispersión también son más rápidas. Entonces, la relación de Stokes-Einstein permite determinar el tamaño de partícula a partir del análisis de las variaciones de la intensidad de dispersión [19]. En esta tesis hemos caracterizado el tamaño de partícula de nuestros polvos cerámicos con el equipo Zetasizer nano-ZS (Malvern Instruments, Reino Unido). Este equipo permite realizar medidas de tamaño de partícula con un límite superior de 10  $\mu\text{m}$ , suficiente para nuestro propósito. Sus medidas se basan en la dispersión que experimenta un haz láser de He-Ne (de longitud de onda  $\lambda = 632.8 \text{ nm}$ ) al interactuar con las partículas en suspensión.

Por otro lado, la difracción láser permite medir la distribución de tamaño de partícula en un rango comprendido entre cientos de nanómetros y unos pocos milímetros. Esta técnica se basa en la variación angular de la intensidad de la luz dispersada cuando se hace pasar un haz láser a través de las partículas dispersas en una suspensión. Las partículas de menor tamaño producen dispersiones en ángulos grandes (respecto del haz láser incidente), mientras que las partículas mayores dispersan la luz en ángulos pequeños [20]. La teoría de la dispersión de Mie permite calcular el tamaño de las partículas que crean un determinado patrón de dispersión. Es aconsejable conocer las propiedades ópticas (índice de refracción y componente imaginario) de la muestra analizada, así como el índice de refracción del dispersante. En caso contrario se reduce la precisión de los resultados, afectando especialmente a suspensiones con baja opacidad o con partículas menores a 50  $\mu\text{m}$ . Nuestras medidas de tamaño de partícula por difracción láser las hemos realizado con un equipo Mastersizer 2000, (Malvern Instruments, Reino Unido).

### 2.3.2 *Potencial electrocinético*

Las partículas cerámicas dispersas en una suspensión coloidal tienen carga eléctrica debido a sus características iónicas. En consecuencia, estas partículas se rodean de una capa de iones con carga opuesta, que permanece fuertemente unida a la superficie. En el exterior de esta capa superficial se desarrolla una zona difusa donde la distribución de iones depende de un balance de fuerzas electrostáticas y movimiento aleatorio por las vibraciones debidas a la temperatura. Todo esto forma una doble capa eléctrica, tal y como puede observarse en la Figura 2.10. El potencial electrocinético, también denominado potencial zeta, es la diferencia de potencial entre el medio de dispersión y la capa estacionaria de fluido adherida a una partícula en dispersión, cuyo

potencial se debe a la carga eléctrica neta contenida en la región interior de la capa de deslizamiento. Su valor decrece conforme aumenta la distancia desde la superficie de la partícula, llegando a ser nulo en una zona lo suficientemente alejada [21,22].

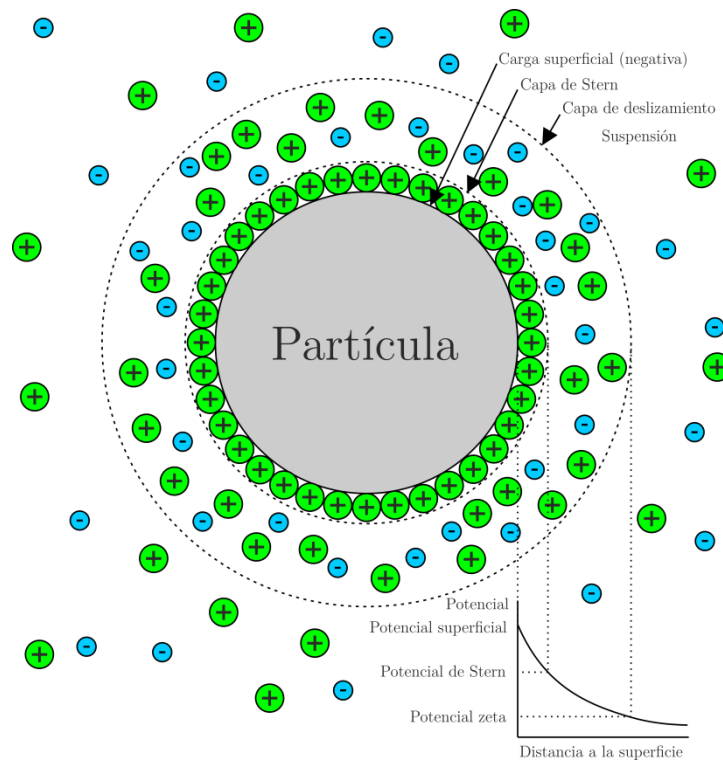


Figura 2.10 Representación esquemática de la concentración iónica y el potencial en función de la distancia a la superficie de una partícula. Adaptado de [22].

Para medir el potencial zeta de una suspensión se aplica una tensión a través de unos electrodos inmersos en la misma. El campo eléctrico generado provoca que las partículas en suspensión sean atraídas por el electrodo de polaridad contraria, alcanzando la denominada velocidad electroforética. La polaridad de cada electrodo se invierte periódicamente, de modo que las partículas se mueven cada vez en un sentido. A su vez esta suspensión se ilumina con un láser, cuya dispersión permite determinar la desviación Doppler. Con este dato, puede calcularse el potencial zeta mediante la teoría de Smoluchowski, válida para partículas dispersas de cualquier forma y en cualquier concentración [23]. Este método solo presenta dos limitaciones: el espesor de la doble capa debe ser muy inferior al diámetro de las partículas y la contribución de la conductividad superficial debe ser despreciable.

El potencial zeta es un indicador clave de la estabilidad de una suspensión coloidal, pues indica el grado de atracción o repulsión entre partículas cercanas con carga del mismo signo, permitiendo también determinar los mecanismos de dispersión. Valores de potencial zeta muy positivos o muy negativos indican estabilidad, mientras

que valores cercanos a cero pueden provocar que la suspensión flocule o coagule por no actuar la doble capa.

La carga superficial depende del pH de la suspensión, siendo positiva para valores altos y negativa para valores bajos. Existe un valor de pH para el cual el potencial zeta es nulo, denominado punto isoeléctrico. Las suspensiones deben encontrarse lo suficientemente alejadas de este punto isoeléctrico con el fin de retrasar la formación de aglomerados y la sedimentación, prolongando su durabilidad. Si esto no ocurre de forma natural, puede conseguirse mediante un aditivo denominado dispersante. Este producto, normalmente un polímero, permite mejorar la estabilidad de las suspensiones impidiendo el contacto entre partículas. Existen tres mecanismos básicos de estabilización polimérica: el estérico que se produce por la adsorción del polímero sobre la superficie de las partículas, el de depleción en el que este polímero se encuentra entre las partículas libres, y el electrostérico en el que se combinan el mecanismo estérico y el electrostático. Los dispersante de este último tipo se denominan polímeros iónicos o polielectrolitos. La estabilización estérica es válida tanto en medio acuoso como en medio no acuoso, mientras que la estabilización electrostática es válida principalmente en agua.

Nuestras medidas de potencial zeta las hemos realizado con el equipo Zetasizer nano-ZS (Malvern Instruments, Reino Unido).

### 2.3.3 Reología de suspensiones

La reología es la ciencia que estudia el flujo y la deformación de la materia bajo la influencia de una fuerza mecánica. Busca la relación entre los esfuerzos y la deformación de los materiales capaces de fluir, especialmente los líquidos [24]. La viscosidad es una medida de la resistencia interna que ofrece un material a una fuerza tangencial a la superficie. Al aplicar esta fuerza, el fluido se desplaza con una velocidad relativa. Esto genera un régimen laminar en el que la velocidad de las diferentes capas de líquido disminuye al aumentar la distancia con el plano cizallado, como puede observarse en la Figura 2.11. Entonces, se define la viscosidad  $\eta$  (Pa·s) como la relación entre esta fuerza de cizalla  $\sigma$  (Pa) y la velocidad de cizalla  $\dot{\gamma}$  ( $s^{-1}$ ), según la expresión (2.14).

$$\sigma = \eta \frac{d\gamma}{dt} = \eta \dot{\gamma} \quad (2.14)$$

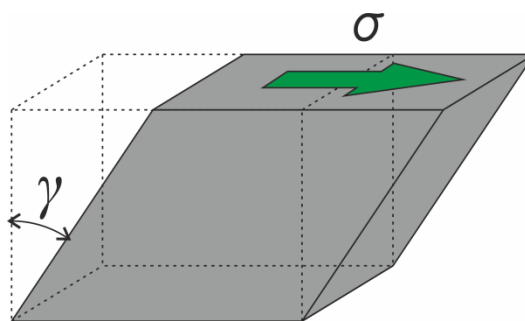


Figura 2.11 Representación de los efectos de una fuerza aplicada tangencialmente a la superficie de un fluido.

La representación gráfica del esfuerzo de cizalla frente a la velocidad de cizalla se denomina curva de flujo. En cada punto de esta curva, la pendiente representa el valor de viscosidad. Del mismo modo, la representación de la viscosidad en función de la velocidad de cizalla se denomina curva de viscosidad.

La viscosidad de la mayor parte de sustancias puede verse afectada por variables como la temperatura, la presión, e incluso por la presencia de campos eléctricos y magnéticos. Sin embargo, la variable que más influye es la propia velocidad de cizalla. El comportamiento de los fluidos respecto de este parámetro permite clasificarlos en newtonianos y no newtonianos. Un fluido newtoniano es aquel cuyo valor de viscosidad se mantiene constante con la velocidad de cizalla y con el tiempo, a presión y temperatura constantes. Tienen este comportamiento el aire, el agua, numerosos aceites minerales, la miel, etc. Por otro lado, se denomina fluido no newtoniano a aquel en el que la viscosidad no es constante al variar la velocidad de cizalla. En este caso se define la variable  $\eta(\dot{\gamma})$  como viscosidad aparente. Un fluido no newtoniano puede tener distintos tipos de comportamiento: pseudoplástico, dilatante, plástico de Bingham o plástico real. En ocasiones, al mantener la velocidad de cizalla constante, el esfuerzo de cizalla varía. El fenómeno por el que la viscosidad decrece al aumentar el tiempo de deformación se conoce como tixotropía, mientras que si la viscosidad crece al aumentar el tiempo de deformación se denomina tixotropía negativa o reopexia.

En muchas técnicas de recubrimiento, como *dip coating*, *tape casting* o *screen printing*, la viscosidad de la suspensión utilizada es uno de los parámetros más importantes que afectan al espesor, a la microestructura y a muchas otras propiedades de la capa depositada. Por esto, siempre determinamos la reología de las suspensiones con las que depositamos los electrodos sobre los electrolitos. Los dispositivos que permiten realizar estas medidas se llaman reómetros, y su funcionamiento se basa en someter al material a diferentes tipos de deformaciones controladas para determinar los

esfuerzos, o viceversa. Existen diferentes tipos de reómetros: capilares, de ranura, de orificio, placas deslizantes, de caída de bola, rotacionales, etc. De todos ellos, los rotacionales son los más utilizados en laboratorio por su nivel de sofisticación y por sus mayores posibilidades en cuanto a tipos de ensayos y control de los diferentes parámetros. En nuestro caso, hemos utilizado el reómetro rotacional Haake MARS II (Thermo Scientific, EE. UU.) que se muestra en la Figura 2.12, utilizando un sensor cono-placa DC60/2°. Nuestras medidas consisten en un ciclo a velocidad controlada (CR, *Controlled Rate*) compuesto por tres fases: una inicial de subida desde  $0 \text{ s}^{-1}$  hasta una velocidad máxima de  $600 \text{ s}^{-1}$  o  $1000 \text{ s}^{-1}$ , una segunda manteniendo esta velocidad máxima y una tercera de bajada desde la velocidad máxima hasta  $0 \text{ s}^{-1}$ . En todos los casos hemos mantenido una temperatura constante de  $25 \text{ }^\circ\text{C}$ .

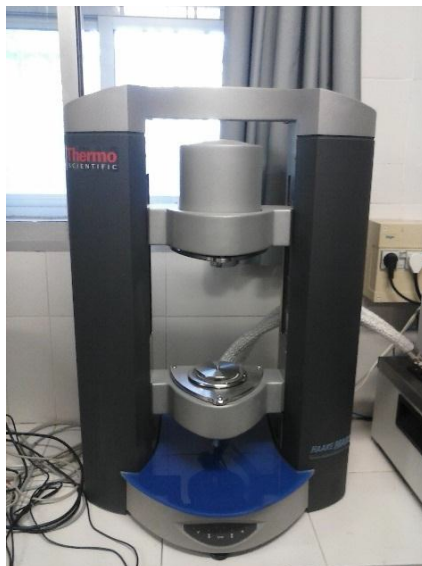


Figura 2.12 Fotografía del reómetro rotacional Haake MARS II.

#### 2.3.4 Ángulo de contacto

La mojabilidad es la capacidad que tiene un líquido de extenderse y dejar una traza sobre un sólido. Este parámetro depende tanto del líquido como del sustrato sobre el cual se apoya, dado que la superficie de una gota está condicionada por las energías que intervienen en la línea de contacto sobre la superficie del sólido, en la que se encuentran las tres fases (líquido, sólido y gas). Estas energías son las tensiones superficiales, que aparecen en el borde de la película y se oponen a la expansión de la superficie.

La mojabilidad se define como el coseno del ángulo que se forma entre una gota del líquido y la superficie del sólido, denominado ángulo de contacto o ángulo de



humectancia  $\theta_c$  (Figura 2.13). La ecuación de Young (2.15) permite cuantificar la mojabilidad de un líquido sobre un sólido, relacionando el ángulo de contacto  $\theta_c$  con las tensiones superficiales entre la interfase sólido-gas, líquido-gas y sólido-líquido, denominadas  $\gamma_{SG}$ ,  $\gamma_{LG}$  y  $\gamma_{SL}$  respectivamente [25]. Esta expresión es válida para superficies lisas, homogéneas, sin porosidad, completamente rígidas, sin actividad química, y además despreciando las fuerzas de origen gravitatorio. Entonces, el ángulo de contacto solo depende de las propiedades de las tres fases presentes en la interfase.

$$\gamma_{SG} - \gamma_{SL} - \gamma_{LG} \cos \theta = 0 \quad (2.15)$$

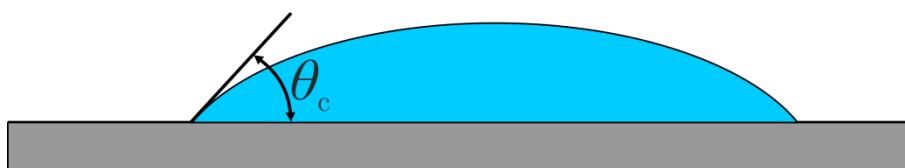


Figura 2.13 Representación del ángulo de contacto de un líquido sobre un sólido.

Los líquidos con elevados valores de tensión superficial provocan ángulos de contacto grandes, lo que implica poca mojabilidad, mientras que en líquidos con valores bajos de tensión superficial ocurre lo contrario. Si la suma de las tensiones de las interfases sólido-líquido y líquido-gas es igual a la suma de las tensiones de la interfase sólido-gas, el valor del ángulo de contacto es  $0^\circ$  y el líquido cubre la superficie. Por el contrario, si el valor de las tensiones de la interfase sólido-gas es nulo entonces el ángulo de contacto es de  $180^\circ$  y la superficie permanece seca [26].

Las expresiones de Wenzel demuestran que la adición de rugosidad homogénea amplifica la tendencia de una superficie [27]. Si una superficie lisa es hidrófoba para un líquido (ángulo de contacto mayor a  $90^\circ$ ), la microestructuración la convierte en más hidrófoba (aumenta el ángulo de contacto); mientras que si la superficie lisa es hidrófila (ángulo de contacto menor a  $90^\circ$ ), la microestructuración la convierte en más hidrófila (disminuye el ángulo de contacto).

En este trabajo hemos medido el ángulo de contacto de nuestras suspensiones cerámicas con el equipo Drop Shape Analyzer DSA100 (Krüss GmbH, Alemania).

## 2.4 Preparación de celdas

En este apartado se explica cómo llevamos a cabo la deposición y sinterización de los electrodos sobre los electrolitos de las celdas de combustible.

### 2.4.1 Recubrimiento por inmersión

El recubrimiento por inmersión o *dip coating* es una técnica que permite depositar una capa, habitualmente de poco espesor, sobre un sustrato. Se realiza sumergiendo la muestra a recubrir en una suspensión del material que se desea depositar, y extrayéndola después a una velocidad controlada [28]. Es una técnica muy utilizada a nivel industrial y académico debido a su simplicidad y a su versatilidad, que permite obtener capas homogéneas, uniformes y reproducibles. Es habitual emplearla con sustratos planos o cilíndricos, aunque también es posible recubrir muestras con un volumen irregular. El proceso consta de varias fases: inmersión de la muestra, mantenimiento de la misma dentro de la suspensión, extracción a velocidad controlada, drenaje del líquido sobrante y secado de la capa depositada.

La expresión (2.16) [29], derivada del modelo de Landau y Levich [30], permite estimar el espesor  $h$  de la capa depositada por *dip coating*. Puede observarse que aumenta con la velocidad de extracción  $V$  y con la viscosidad  $\eta$  de la suspensión. También depende de parámetros como la aceleración de la gravedad  $g$ , la densidad de la suspensión  $\rho$ , su tensión superficial  $\sigma$ , así como el ángulo entre el sustrato y la superficie del fluido  $\phi$  ( $90^\circ$  si el sustrato está vertical).

$$h \left( \frac{\rho g}{\sigma} \right)^{1/2} = \frac{0.944}{(1 - \cos \phi)^{1/2}} \left( \frac{\eta V}{\sigma} \right)^{2/3} \quad (2.16)$$

Otra variable que puede ser relevante es el tiempo de inmersión, especialmente si el sustrato es poroso. Es posible repetir el proceso de *dip coating* varias veces para aumentar el espesor final de la capa depositada. También es posible recubrir solamente determinadas zonas de un sustrato, cubriendo el resto con máscaras que pueden ser retiradas después de la extracción, cuando la capa depositada ya se ha secado.

Para depositar los electrodos sobre nuestros electrolitos, hemos utilizado un equipo de fabricación propia, consistente en un motor que permite desplazar el sustrato en el eje vertical a una velocidad controlada.

### 2.4.2 Sinterización

La sinterización es el tratamiento térmico de un polvo o compacto a una temperatura comprendida generalmente entre el 50 % y el 80 % de la temperatura de fusión del principal constituyente. A estas temperaturas se activan mecanismos de

unión entre las partículas, debido a la movilidad de los átomos por difusión en estado sólido o en fase líquida, especialmente en lugares con elevada movilidad atómica como las juntas de grano [31,32].

La sinterización produce una disminución del área superficial de un compacto, causada por la reducción de su energía superficial al desarrollarse uniones entre las partículas, reducirse la porosidad y modificarse la geometría. Se trata de un proceso de transporte de masa térmicamente activado que se produce por los siguientes mecanismos: densificación por crecimiento de cuellos entre partículas que estaban inicialmente separadas, engrosamiento de partículas pequeñas que se convierten en una de mayor tamaño y reducción del número de juntas de grano por el crecimiento de los mismos.

Del mismo modo, la sinterización asistida por presión consiste en la aplicación de un esfuerzo de compresión mientras el material se somete a estas temperaturas elevadas, tal y como se representa en la Figura 2.14. La presión incrementa las fuerzas que conducen a la densificación, reduciéndose la temperatura y el tiempo requerido para este proceso. Además, generalmente se obtiene un menor tamaño de grano. Esta técnica comenzó a aplicarse en la industria metalúrgica y se trasladó exitosamente al ámbito cerámico durante las últimas décadas [33-35].

Hemos empleado esta técnica para evitar delaminaciones entre las diferentes capas de nuestras celdas de combustible, especialmente al sinterizar electrodos depositados sobre sustratos mecanizados. Inicialmente aplicábamos la presión colocando barquillas de alúmina sobre las celdas, añadiendo polvos cerámicos para compensar las irregularidades de las superficies. Más adelante pasamos a utilizar una prensa de alúmina de fabricación propia que permite un mayor control de la presión, asegurando además que la fuerza de compresión se realiza completamente en dirección axial.

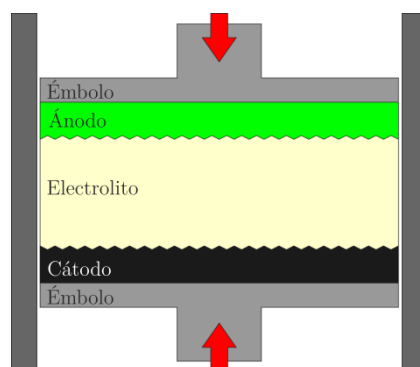


Figura 2.14 Representación esquemática de sinterización asistida por presión de celda SOFC.

## 2.5 Caracterización microestructural

La caracterización estructural es fundamental en casi cualquier área relacionada con la ciencia de materiales. En nuestro caso hemos recurrido a diferentes técnicas de microscopía óptica y de microscopía electrónica para observar el estado de las celdas de combustible, así como el de sus distintos componentes, a lo largo de las diferentes etapas del proceso de fabricación y operación.

### 2.5.1 Microscopía óptica confocal

La microscopía óptica es una técnica empleada para la magnificación de una imagen mediante la luz visible. El microscopio óptico utiliza generalmente lentes de vidrio, capaces de hacer converger o divergir los rayos de luz. Una combinación de estas lentes, situadas tanto en el objetivo como en el ocular, permite generar una imagen virtual aumentada de la muestra observada.

La resolución  $r$  de un sistema de microscopía (en aproximación de campo lejano) puede determinarse mediante la expresión (2.17), siendo  $\lambda$  la longitud de onda de la radiación con la que se forma la imagen,  $n$  el índice de refracción del medio y  $\sigma$  el ángulo de apertura (ángulo máximo entre los rayos que entran al microscopio y su eje óptico). El cociente  $n \cdot \text{sen} \sigma$  se denomina apertura numérica (AN) [36].

$$r = \frac{0.61 \cdot \lambda}{n \cdot \text{sen} \sigma} \quad (2.17)$$

En el caso de la microscopía óptica, su resolución está limitada por la longitud de onda de la luz visible, comprendida entre 390 nm y 750 nm. Por esto, para obtener un mayor aumento, es necesario recurrir a técnicas de microscopía electrónica.

La microscopía óptica confocal es una técnica que permite obtener mapas tridimensionales de la topografía de un objeto. En la Figura 2.15 (izda.) se representa el esquema de un microscopio óptico confocal, que es realmente un perfilómetro óptico en dos dimensiones [37]. El instrumento cuenta con una fuente que emite un haz de luz, que incide en la muestra y se refleja atravesando la lente objetivo. Luego atraviesa unas aperturas confocales que solo permiten el paso de la luz proveniente de los puntos de la muestra que se encuentran enfocados, reduciendo la profundidad de campo y haciendo que únicamente estas zonas sean visibles. El equipo tiene un mecanismo móvil que le permite modificar la altura del sistema óptico, es decir, enfocar y desenfocar la muestra. La obtención de la perfilometría tridimensional de una muestra se realiza capturando

una serie de imágenes bidimensionales de la misma, haciendo un barrido en el eje vertical  $z$ . Estas imágenes son capturadas por un sensor CCD (*Charge-Coupled Device*) y enviadas a un equipo informático, capaz de reconstruir un mapa tridimensional combinando las zonas que aparecen enfocadas en cada imagen con la coordenada  $z$  a la que fue tomada cada una de ellas.

Este instrumento explota una de las grandes debilidades de la microscopía óptica, su escasa profundidad de campo. Este parámetro se define como la distancia por encima y por debajo del punto enfocado, en la dirección paralela al eje de la lente objetivo, que puede observarse con nitidez. Al eliminarse el velo de la luz que proviene de los puntos fuera de foco es posible mejorar la resolución lateral de las imágenes en muestras con una cierta rugosidad, aunque sin superar en ningún caso el límite de difracción de la luz visible. Su resolución en altura puede llegar a 20 nm en modo confocal, y a 1 nm mediante técnicas interferométricas.

El perfilómetro óptico confocal que hemos utilizado es el modelo Sensofar PL $\mu$  2300 (Nikon, Japón), que se muestra en la Figura 2.15 (dcha.). El equipo dispone de objetivos ópticos de x10, x20, x50 y x100, con resolución lateral de hasta 0.16  $\mu\text{m}$  en los ejes  $x$  e  $y$ , y vertical de hasta 0.2  $\mu\text{m}$  en el eje  $z$ .

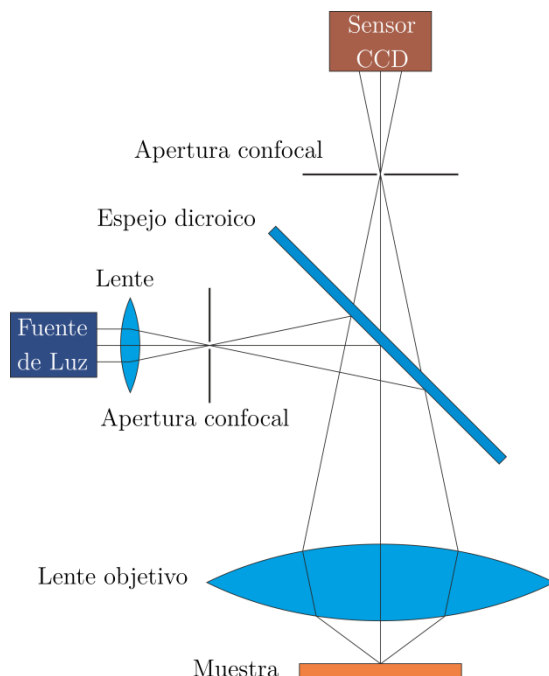


Figura 2.15 Representación esquemática del funcionamiento de un perfilómetro confocal (izda.), fotografía del perfilómetro confocal Sensofar PL $\mu$  2300 (dcha.).

### 2.5.2 Microscopía electrónica de barrido

La microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscope*) es una técnica que permite obtener imágenes a partir de un haz de electrones, de menor longitud de onda que la luz visible [37,38]. Por esto, su resolución es mucho mayor que la de la microscopía óptica, pudiendo alcanzar una separación entre detalles inferior a un nanómetro. También tiene mayor profundidad de campo, permitiendo observar nítidamente superficies rugosas o zonas fracturadas a diferentes alturas. Sin embargo requiere que la muestra esté colocada en una cámara de vacío para evitar que las moléculas de aire desvíen los electrones, por lo que la observación no es tan inmediata como en un microscopio óptico.

En la Figura 2.16 (izda.) se muestran los principales componentes de un microscopio electrónico de barrido. En estos aparatos el haz de electrones puede obtenerse a partir de un filamento de wolframio, o bien mediante un emisor de efecto campo que puede ser de punta caliente o de punta fría. En este último caso, la técnica pasa a denominarse microscopía electrónica de barrido de emisión de campo (FESEM, *Field Emission Scanning Electron Microscope*). El haz es acelerado por una tensión, y mediante lentes electromagnéticas se focaliza hasta un tamaño de 1-20 nm. Más adelante una serie de lentes deflectoras controlan la posición del haz, permitiendo que realice un barrido sobre la superficie de la muestra a observar. Cuando el haz de electrones interacciona con la muestra, ésta emite electrones que pueden ser recogidos mediante un detector. La imagen se genera sincronizando el punto de la superficie de la muestra que barre el haz en cada momento con los electrones detectados en ese instante. Existen diferentes tipos de detectores, siendo habituales los de electrones secundarios (SE, *Secondary electrons*), que pueden ser de tipo Everhart-Thornley (centelleador) o in-lens, y los de electrones retrodispersados (BSE, *BackScattered Electrons*). Todo el sistema se encuentra en alto vacío, de este modo se evitan interacciones del haz y de los electrones emitidos por la muestra con las partículas de la atmosfera.

En esta tesis hemos utilizado un microscopio electrónico de barrido de emisión de efecto campo de punta caliente FESEM Merlin (Carl Zeiss, Alemania), del Servicio de Microscopía Electrónica de Materiales del Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. Este equipo, mostrado en la Figura 2.16 (dcha.), dispone de una resolución de hasta 0.8 nm, permitiendo trabajar con tensiones de aceleración entre 0.02 keV y 30 keV. Cuenta con detectores de electrones secundarios,

electrones retrodispersados, así como con un detector de difracción de electrones retrodispersados (EBSD, *Electron Back Scatter Diffraction*) para el registro y análisis de tensiones, deformaciones y mapas de orientación cristalográfica. También está equipado con un módulo de microanálisis por rayos X INCA Energy 450 (Oxford Instruments, Reino Unido). Dispone, asimismo, de un sistema de compensación de carga in-situ para la observación de muestras aislantes en condiciones de alto vacío [39]. Consiste en un inyector que suministra un flujo de nitrógeno en la zona de la muestra que está siendo observada. Este flujo es ionizado por la colisión con las partículas cargadas y compensa la carga debida a los electrones que se acumulan en la superficie de la muestra.

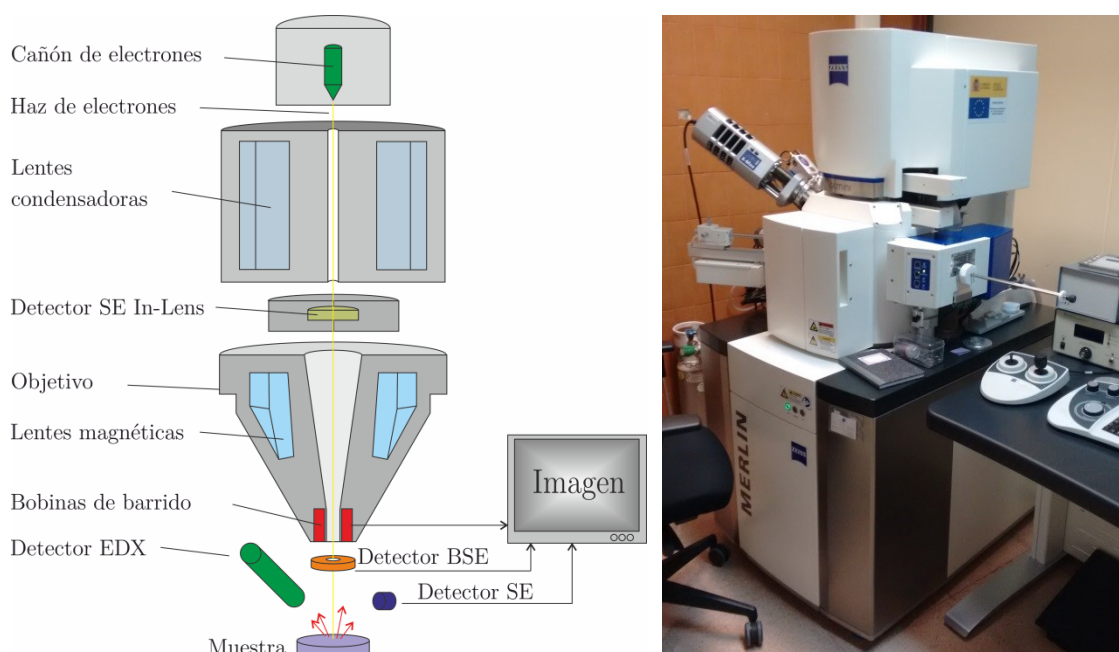


Figura 2.16 Representación esquemática de los componentes de un microscopio electrónico de barrido (izda.), fotografía del equipo FESEM Merlin del Servicio de Microscopía Electrónica de la Universidad de Zaragoza (dcha.).

Según el tipo de detector utilizado para la formación de la imagen, tendremos distintos modos de funcionamiento que producirán imágenes con diferentes contrastes. Los electrones secundarios son electrones de baja energía. Se producen en la colisión del haz incidente con los electrones atómicos de la muestra, mediante choques inelásticos entre los electrones de alta energía (los electrones del haz principal y los electrones retrodispersados) y los de los orbitales del material de la muestra. El detector de electrones secundarios dispone de un colector consistente en una rejilla metálica sometida a un potencial electrostático positivo, capaz de atraer a estos electrones de baja energía (menor a 50 eV). Las imágenes obtenidas mediante electrones secundarios presentan diferencias de brillo que resaltan la morfología [37]. Estos contrastes son

equivalentes a los producidos en la percepción de las imágenes por la visión humana, por lo que su interpretación es natural e intuitiva. En nuestro caso, hemos utilizado este modo para evaluar la microestructura y el espesor de los distintos componentes de nuestras celdas, así como la adhesión entre los mismos.

Por otro lado, los electrones retrodispersados son aquellos de alta energía originados en colisiones elásticas que se desplazan en la misma dirección pero en sentido contrario que los del haz incidente. El detector de electrones retrodispersados suele ser de estado sólido, habitualmente tiene forma de corona que rodea concéntricamente la salida del haz incidente. En el modo de electrones retrodispersados, la intensidad de la señal depende del número atómico  $Z$  del material sobre el que incide el haz. Esto ocurre porque la probabilidad de formación de electrones retrodispersados depende de la densidad electrónica de cada punto, que aumenta con el número atómico de los átomos. Por esto, las fases más ligeras presentan menos brillo que las fases más pesadas, permitiendo observar la microestructura de muestras multifásicas. Si además la muestra es completamente plana se elimina cualquier influencia de la rugosidad superficial, por lo que este detector suele emplearse con muestras pulidas, siendo más costosa la preparación de las mismas. Este modo, utilizado con electrones incidentes de baja energía (1-3 keV), resulta adecuado para determinar la porosidad de los electrodos de nuestras celdas gracias al buen contraste entre las zonas con resina (poro) y las zonas con material cerámico en el plano de pulido. Al igual que el modo de electrones secundario, permite determinar los espesores y analizar la adhesión de las distintas capas de nuestras celdas.

La difracción de electrones por retrodispersión (EBSD) es una técnica que puede realizarse en un SEM y que permite caracterizar la cristalografía de un determinado volumen de material [40,41]. Para realizar medidas de EBSD es necesario que el haz de electrones incida sobre la muestra con un ángulo de unos  $70^\circ$ , lo que produce dos conos de electrones difractados por cada plano de reflexión. La proyección de estos pares de conos en una pantalla de detección genera sendos pares de líneas, denominadas bandas de Kikuchi, que reflejan la simetría cristalina en la zona de interacción. Estos diagramas de difracción pueden indexarse de un modo automático, permitiendo determinar la orientación cristalográfica de los granos, la fase cristalina, el tamaño de grano, así como otros parámetros microestructurales. Mediante un análisis más profundo de estos patrones también es posible detectar las tensiones sobre el volumen de material estudiado. Esta técnica requiere de muestras muy cuidadosamente



preparadas, con un pulido de alta calidad que no haya provocado tensiones que afecten al resultado. Los experimentos de EBSD los hemos realizado con un sistema de detección HKL (Oxford Instruments, Reino Unido) instalado en el FESEM Merlin.

Las muestras observadas en un microscopio electrónico de barrido deben ser conductoras eléctricas, para que los electrones del haz emitido puedan descargarse a tierra y no se acumulen en la propia muestra. En una muestra cargada electrostáticamente las señales emitidas se ven alteradas por la carga acumulada, disminuyendo notablemente la calidad de las imágenes obtenidas. En el caso de muestras no conductoras, existen diversas posibilidades para poder observarlas mediante microscopía electrónica de barrido. Una de ellas consiste en realizar un recubrimiento de unos pocos nanómetros de un metal como oro o platino, habitualmente mediante pulverización catódica (*sputtering*). Esta técnica se basa en el establecimiento de una diferencia de potencial entre la muestra y un blanco del material utilizado para recubrir, todo ello en un ambiente de gas (normalmente argón) convertido en plasma que actúa como fuente de iones. El campo eléctrico aplicado acelera los iones del plasma, provocando que choquen contra el blanco del material a depositar. En estas interacciones mecánicas se desprenden átomos del blanco, de los cuales una parte acaban depositándose sobre el sustrato [42]. Otra posibilidad consiste en realizar un recubrimiento de carbono mediante evaporación en vacío. Esta técnica consiste en calentar mediante corriente eléctrica un hilo de este material en un entorno de alto vacío. Al alcanzar la temperatura necesaria se evapora el hilo de carbono, creando un flujo de estas partículas que acaban depositándose sobre el sustrato a recubrir. En cualquier caso, para prevenir la carga electrostática de las muestras también es posible utilizar el ya mencionado sistema de compensación de carga, así como utilizar bajas tensiones de aceleración y bajas corrientes de sonda.

Para observar muestras mediante el detector de electrones retrodispersados, y muy especialmente para EBSD, es aconsejable que su superficie sea lo más lisa posible. Por esto, es habitual pulir las muestras antes de observarlas, lo cual suele realizarse embutiéndolas previamente en resina epoxi como método de sujeción. Para esta embutición utilizamos un equipo que consta de dos cámaras de vacío, la principal en la que se coloca la muestra y la secundaria con la resina. Ambas cámaras están conectadas mediante un tubo que permite traspasar el fluido entre ellas. La embutición en vacío permite que los poros abiertos de la muestra se rellenen de resina por un proceso de infiltración, quedando sin rellenar únicamente la porosidad cerrada. En este proceso

debe evitarse que la presión de vacío supere la presión de ebullición de la resina a temperatura ambiente. Una vez curada la resina se obtiene un bloque sólido, que se somete a un proceso de desbastado y pulido en varios pasos. En primer lugar se emplea papel abrasivo de carburo de silicio cuyo tamaño de grano es progresivamente más fino, desde P400 (40  $\mu\text{m}$ ), P800, P1200 y finalmente P2500 (8  $\mu\text{m}$ ). Después se realizan dos etapas de pulido en paños con suspensión de diamante de 3  $\mu\text{m}$  y de 1  $\mu\text{m}$ , finalizando con una etapa en la que se utiliza una dispersión de sílice coloidal (20 nm). El bloque resultante debe ser colocado sobre un portamuestras metálico, adherido mediante cinta de grafito. En este tipo de muestras es aconsejable conectar mediante pintura de grafito la zona descubierta de la muestra en la cara pulida con el portamuestras. También puede ser útil realizar un recubrimiento de carbono, mediante evaporación en vacío.

### 2.5.3 Microscopía electrónica de transmisión

En microscopía electrónica de transmisión (TEM, *Transmission Electron Microscopy*), las imágenes se forman a partir de los electrones que pasan a través de una muestra [37,43]. Deben utilizarse muestras transparentes a los electrones, por lo que su espesor máximo son decenas de nanómetros o incluso menos dependiendo del material. Permite obtener imágenes de muy alta resolución (hasta 0.1 nm de punto a punto), combinando elevadas tensiones de aceleración (200-300 keV), un haz de electrones muy fino (0.1 nm de diámetro), muestras muy delgadas y lentes con bajas aberraciones. Las imágenes obtenidas mediante esta técnica permiten apreciar directamente la estructura cristalina de los materiales, e incluso posibles defectos en estas redes.

En la Figura 2.17 se muestran los distintos componentes de este instrumento. Al igual que en un microscopio electrónico de barrido, el haz se produce por emisión termoiónica o por efecto campo. Este haz atraviesa las lentes condensadoras, que regulan la densidad de electrones que incide sobre la muestra. En función de su configuración, el TEM puede trabajar de diferentes modos. Por un lado, en el modo normal de funcionamiento, las lentes condensadores generan un haz extenso no focalizado, y los electrones que atraviesan la muestra forman una imagen en el plano imagen de la lente objetivo. A su vez, las lentes proyectoras generan esta imagen sobre una pantalla de observación o sobre un sensor CCD. Por otro lado, modificando la distancia focal de la lente proyectora es posible obtener una imagen del plano focal de la lente objetivo, lo que representa el diagrama de difracción de electrones. Esta red recíproca es la transformada de Fourier de la red real o red directa. Para obtener un

diagrama de difracción con elevada resolución espacial debe limitarse el área de la muestra expuesta al haz de electrones. Existen dos métodos para conseguirlo. Uno de ellos, denominado difracción por selección de área (SADP, *Selected Area Diffraction Pattern*), consiste en insertar un diafragma en el plano imagen de la lente objetivo, obteniéndose resoluciones espaciales del orden de 0.5  $\mu\text{m}$ . Otra posibilidad, denominada difracción por haz convergente (CBED, *Convergent Beam Electron Diffraction*), consiste en configurar las lentes condensadoras para que generen un haz concentrado en el punto de la muestra que se desea estudiar, siendo posible conseguir resoluciones inferiores a 1 nm. Este haz concentrado también se utiliza en el modo de microscopía electrónica de barrido por transmisión (STEM, *Scanning Transmission Electron Microscopy*).

Las muestras de TEM se colocan sobre un portamuestras consistente en una rejilla de cobre recubierta con una delgada película de carbono, y deben ser lo suficientemente delgadas como para ser atravesadas con facilidad por los electrones. Para la observación de materiales en polvo suele ser suficiente preparar una suspensión con este material y depositar una gota sobre la rejilla, mientras que para materiales compactos hay que recurrir a técnicas de adelgazamiento iónico.

Para analizar el residuo de ablación que obtenemos en el mecanizado láser, hemos utilizado el microscopio electrónico de transmisión modelo 2000FXII (Jeol, Japón). Tiene una resolución de hasta 0.28 nm, y utiliza una cámara CCD Gatan 694 (1024 x 1024 píxeles de resolución) para la recogida digital de imágenes. Cuenta con un módulo de microanálisis por Rayos X INCA 200 X-Sight, (Oxford Instruments, Reino Unido) con resolución en energía desde 136 eV hasta 5.9 keV.

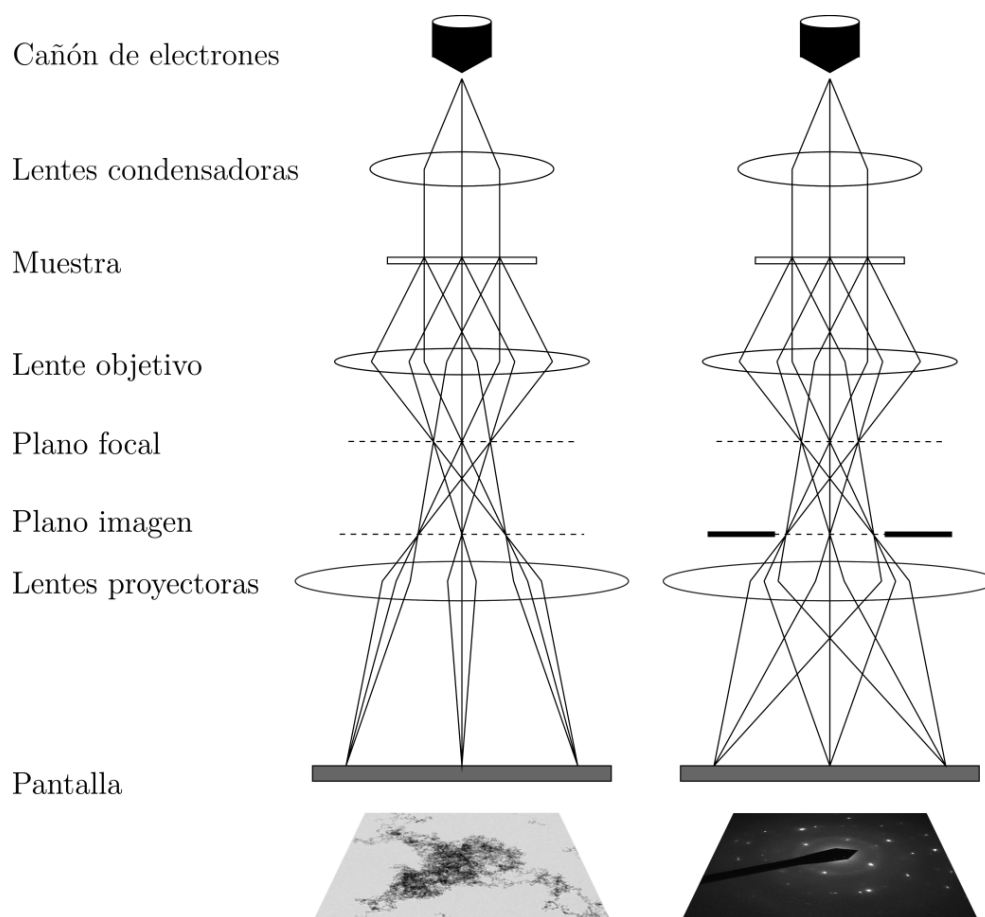


Figura 2.17 Representación esquemática del camino del haz de electrones en un microscopio electrónico de transmisión, en modo imagen (izda.) y en modo difracción por selección de área (dcha.). Fuente: [37].

#### 2.5.4 Microanálisis por rayos X característicos

La microscopía electrónica también permite obtener información composicional de las muestras observadas. El microanálisis por Rayos X característicos (EDS o EDX, *Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy*) permite realizar una caracterización química elemental de la materia incidiendo un haz de electrones sobre la misma. La expulsión de electrones de los átomos provoca que salten electrones entre capas para llenar los huecos libres, produciéndose una emisión de rayos X. La energía de estos rayos X depende de la estructura electrónica de los átomos, por lo que son característicos para cada uno de los elementos químicos existentes. Con un detector pueden recogerse estas señales e identificar los elementos presentes en la muestra.

El microanálisis por rayos X característicos puede realizarse tanto en SEM como en TEM, con mayor resolución espacial en este último instrumento. Gracias a las muestras delgadas utilizadas en TEM, sólo se activa la zona que se encuentra bajo el

haz incidente, como puede observarse en la Figura 2.18. Además, los procesos de dispersión de electrones y de emisión de rayos X activados por fluorescencia en la propia muestra son menores en este último caso. Por todo esto, se pasa de resoluciones de unas pocas micras en SEM a resoluciones de unos pocos nanómetros en TEM.

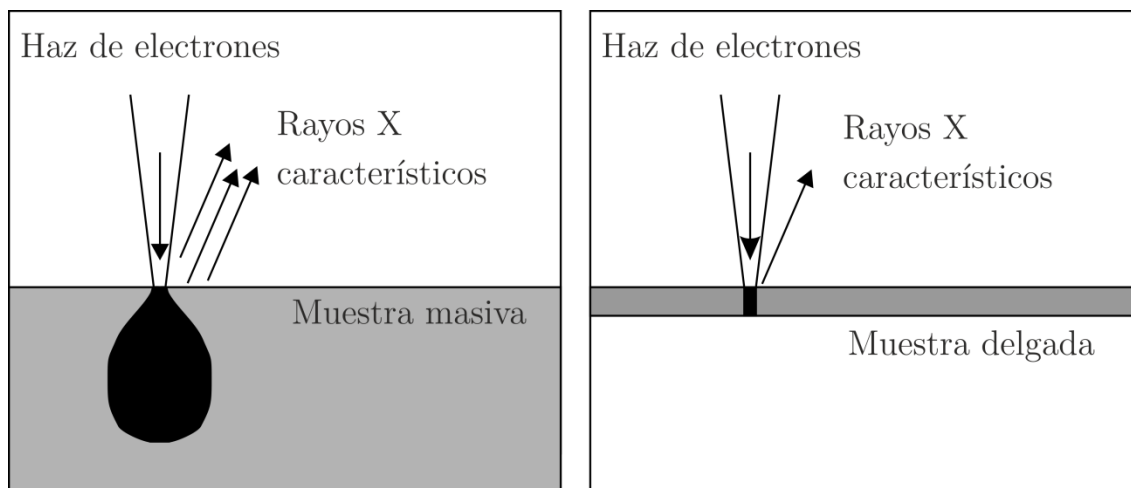


Figura 2.18 Representación de la zona activada por un haz de electrones en una muestra masiva (SEM) (izda.) y en una muestra delgada (TEM) (dcha.). Fuente: [37].

## 2.6 Caracterización electroquímica

Aun siendo posible observar cualitativamente el aspecto de una celda de combustible mediante las diferentes técnicas de microscopía, es la caracterización electroquímica la que realmente permite determinar su comportamiento en operación. Estos ensayos permiten determinar la potencia que es capaz de suministrar una celda, así como identificar los procesos que contribuyen a las pérdidas globales.

### 2.6.1 Espectroscopia de impedancia electroquímica

La espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS, *Electrochemical Impedance Spectroscopy*) es una técnica de caracterización consistente en la aplicación de una señal de tensión sobre una muestra y la medida de su respuesta en corriente, o viceversa. Este proceso se realiza utilizando una señal senoidal y barriendo un determinado rango de frecuencias, permitiendo obtener el valor de impedancia compleja de un sistema en función de la frecuencia [44]. Esta técnica tiene un gran potencial en la caracterización de sistemas en los que se produce una doble capa electroquímica. Esto ocurre en los procesos que implican transferencia de carga a través de una interfase, en los que la resistencia al flujo de corriente depende de la frecuencia [45].

La resistencia eléctrica  $R$  es la oposición que presenta un conductor al paso de la corriente. Su unidad en el sistema internacional es el ohmio ( $\Omega$ ). La ley de Ohm establece la relación entre la intensidad  $I$  que circula por una resistencia y la tensión  $V$  en sus extremos.

$$R = \frac{V}{I} \quad (2.18)$$

Esta ley se puede generalizar para materiales de comportamiento lineal u óhmico, cuyo valor no depende de la frecuencia y que no provocan desfases entre la tensión y la intensidad; así como cuando se utiliza únicamente corriente continua. Sin embargo, cuando un conductor eléctrico se alimenta con corriente alterna puede aparecer un desfase  $\phi$  entre la tensión y la intensidad. Entonces, el concepto de resistencia se extiende al de impedancia  $Z$ , que se define igualmente como la oposición que ejerce un conductor eléctrico al paso de la corriente.

$$Z(\omega t) = \frac{V(\omega t)}{I(\omega t)} = \frac{V \cdot \text{sen}(\omega t)}{I \cdot \text{sen}(\omega t + \phi)} = Z_0 \frac{\text{sen}(\omega t)}{\text{sen}(\omega t + \phi)} \quad (2.19)$$

La impedancia se puede representar como un número complejo, en el que la parte imaginaria representa el desfase entre la tensión y la intensidad. Esta impedancia compleja  $Z^*$  puede expresarse en coordenadas polares como módulo  $Z_0$  y argumento  $\phi$ , y en coordenadas cartesianas como parte real  $Z'$  y parte imaginaria  $Z''$ , donde  $i$  es la unidad imaginaria  $i = \sqrt{-1}$ .

$$Z^* = Z_0(\cos \phi + i \cdot \text{sen} \phi) = Z' + Z''i \quad (2.20)$$

La impedancia depende de la frecuencia de la señal de tensión aplicada, según las propiedades de los materiales y los distintos procesos electroquímicos que tienen lugar. Por todo esto, la espectroscopia de impedancia puede ayudar a comprender los procesos que tienen lugar en estos dispositivos, permitiendo identificar y analizar por separado las diferentes contribuciones. Las medidas de espectroscopia de impedancia de una celda de combustible se realizan habitualmente aplicando una señal de tensión senoidal de pequeña amplitud (5-50 mV). El uso de una señal senoidal reduce el ruido aleatorio y las respuestas armónicas respecto a otros tipos de onda como la cuadrada. A pesar de que la respuesta global de una celda de combustible no es lineal, sí puede considerarse lineal para oscilaciones de baja amplitud. La respuesta del sistema a esta tensión de excitación senoidal es una señal de corriente senoidal, con la misma frecuencia que la

señal de entrada pero con un posible desfase respecto de esta última. El rango de frecuencias analizado suele estar comprendido entre mHz y MHz, aunque esto depende de las propiedades particulares de cada sistema. Es importante que todas las contribuciones con tiempo de respuesta finito (que se manifiestan a una frecuencia determinada) se encuentren dentro de este rango. La caracterización de una celda de combustible por EIS puede llevar mucho tiempo, incluso horas, si se estudian frecuencias muy bajas. Además, si se repiten las medidas modificando variables como la temperatura o la atmósfera de los electrodos, este tiempo se multiplica. Es necesario asegurar que una celda se encuentra en estado estacionario durante todo el tiempo en el que está siendo medida, en caso contrario la interpretación de los resultados puede ser errónea. Una celda de combustible puede experimentar variaciones debido a delaminaciones entre capas, formación de fases secundarias, degradación de recubrimientos conductores, crecimiento de grano, etc. Esto es especialmente significativo durante sus primeras horas de funcionamiento.

La impedancia compleja en función de la frecuencia se representa habitualmente en uno de estos tipos de diagrama.

- Diagrama de Nyquist (Figura 2.19): Consiste en la representación de la parte real frente a la parte imaginaria de cada uno de los puntos. Es el diagrama más utilizado, aunque tiene la desventaja de que no muestra de modo explícito la frecuencia correspondiente a cada punto.
- Diagrama de Bode (Figura 2.20): Consta de dos gráficas en las que se representa respectivamente el módulo de la impedancia y el desfase, ambos en función de la frecuencia en escala logarítmica.

La representación de la impedancia de una celda SOFC en un diagrama de Nyquist suele tener forma de semicírculo deformado. Normalmente la parte imaginaria se representa con signo negativo, por lo que estos semicírculos se muestran en el cuadrante superior derecho de la gráfica. Estas curvas deberían cortar o al menos aproximarse al eje horizontal por ambos extremos, si esto no ocurre es señal de que el rango de frecuencias analizado es insuficiente y no incluye completamente todas las contribuciones.

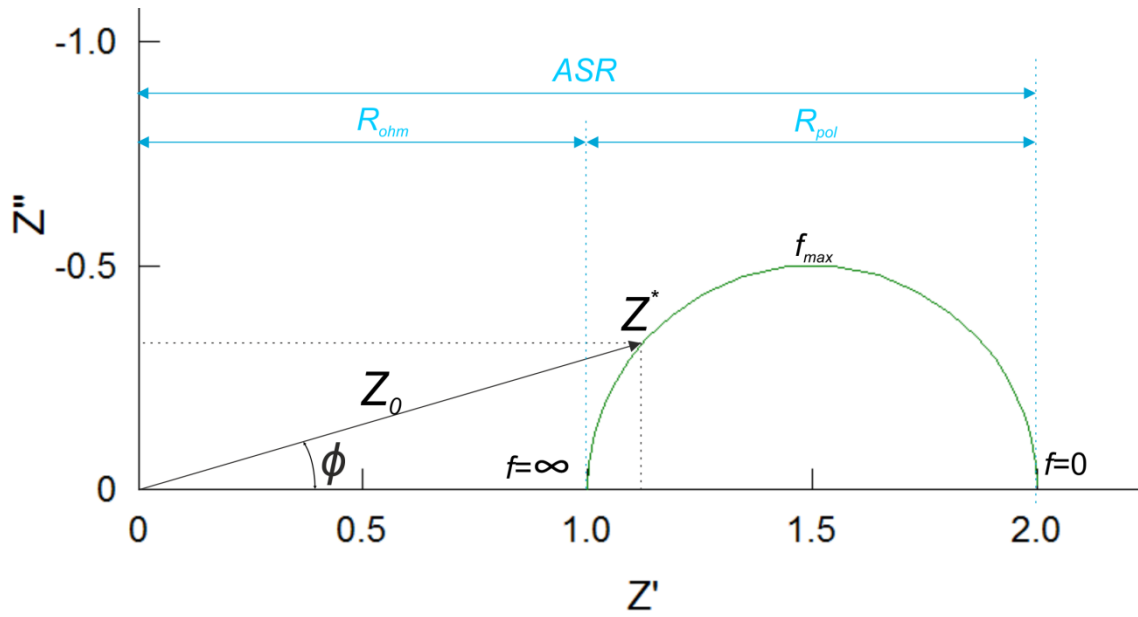


Figura 2.19 Diagrama de Nyquist de sistema con un único proceso.

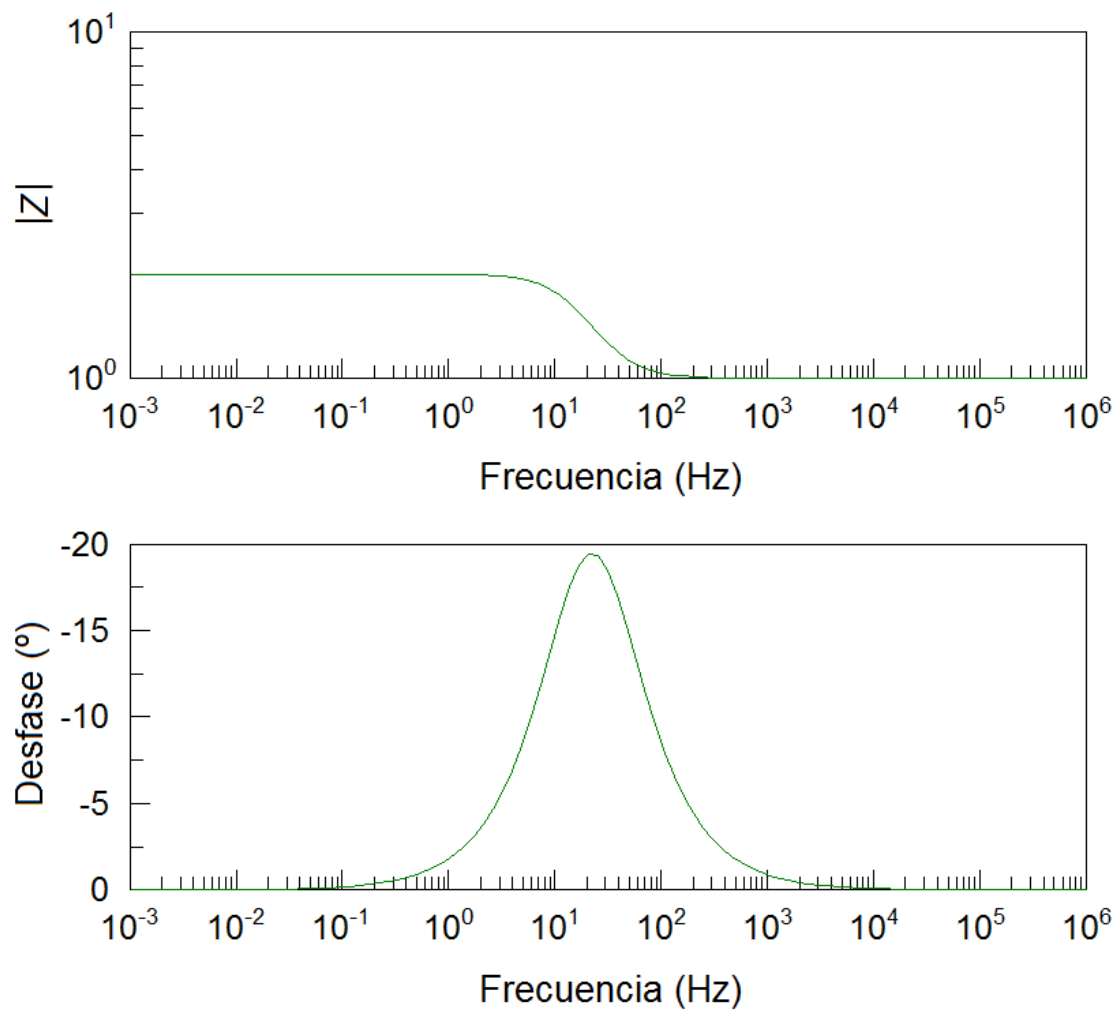


Figura 2.20 Diagrama de Bode de sistema con un único proceso.



La parte izquierda del semicírculo corresponde a los puntos de altas frecuencias, y su impedancia se debe casi exclusivamente a la resistencia óhmica. Se trata de una resistencia pura, sin parte imaginaria, lo que explica que estos puntos estén próximos al eje horizontal. La resistencia óhmica de una celda SOFC está causada fundamentalmente por la conducción iónica de los iones  $O^{2-}$  a través del electrolito. La conductividad iónica de un material como la 8YSZ depende de la concentración y del tipo de portadores de carga, así como de la temperatura en una relación exponencial de tipo Arrhenius. La respuesta de los portadores de carga a la variación del campo eléctrico es casi instantánea, por lo que el tiempo de respuesta de los procesos de transporte iónico es muy reducido y se manifiestan incluso a frecuencias muy elevadas.

El resto de procesos de una celda de combustible tienen un tiempo de respuesta mayor, por lo que se van manifestando conforme va bajando la frecuencia. Finalmente, la parte derecha del semicírculo corresponde a la impedancia a bajas frecuencias, y representa la resistencia total de la celda  $ASR$  que incluye las contribuciones de todos los procesos con un tiempo de activación finito. Conociendo el valor de  $ASR$  así como la contribución óhmica  $R_{ohm}$ , la resistencia de polarización  $R_{pol}$  puede determinarse como la diferencia entre ambos valores. En un diagrama de Nyquist corresponde a la anchura del semicírculo aplanado, es decir, la distancia entre sus dos intersecciones con el eje horizontal.

A partir de las curvas de EIS es posible separar las diferentes contribuciones a la resistencia de polarización, siempre que sus tiempos de respuesta (o lo que es lo mismo, su frecuencia) no estén demasiado próximos como para solaparse. Esta identificación de procesos no es inmediata, y suele requerir de alguna técnica de análisis como el ajuste a circuito equivalente, consistente en el uso de un circuito eléctrico cuyo comportamiento sea similar al del sistema estudiado. Permite separar en frecuencias las componentes de transporte óhmico, cinético y de masa [46-48].

Este circuito está formado por diferentes combinaciones en serie y en paralelo de componentes básicos como resistencias, condensadores o inductancias. La impedancia de una resistencia pura es independiente de la frecuencia y no tiene componente imaginaria, por lo que no provoca un desfase entre la tensión y la corriente.

$$Z_R = R \quad (2.21)$$

La impedancia de una inductancia aumenta linealmente con la frecuencia. Solo tiene parte imaginaria, por lo que provoca un desfase de  $-90^\circ$  entre la intensidad y la tensión. En corriente continua se comporta como un cortocircuito, mientras que a frecuencias muy elevadas su valor es muy grande, equivalente a un circuito abierto.

$$Z_L = j\omega L \quad (2.22)$$

La impedancia de un condensador es opuesta a la de una inductancia, en este caso produce un desfase de  $90^\circ$  entre la intensidad y la tensión. En corriente continua se comporta como un circuito abierto, mientras que a frecuencias muy elevadas su valor es muy bajo, equivalente a un cortocircuito.

$$Z_C = \frac{1}{j\omega C} = -j\omega C \quad (2.23)$$

Muchos de los procesos de una celda de combustible tienen componente capacitiva. Esto ocurre porque el fenómeno de la doble capa electroquímica se debe al paso de portadores de carga entre dos interfases, cuyo comportamiento a determinadas frecuencias es equivalente a la carga y descarga de un condensador. Entonces, estos procesos pueden modelarse mediante una resistencia en paralelo con un condensador, lo que se denomina elemento RC y cuya impedancia se calcula mediante la expresión (2.24). Su representación en un diagrama de Nyquist es un semicírculo perfecto, como se muestra en la Figura 2.21 [49].

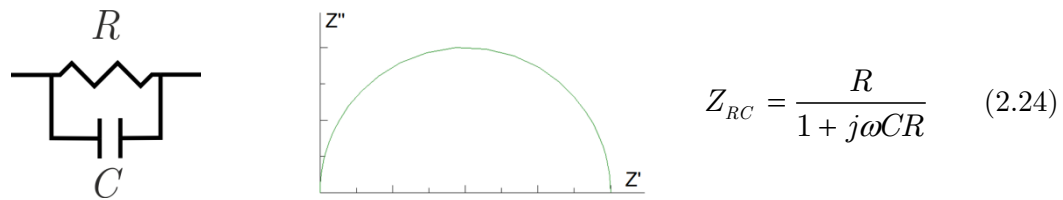


Figura 2.21 Circuito equivalente, representación en diagrama de Nyquist y expresión de la impedancia de un elemento RC.

Sin embargo, la geometría bidimensional de un condensador ideal de placas paralelas no es comparable a la microestructura tridimensional de una celda SOFC. En una celda real puede existir rugosidad, falta de homogeneidad y una distribución irregular de la materia, por lo que las propiedades de resistencia y de capacitancia no son iguales en todos los puntos. Esto implica que el tiempo de respuesta de un determinado proceso no tiene por qué ser igual en todo el volumen de la celda. Por esto, su comportamiento no puede modelarse mediante un elemento RC puro con un determinado tiempo de relajación, es decir, con una única frecuencia característica.

Realmente se trata de una distribución de tiempos de relajación alrededor de un valor máximo, aunque mediante medidas a nivel macroscópico solo puede observarse el resultado promedio.

Para describir este tipo de comportamiento se han propuesto modelos más complejos que una capacitancia ideal, siendo el más utilizado el elemento de fase constante (CPE, *Constant Phase Element*). Este componente puede utilizarse para modelar la dispersión de frecuencia correspondiente a distintos fenómenos físicos como heterogeneidad superficial por rugosidad, dislocaciones, fractalidad, formación de fases secundarias, porosidad, distribución de focos activos, etc. Un elemento de fase constante se define por dos parámetros, una capacitancia de valor  $C$  y un exponente  $n$  con valor entre 0 y 1 que expresa la desviación respecto a un condensador ideal, como se deduce de la expresión (2.25). Representa una impedancia con un determinado ángulo en el plano complejo. Los casos extremos se producen para  $n = 1$  (equivalente a un condensador ideal) y para  $n = 0$  (equivalente a una resistencia pura) [50].

$$Z_{CPE} = \frac{1}{(j\omega)^n C} \tag{2.25}$$

Como se ha explicado, muchos procesos reales pueden modelarse mediante un elemento capacitivo en paralelo con una resistencia, constituyendo en este caso un elemento R||CPE. La expresión (2.26) permite determinar su impedancia, en función de los distintos parámetros. Su representación en un diagrama de Nyquist tiene forma de semicírculo aplanado, como puede observarse en la Figura 2.22.

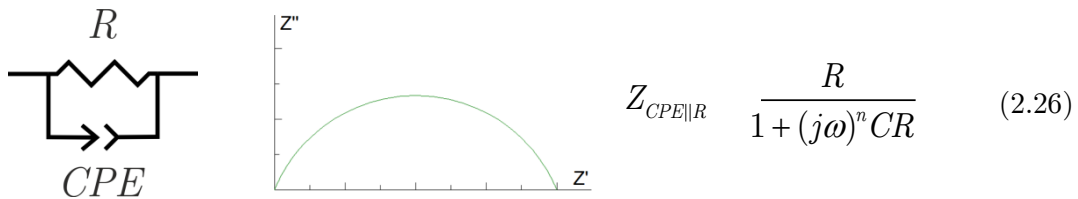


Figura 2.22 Circuito equivalente, representación en diagrama de Nyquist y expresión de la impedancia de un elemento R||CPE.

La constante de tiempo y la frecuencia característica de este elemento R||CPE pueden calcularse mediante las siguientes expresiones.

$$\tau_{R||CPE} : \sqrt[n]{RC} \tag{2.27}$$

$$f_{c,R||CPE} : \frac{1}{2\pi\tau_{R||CPE}} = \frac{1}{2\pi\sqrt[n]{RC}} \tag{2.28}$$

El desarrollo de la técnica de EIS ha propiciado la aparición de elementos específicos para determinados procesos. Un ejemplo es elemento de Warburg de longitud finita (FLW, *Finite Length Warburg*), asociado a fenómenos de difusión, equivalente a un elemento  $R||CPE$  con índice  $n = 0.5$  [51]. Otros ejemplos son el elemento de Gerischer [52], de Levie [53], etc.

El ajuste de una curva de impedancia requiere en primer lugar la selección de un modelo eléctrico apropiado. Para esto es necesario estimar previamente el número de procesos reales que contribuyen a la impedancia total de la celda, así como el comportamiento físico de cada uno de ellos. Un circuito equivalente con un mayor número de elementos que procesos puede proporcionar un buen ajuste en términos estadísticos, pero no podrá ser considerado un buen ajuste en tanto que los componentes de ese circuito no tendrán una correlación directa con los procesos electroquímicos reales. Del mismo modo, dos procesos diferentes que se manifiestan a frecuencias próximas pueden solaparse, permitiendo ser ajustados matemáticamente mediante un único elemento. Por esto, es recomendable realizar medidas en diferentes condiciones, modificando parámetros como la temperatura de operación o las atmósferas en el ánodo y el cátodo. Estas variaciones pueden desplazar algunos procesos, proporcionando una mayor información acerca de la validez del modelo propuesto.

Para el estudio de nuestras celdas simétricas con electrolito de YSZ y electrodos de LSM/LSZ hemos utilizado mayoritariamente el circuito equivalente que se muestra en la Figura 2.23. Está formado por una resistencia en serie asociada a la resistencia óhmica del electrolito, seguida de una inductancia en serie que representa los fenómenos inductivos causados por las sondas de medida. A continuación, contiene tres elementos  $R||CPE$  correspondientes a los diferentes procesos electroquímicos que tienen lugar, cuya naturaleza se explicará con mayor detalle en los capítulos correspondientes. Por último incluye un elemento de tipo FLW ( $W_{s4}$ ), habitualmente utilizado para modelar procesos de difusión en fase gas.

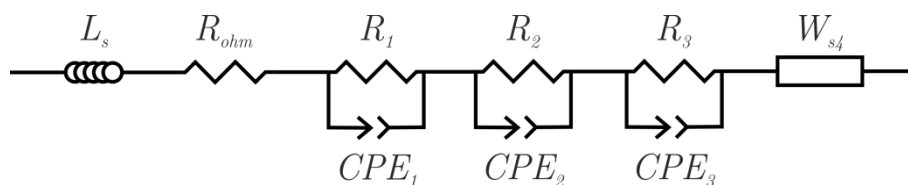


Figura 2.23 Circuito equivalente formado por resistencia en serie, inductancia en serie, tres elementos  $R||CPE$  y un elemento FLW.

Una vez seleccionados los componentes del circuito equivalente y su disposición, el siguiente paso es determinar el valor de cada uno de los elementos, de modo que la respuesta eléctrica de este circuito sea lo más próxima posible a la curva de impedancia obtenida experimentalmente de la celda de combustible. Esto se ha realizado con el *software* comercial *ZView*, que utiliza un algoritmo iterativo basado en el ajuste por mínimos cuadrados. Este programa realiza automáticamente la comprobación de Kramers-Kronig, que establece una relación entre la parte real y la parte imaginaria de una función cuando corresponde a procesos físicos lineales y causales, como es el caso. Para realizar el ajuste es necesario partir de unos determinados valores iniciales, si están muy alejados de los valores reales el algoritmo de optimización puede no converger. En ese caso será necesario modificarlos antes de ejecutarlo de nuevo.

### 2.6.2 Curvas de polarización $j$ - $V$

Las curvas de polarización  $j$ - $V$  muestran la densidad de corriente que es capaz de proporcionar una celda de combustible a cada valor de tensión. Como ya se ha explicado, existen una serie de irreversibilidades que provocan que la energía extraíble de una celda sea inferior a su valor teórico, las cuales aumentan conforme se incrementa la corriente de trabajo. Por esto, es habitual la caracterización de las celdas mediante su curva  $j$ - $V$ . A partir de esta gráfica, puede obtenerse la curva  $P$ - $V$ , que representa la potencia que la celda es capaz de suministrar en cada punto.

El punto de estas curvas en el que la densidad de corriente es nula se denomina tensión a circuito abierto (OCV). Como muchas irreversibilidades se producen por la circulación de corriente y no se manifiestan en este punto, este valor de tensión debería ser próximo al teórico, determinado mediante la expresión de Nernst (1.20). En la práctica, las desviaciones respecto de este valor suelen estar causadas por un mal sellado, que provoca la mezcla de los gases reactantes de las cámaras anódica y catódica y la consiguiente disminución de sus presiones parciales. Por esto, es habitual determinar si una celda está correctamente sellada midiendo su tensión en OCV.

Las curvas de polarización se determinan mediante un potencióstato, que puede trabajar de dos formas diferentes. El modo potencióstático consiste en regular la tensión aplicada a la celda y medir la corriente obtenida en cada caso. Por otro lado, el modo galvanostático consiste en regular la corriente que se inyecta a la celda y medir la tensión que se obtiene en cada caso. Aunque el aparato mide la corriente absoluta que pasa por la celda, el valor que realmente importa es la densidad de corriente por unidad

de área de electrodo ( $\text{A}\cdot\text{cm}^{-2}$ ), cuyo cálculo requiere conocer el área de los mismos. A partir de la pendiente de la curva  $j$ - $V$  pueden obtenerse los valores de resistencia  $ASR$  en cada punto. Esta curva también proporciona información de los procesos electroquímicos que tienen lugar en la celda. Cada uno de los procesos tiene un determinado tiempo de respuesta, por lo que es necesario asegurar que la velocidad de barrido es lo suficientemente baja como para que la celda se haya estabilizado antes de tomar la medida de cada punto. En la práctica, es habitual realizar varios barridos de subida y de bajada, y si las curvas no coinciden repetir el proceso más lentamente.

### 2.6.3 Montaje experimental

La caracterización electroquímica de pilas de combustible de óxido sólido requiere tanto de instrumentación de medición eléctrica como de un sistema que mantenga las pilas en las condiciones deseadas durante este proceso. Las variables a controlar son principalmente la temperatura de operación y la atmósfera en los electrodos. Por esto, hemos utilizado un banco de ensayos Probostat (NorECs, Noruega) para medir nuestras celdas [54]. Este equipamiento, cuya parte superior se muestra en la Figura 2.24, está formado por un tubo vertical cerámico de unos 50 cm de longitud sobre el cual se sitúa la celda. Disponemos de dos tubos, uno de alúmina y otro de YSZ, a elegir según el experimento. También incluye dos mallas de platino, que se colocan en contacto con cada uno de los electrodos. Cada malla de platino está conectada con dos hilos de este mismo material, que descienden verticalmente hasta la base del banco de ensayos, permitiendo realizar el conexionado eléctrico. Una pieza de alúmina unida a tres columnas de este mismo material con muelles en su extremo inferior ejerce presión sobre la celda, asegurando un buen contacto eléctrico entre las mallas de platino y los electrodos. El banco de ensayos también incluye un termopar a la altura de la celda, que permite determinar con precisión la temperatura de operación. Todo el montaje está cubierto por una carcasa exterior, también de alúmina.

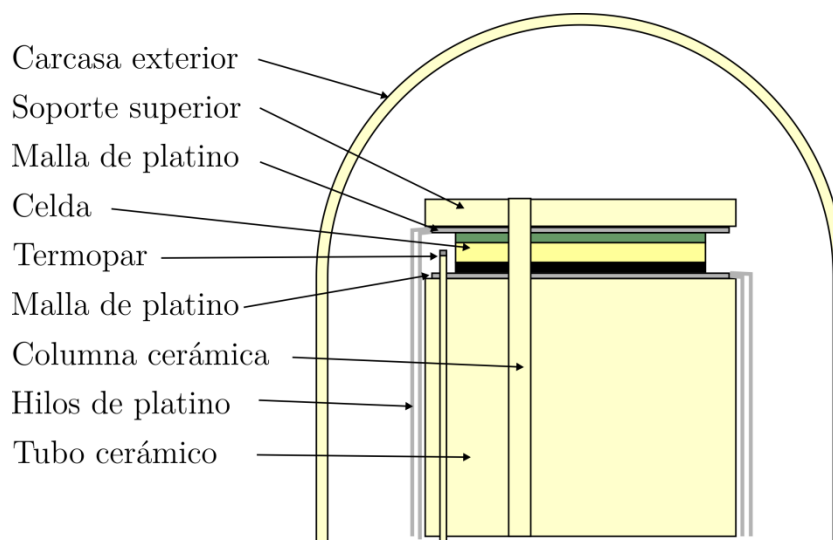


Figura 2.24 Representación de celda en banco de ensayos Probostat.

Para mejorar la colección de corriente de las celdas, añadimos sobre la superficie exterior de ambos electrodos una capa de pintura de oro de unas 10  $\mu\text{m}$  de espesor. Luego la curamos durante 1 hora a 900  $^{\circ}\text{C}$ , habiendo retirado previamente del borde de las celdas cualquier resto de pintura o del material del cátodo que pudiera producir contacto eléctrico directo entre ambos electrodos.

Para realizar medidas de celdas completas es necesario establecer una atmósfera diferente en ánodo y en cátodo. La unidad Probostat dispone de dos líneas de gases independientes, una para la cara inferior de la celda, que queda dentro del tubo cerámico, y otra para la parte superior que queda en su exterior. Para evitar que los gases migren de una cámara a otra, sellamos el electrolito a este tubo cerámico mediante el adhesivo cerámico comercial de alta temperatura denominado Aremco Ceramabond 552 (Figura 2.25 (izda.)), que es capaz de resistir temperaturas de hasta 1650  $^{\circ}\text{C}$ . De este modo la malla y los hilos de platino correspondientes al electrodo inferior, normalmente el ánodo, quedan situados en el interior del tubo cerámico. En este caso utilizamos el tubo de YSZ, de forma que el coeficiente de expansión térmica del soporte y de la muestra sean iguales, evitando que se rompa la muestra durante el ensayo.

Por el contrario, para medir celdas simétricas establecemos la misma atmósfera en ambos electrodos, por lo que no es necesario sellarlas y simplemente hay que colocar una malla de platino en contacto con cada electrodo. En estos casos, utilizamos generalmente el tubo soporte de alúmina.

Los gases se introducen en las cámaras anódica y catódica a través de las conexiones que tiene el Probostat. Estos gases provienen de un sistema formado por controladores de flujo másico y diferentes llaves para poder realizar mezclas. El hidrógeno se genera in situ mediante un electrolizador modelo PGH Series 2 250 (HiQ Linde, Alemania), mientras que se dispone de tomas de gas nitrógeno y oxígeno provenientes de botellas. El flujo de gases que se introduce en la cámara anódica se hace circular previamente a través de un borboteador con agua, que a temperatura ambiente le proporciona aproximadamente un 3 % de vapor de agua.

Para mantener las celdas a la temperatura de operación, introducimos la carcasa exterior del equipo Probostat en el horno tubular vertical TSV12/45/300-2216E (Elite, Reino Unido), como podemos ver en la Figura 2.25 (dcha.). Este horno tiene una longitud de 250 mm y un diámetro interno de 25 mm, y su temperatura de operación máxima es de 1200 °C. Ajustamos el montaje de modo que la celda quede justo en la zona central de este horno.

Las medidas electroquímicas las hemos realizado con la estación electroquímica Zennium (Zanher, Alemania). Permite trabajar en modo potencióstato, modo galvanostato, y con un analizador de impedancias; en un rango de frecuencias comprendido entre 4 MHz y 10  $\mu$ Hz. También hemos empleado ocasionalmente un equipo VSP (Biologic Science Instruments SAS, Francia), que permite realizar estas mismas medidas en un rango de frecuencias más limitado, desde 1 MHz hasta 10  $\mu$ Hz. Las condiciones de medida habituales de nuestros ensayos de espectroscopia de impedancia han sido las siguientes: 20 mV de amplitud, OCV, rango de frecuencias comprendido entre 100 Hz y 0.1 kHz, utilizando atmósfera de aire en ambos electrodos. Del mismo modo, para obtener las curvas de polarización, hemos realizado un barrido de tensiones desde OCV hasta 0.5 V, a una velocidad de 5  $\text{mV}\cdot\text{s}^{-1}$ .

Todos los valores de resistencia de polarización y de densidad de potencia, así como los diagramas de Nyquist y las curvas  $j$ - $V$ , han sido normalizados al área de los electrodos de la celda. Del mismo modo, en las medidas de espectroscopia de impedancia de celdas simétricas, hemos dividido los valores de resistencia de polarización por dos para representar la parte correspondiente a cada electrodo.



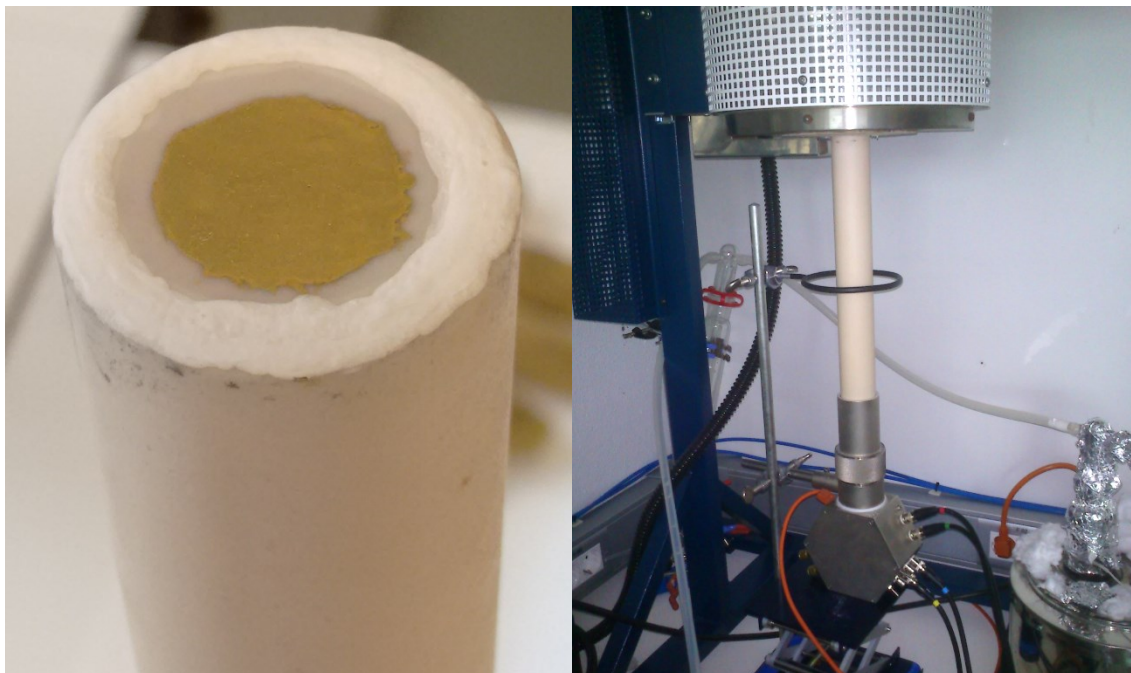


Figura 2.25 Fotografía de celda sellada con adhesivo cerámico al tubo del banco de ensayos Probostat (izda.), y fotografía de montaje experimental con el que se realizan medidas electroquímicas de celdas de combustible (dcha.).

## 2.7 Referencias

- [1] D. W. Bäuerle, *Introduction*, en *Laser Processing and Chemistry*, pp. 3-12, Springer-Verlag (2011)
- [2] W. Koechner, *Energy Transfer Between Radiation and Atomic Transitions*, en *Solid-State Laser Engineering*, pp. 11-37, Springer (1995)
- [3] J. Casas, *Láser*, en *Óptica*, pp. 323-340, Cátedra de Óptica, Universidad de Zaragoza (1972)
- [4] C. B. Hitz, J. J. Ewing, J. Hecht, *Energy Distributions and Laser Action*, en *Introduction to laser technology*, pp. 75-88, John Wiley & Sons (2012)
- [5] D. W. Bäuerle, *Thermal, Photophysical, and Photochemical Processes*, en *Laser Processing and Chemistry*, pp. 13-38, Springer-Verlag (2011)
- [6] D. W. Bäuerle, *Lasers, Experimental Aspects, Spatial Confinement*, en *Laser Processing and Chemistry*, pp. 85-107, Springer-Verlag (2011)
- [7] *VisualLaserMarker User's manual*, ROFIN-SINAR Laser GmbH (2013)
- [8] J.-B. Ollagnier, O. Guillon, J. Rödel, *Constrained Sintering of a Glass Ceramic Composite: I. Asymmetric Laminate*, *Journal of the American Ceramic Society*, 93, pp. 74-81 (2009)
- [9] J. Kondoh, H. Shiota, K. Kawachi, T. Nakatani, *Yttria concentration dependence of tensile strength in yttria-stabilized zirconia*, *Journal of Alloys and Compounds*, 365, pp. 253-258 (2004)
- [10] W. N. Kato T, Negishi A, Momma A, Kasuga Y, Nozaki A., *Stress Analysis in YSZ Electrolytes of SOFCs Using Metallic Substrate Tubes*, en *Proceedings of the third international fuel cell conference*, pp. 461, Nagoya, Japan (1999)
- [11] W. D. Callister, *Estructura y propiedades de las cerámicas*, en *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, pp. 387-430, Editorial Reverté, S.A. (2003)
- [12] W. Weibull, *A statistical theory of the strength of materials*, *Ing. Vet. Ak. Handl.*, pp. 1-45 (1939)
- [13] T. H. Courtney, *Fracture Mechanics*, en *Mechanical behavior of materials*, pp. 404-453, Waveland Press (2005)
- [14] K. Trustrum, A. D. Jayatilaka, *On estimating the Weibull modulus for a brittle material*, *Journal of Materials Science*, 14, pp. 1080-1084 (1979)

- [15] B. Bergman, *On the estimation of the Weibull modulus*, Journal of Materials Science Letters, 3, pp. 689-692 (1984)
- [16] R. Langlois, *Estimation of Weibull parameters*, Journal of Materials Science Letters, 10, pp. 1049-1051 (1991)
- [17] R. Moreno, *Coloidequímica de suspensiones*, en *Reología de suspensiones cerámicas*, pp. 167-244, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (2005)
- [18] P. D. Komar, B. Cui, *The analysis of grain-size measurements by sieving and settling-tube techniques*, Journal of Sedimentary Research, 54, pp. 603-614 (1984)
- [19] Malvern Panalytical, <https://www.malvernpanalytical.com/en/products/technology/light-scattering/dynamic-light-scattering>, disponible 17/08/2018
- [20] Malvern Panalytical, <https://www.malvernpanalytical.com/products/technology/light-scattering/laser-diffraction>, disponible 17/08/2018
- [21] Malvern Panalytical, <https://www.malvernpanalytical.com/products/measurement-type/zeta-potential>, disponible 17/08/2018
- [22] R. J. Hunter, *Charge and Potential Distribution at Interfaces*, en *Zeta potential in colloid science: principles and applications*, pp. 11-58, Academic press (2013)
- [23] R. J. Hunter, *The Calculation of Zeta Potential*, en *Zeta potential in colloid science: principles and applications*, pp. 59-124, Academic press (2013)
- [24] R. Moreno, *Flujo estacionario*, en *Reología de suspensiones cerámicas*, pp. 27-72, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (2005)
- [25] T. Young, *An essay on the cohesion of fluids*, Philosophical Transactions of the Royal Society of London, 95, pp. 65-87 (1805)
- [26] R. Tadmor, *Line Energy and the Relation between Advancing, Receding, and Young Contact Angles*, Langmuir, 20, pp. 7659-7664 (2004)
- [27] A. Marmur, *Wetting on Hydrophobic Rough Surfaces: To Be Heterogeneous or Not To Be?*, Langmuir, 19, pp. 8343-8348 (2003)
- [28] P. R. Schunk, A. J. Hurd, C. J. Brinker, *Free-Meniscus Coating Processes*, en *Liquid Film Coating*, pp. 673-708, Springer Netherlands (1997)
- [29] D. W. Green, R. H. Perry, J. O. Maloney, *Coating flows*, en *Perry's Chemical Engineers' Handbook*, pp. 6.42, McGraw-Hill Professional (1999)
- [30] L. Landau, B. Levich, *Dragging of a liquid by a moving plate*, Acta Physicochimica U.R.S.S., XVII, pp. 42-54 (1942)

- [31] M. N. Rahaman, *Sintering of ceramics: fundamentals*, en *Sintering of ceramics*, pp. 1-44, CRC press (2007)
- [32] J. A. Puértolas, R. Ríos, M. Castro, *Conformado de cerámica y vidrio*, en *Tecnología de los Materiales en Ingeniería, Vol. 1*, pp. 307-332, Síntesis (2016)
- [33] V. Sarin, U. Pal, S. Gopalan, *Development of hot pressing as a low cost processing technique for fuel cell fabrication*, ORNL (2003)
- [34] W. J. Donahue, O. H. Kwon, F. M. Mahoney, J. D. Pietras, *SOFc stack having a high temperature bonded ceramic interconnect and method for making same*, US Patent 8771901, B2 (2014)
- [35] G. Skandan, *Processing of nanostructured zirconia ceramics*, *Nanostructured Materials*, 5, pp. 111-126 (1995)
- [36] J. Casas, *Microscopio*, en *Óptica*, pp. 411-424, Cátedra de Óptica, Universidad de Zaragoza (1972)
- [37] Á. Larrea, *Microscopia óptica y electrónica*, en *Tecnología de Materiales*, pp. 337-353, Síntesis (2009)
- [38] J. Goldstein, D. E. Newbury, P. Echlin, D. C. Joy, A. D. Romig Jr, C. E. Lyman, C. Fiori, E. Lifshin, *Electron Optics*, en *Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis: a text for biologists, materials scientists, and geologists*, pp. 21-68, Springer Science & Business Media (2012)
- [39] S. Serrano-Zabaleta, A. Larrea, H. Stegmann, C. Waltenberg, *Electron backscatter diffraction analysis of non-conductive samples using in-situ charge compensation*, *Microsc. Anal.*, 9, pp. 23-26 (2013)
- [40] R. A. Schwarzer, D. P. Field, B. L. Adams, M. Kumar, A. J. Schwartz, *Present State of Electron Backscatter Diffraction and Prospective Developments*, en *Electron Backscatter Diffraction in Materials Science*, pp. 1-20, Springer (2009)
- [41] T. Maitland, S. Sitzman, *Electron backscatter diffraction (EBSD) technique and materials characterization examples*, en *Scanning Microscopy for Nanotechnology, Techniques and Applications*, pp. 41-75, Springer Berlin (2007)
- [42] R. Stuart, G. Wehner, G. Anderson, *Energy distribution of atoms sputtered from polycrystalline metals*, *Journal of Applied Physics*, 40, pp. 803-812 (1969)
- [43] D. B. Williams, C. B. Carter, *The transmission electron microscope*, en *Transmission electron microscopy*, pp. 3-17, Springer (1996)
- [44] J. R. Macdonald, W. B. Johnson, *Fundamentals of Impedance Spectroscopy*, en *Impedance spectroscopy: theory, experiment, and applications*, pp. 1-26, John Wiley & Sons, Inc. (2005)

- [45] N. L. Robertson, J. N. Michaels, *Double layer capacitance of porous platinum electrodes in zirconia electrochemical cells*, Journal of The Electrochemical Society, 138, pp. 1494-1499 (1991)
- [46] S. B. Adler, *Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes*, Chemical Reviews, 104, pp. 4791-4843 (2004)
- [47] J. Nielsen, J. Hjelm, *Impedance of SOFC electrodes: A review and a comprehensive case study on the impedance of LSM:YSZ cathodes*, Electrochimica Acta, 115, pp. 31-45 (2014)
- [48] M. J. Jorgensen, M. Mogensen, *Impedance of solid oxide fuel cell LSM/YSZ composite cathodes*, Journal of the Electrochemical Society, 148, pp. A433-A442 (2001)
- [49] N. Wagner, W. Schnurnberger, B. Müller, M. Lang, *Electrochemical Impedance Spectra of Solid-oxide Fuel Cells and Polymer Membrane Fuel Cells*, 43, pp. 3785-3793 (1998)
- [50] J. R. Macdonald, *Note on the parameterization of the constant-phase admittance element*, Solid State Ionics, 13, pp. 147-149 (1984)
- [51] S. Primdahl, M. Mogensen, *Gas diffusion impedance in characterization of solid oxide fuel cell anodes*, Journal of The Electrochemical Society, 146, pp. 2827-2833 (1999)
- [52] H. Gerischer, *Wechselstrompolarisation von Elektroden mit einem potentialbestimmenden Schritt beim Gleichgewichtspotential I*, Zeitschrift für Physikalische Chemie, 198, pp. 286-313 (1951)
- [53] R. De Levie, *Electrochemical response of porous and rough electrodes*, Advances in electrochemistry and electrochemical engineering, 6, pp. 329-397 (1967)
- [54] NorECs, <http://www.norecs.com/index.php?page=Overview>, disponible 17/08/2018



### 3. Preparación y caracterización de electrolitos adelgazados por mecanizado láser

---

El principal objetivo de esta tesis doctoral es el desarrollo de técnicas de mecanizado láser para la mejora del rendimiento electroquímico de pilas de combustible de óxido sólido. Abordaremos dos líneas de trabajo, la reducción de la resistencia óhmica del electrolito y la reducción de la resistencia de polarización del cátodo, siendo el primer caso al que van dedicados los capítulos 3 y 4.

En este capítulo vamos a describir el procedimiento con el que preparar membranas electrolíticas finas y autosoportadas mediante mecanizado láser, de tal forma que puedan ser utilizadas para la construcción de celdas SOFC soportadas en el electrolito. Como material de partida utilizamos electrolitos cerámicos de YSZ densos y sinterizados, que adquirimos al fabricante Kerafol (Alemania). Estas láminas son fabricadas mediante colaje en cinta (*tape casting*) y cortadas por láser. Como podemos ver en la Figura 3.1, tienen forma cuadrada y son de color blanco. Sus características, según el fabricante, son las siguientes [1]:

- Composición: 8YSZ
- Dimensiones: 50 mm x 50 mm
- Espesor:  $150 \pm 15 \mu\text{m}$
- Densidad:  $5.85 \text{ g/cm}^3$
- Coeficiente de expansión térmica:  $11 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$
- Resistencia a flexión (ensayo por anillos concéntricos): 265 MPa
- Módulo de Weibull: 7
- Conductividad iónica a 850 °C:  $> 10 \text{ S/m}$
- Energía de activación: 0.8 eV

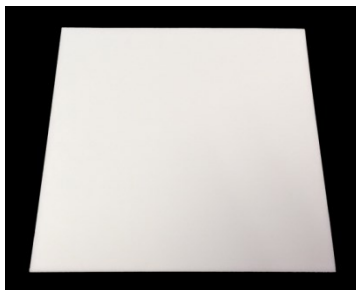


Figura 3.1 Fotografía de lámina comercial de YSZ.

La conductividad iónica de este material depende de la temperatura, siguiendo una relación exponencial de tipo Arrhenius (expresión (1.25)) tal y como puede observarse en la Figura 3.2. Su energía de activación es de aproximadamente  $E_a \approx 0.9$  eV en el rango de temperaturas comprendido entre 600 °C y 900 °C [2]. Entonces, podemos determinar que la resistencia óhmica de estas membranas de 150  $\mu\text{m}$  de espesor es de aproximadamente  $0.27 \Omega \cdot \text{cm}^2$  a una temperatura de operación de 800 °C. La reducción de su espesor hasta 20  $\mu\text{m}$  permitiría conseguir este mismo valor de resistencia óhmica a una temperatura de operación cercana a 600 °C, con las numerosas ventajas que ello conlleva.

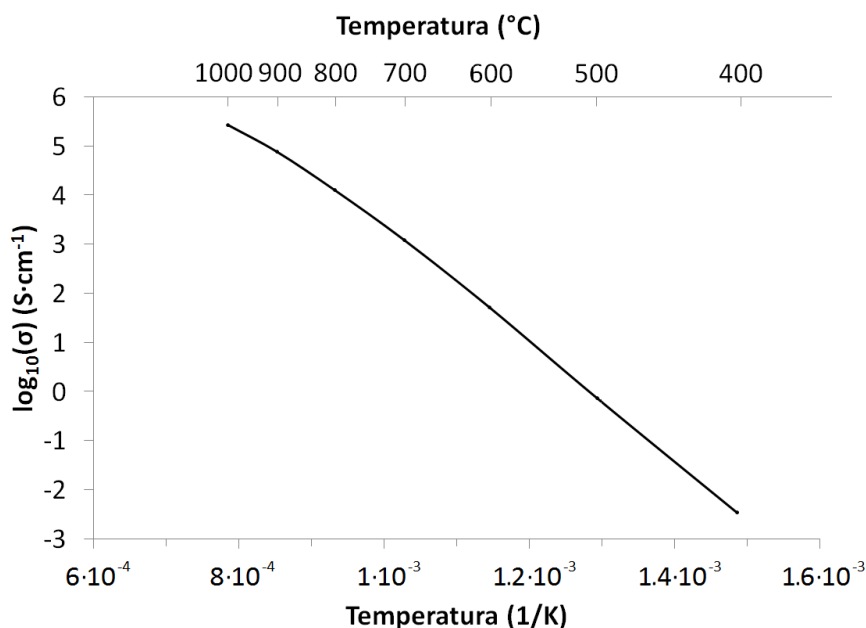


Figura 3.2 Conductividad iónica de la 8YSZ en función de la temperatura, en escala logarítmica. Adaptado de [2].

Sin embargo, fabricar estas membranas electrolíticas delgadas no es sencillo si, como en nuestro caso, son el soporte del resto de capas de las celdas de combustible [3]. En consecuencia, la reducción de espesor estará limitada por la resistencia mecánica que debe proporcionar este elemento. En este capítulo describiremos cómo realizamos el mecanizado láser para el adelgazamiento de las membranas, caracterizándolas para asegurarnos de que el láser no produce ningún cambio estructural ni composicional que pueda afectar al rendimiento electroquímico del material. También estudiamos los efectos del mecanizado láser en cuanto a la disminución de las propiedades mecánicas y las tensiones residuales generadas.



### 3.1 Mecanizado láser de electrolitos sólidos

El mecanizado láser es una técnica muy adecuada para nuestra aplicación, porque nos permite mecanizar estas membranas cerámicas eliminando material de zonas seleccionadas y manteniendo el resto inalterado [4]. El láser que hemos utilizado emite en la longitud de onda del visible, es de baja potencia (2 W) pero con pulsos lo suficientemente estrechos (5 ns) para producir una irradiancia que evapore el material, minimizando la zona afectada térmicamente [5]. Existen láseres con pulsos más cortos, de pico o incluso de femtosegundos, que a priori podrían resultar más adecuados para este propósito. Sin embargo, el equipo que estamos utilizando es considerablemente más económico y satisface nuestras necesidades. En el capítulo 2 ya hemos explicado las posibilidades que nos ofrece el equipo a la hora de mecanizar una superficie, para llevar a cabo el adelgazamiento de nuestros electrolitos escogimos las siguientes opciones:

- Mecanizado vectorial. Aunque los métodos *bitmap* y *burst* son más precisos, los efectos de la mayor inercia de los espejos galvanométricos resulta imperceptible para esta aplicación en la que, como explicaremos más adelante, solaparemos los pulsos. En consecuencia, seleccionamos este método por su mayor sencillez.
- Desplazamiento del haz bidireccional, dado que permite reducir el tiempo de mecanizado.
- Paso angular de 90°. De este modo en cada repetición varía la dirección en la que se desplaza el haz, compensando posibles asimetrías. Evitamos ángulos no múltiplos de 90° porque el mecanizado se ralentiza dado que el movimiento de los espejos galvanométricos se hace más complejo.
- Supresión de pulso inicial y supresión de pulso final, configurados con los valores  $Step = 5$  y  $Limit = 130$ . De este modo se atenúa el inicio y el final de cada línea mecanizada, evitando que la zona adelgazada presente aristas vivas.

A continuación, procedimos a obtener las curvas de potencia y anchura de pulso del láser, en función de la frecuencia de repetición, con las que seguidamente determinamos los parámetros de operación.

### 3.1.1 Determinación de las curvas de potencia y de ancho de pulso

Para llevar a cabo la caracterización del láser, en primer lugar determinamos sus curvas de potencia y de ancho de pulso, ambas en función de la frecuencia y de la corriente de bombeo. Estas dos características son las de mayor relevancia en el mecanizado de materiales, por lo que es importante conocerlas con exactitud. Según el fabricante del equipo, el valor de potencia nominal máximo es de  $P_m = 2 \text{ W}$ , el cual se obtiene con la máxima intensidad de bombeo disponible ( $B = 7.5 \text{ A}$ ) y a la frecuencia de repetición de  $f = 50 \text{ kHz}$ . Además, existen otros factores que podrían afectar a este valor, como el estado del sistema óptico.

Las medidas de potencia se han realizado con el sensor térmico 3A-P (Ophir Photonics, Israel). En la Figura 3.3 podemos ver las curvas de potencia en función de la frecuencia para distintos valores de corriente de bombeo. Analizando la gráfica podemos ver que para intensidades de bombeo elevadas, efectivamente obtuvimos la potencia máxima a la frecuencia de  $f = 50 \text{ kHz}$ . A la mínima frecuencia disponible ( $f = 15 \text{ kHz}$ ) esta potencia media máxima (con  $B = 7.5 \text{ A}$ ) se reduce a la mitad, siendo de aproximadamente  $P_m \approx 1 \text{ W}$ .

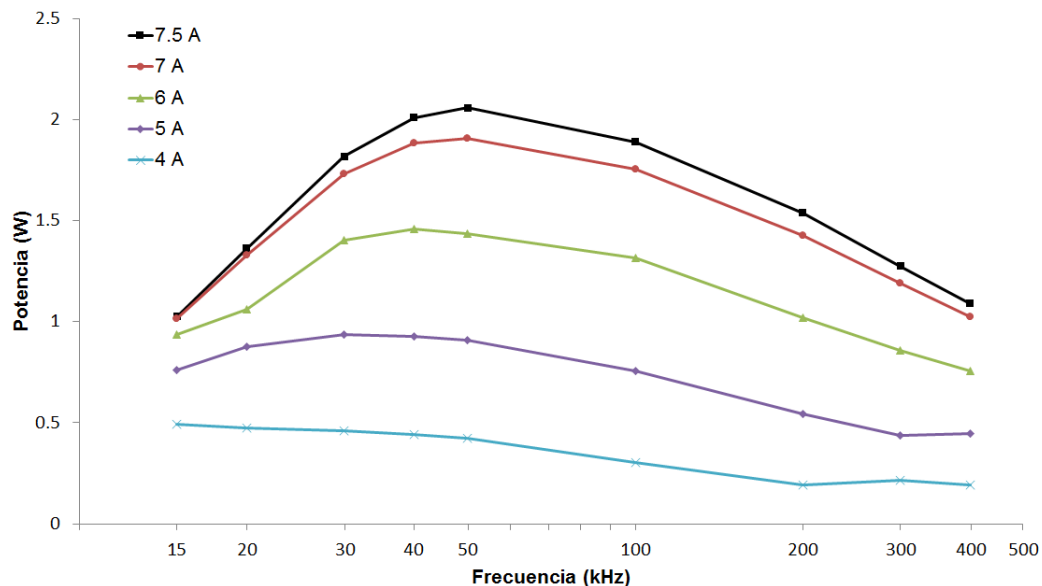


Figura 3.3 Potencia del láser en función de la frecuencia de repetición para distintos valores de intensidad de bombeo.

En cuanto al ancho de pulso, en este láser de tipo *Q-switch* depende de la frecuencia de repetición, por lo que lo analizamos en función de esta variable. Para ello utilizamos un detector de silicio DET10A (Thorlabs, EE. UU.) conectado a un osciloscopio TDS5054 (Tektronix, EE. UU.). Con este osciloscopio obtuvimos las

formas de pulso completas, a partir de las cuales es posible determinar el ancho de pulso  $\Delta t$  a la mitad del máximo (FWHM). En la Figura 3.4 se representa el ancho de pulso en función de la frecuencia para la corriente de bombeo de  $B = 7.5$  A. También realizamos medidas con intensidades de bombeo inferiores a  $f = 15$  kHz y  $f = 50$  kHz. De este modo comprobamos que los pulsos más estrechos se obtienen con la corriente de bombeo máxima ( $B = 7.5$  A) y con la menor frecuencia disponible ( $f = 15$  kHz).

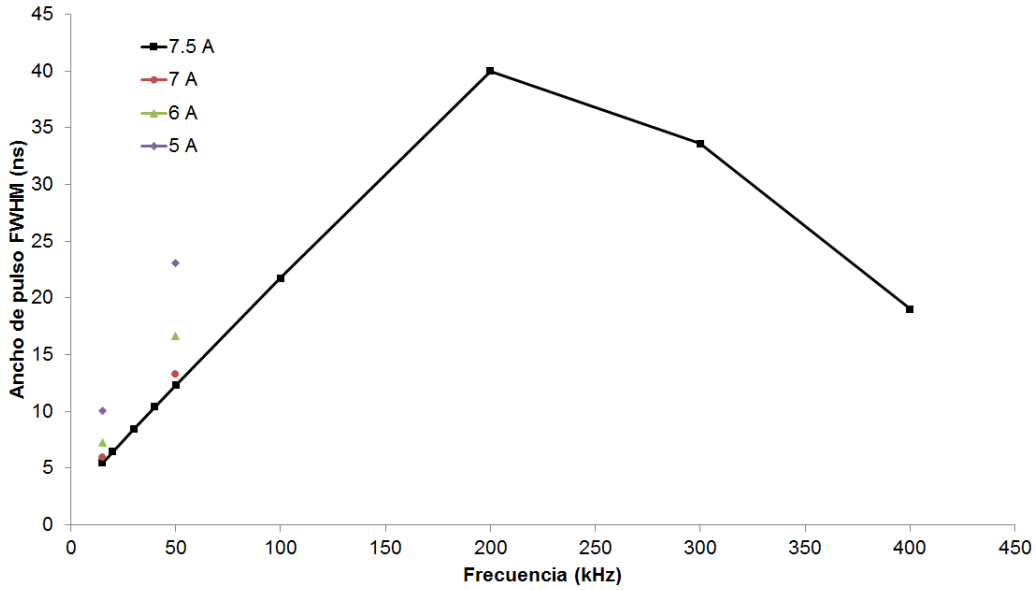


Figura 3.4 Ancho de pulso en función de la frecuencia de repetición, para distintos valores de intensidad de bombeo.

### 3.1.2 Elección de los parámetros de operación

Para el mecanizado de materiales nos interesa un ancho de pulso lo más estrecho posible, pues de este modo la zona afectada térmicamente es menor. Por esto, elegimos trabajar con la corriente de bombeo máxima ( $B = 7.5$  A) y la frecuencia de repetición mínima ( $f = 15$  kHz). En estas condiciones, el ancho de pulso es de  $\Delta t \approx 5$  ns, y la potencia media de  $P_m \approx 1$  W. Con estos datos, podemos calcular la energía por pulso  $E_p$  mediante la expresión (3.1):

$$E_p = \frac{P_m}{f} = 67 \mu J \quad (3.1)$$

Entonces, podemos determinar la irradiancia  $I_0$  que recibe el sustrato en la posición de foco mediante la expresión (3.2). El área del haz  $A_0$  puede obtenerse a partir de su radio, cuyo valor es de  $\omega_0 = 3.4$   $\mu m$  con la lente de distancia focal  $d_f = 100$  mm, tal y como determinamos en el capítulo 2.

$$I_0 = \frac{E_p}{A_0 \cdot \Delta t} = 37 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2} \quad (3.2)$$

Este valor de irradiancia depende del área del haz láser sobre la superficie del sustrato, y por consiguiente de la distancia a la que lo colocamos respecto de la lente de focalización. Por lo tanto, es necesario un sistema que nos permita medir esta distancia de trabajo con exactitud. Para ello disponemos de un calibre de alturas con una resolución de  $20 \mu\text{m}$ , cinco veces inferior a la distancia Rayleigh que, para esta lente, obtuvimos en el capítulo 2 ( $z_r = 136 \mu\text{m}$ ). El ajuste lo realizamos con el elevador de precisión óptica que podemos ver en la Figura 3.5, sobre el cual colocamos las muestras a mecanizar. Este aparato nos permite realizar desplazamientos el eje  $z$  con una resolución de  $5 \mu\text{m}$ . También es posible modificar la altura de todo el equipo láser, incluyendo la lente de focalización, pero la mantuvimos constante dado que la precisión de este sistema es muy inferior.

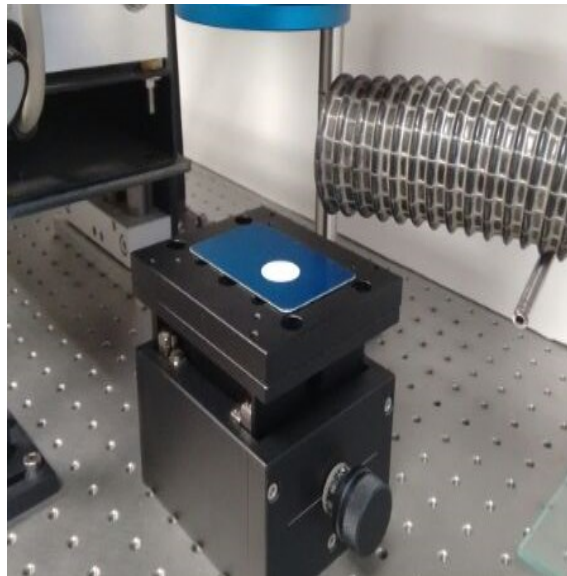


Figura 3.5 Fotografía del elevador de precisión.

A continuación, realizamos una serie de pruebas para determinar la separación entre pulsos con la que realizar el adelgazamiento de las membranas. El perfil de la huella que deja cada pulso sobre el sustrato depende del área del haz láser, por lo que estudiamos como varía en función de la desfocalización  $\Delta f$ , definida como la diferencia entre la distancia de trabajo respecto de la distancia de foco. Para ello, realizamos una serie de pulsos en la posición de foco, y con una desfocalización de  $\Delta f = \pm 250 \mu\text{m}$  y de  $\Delta f = \pm 500 \mu\text{m}$ . Posteriormente, caracterizamos cada uno de ellos mediante microscopía electrónica de barrido y perfilometría confocal, mostrándose las imágenes en la Figura 3.6.

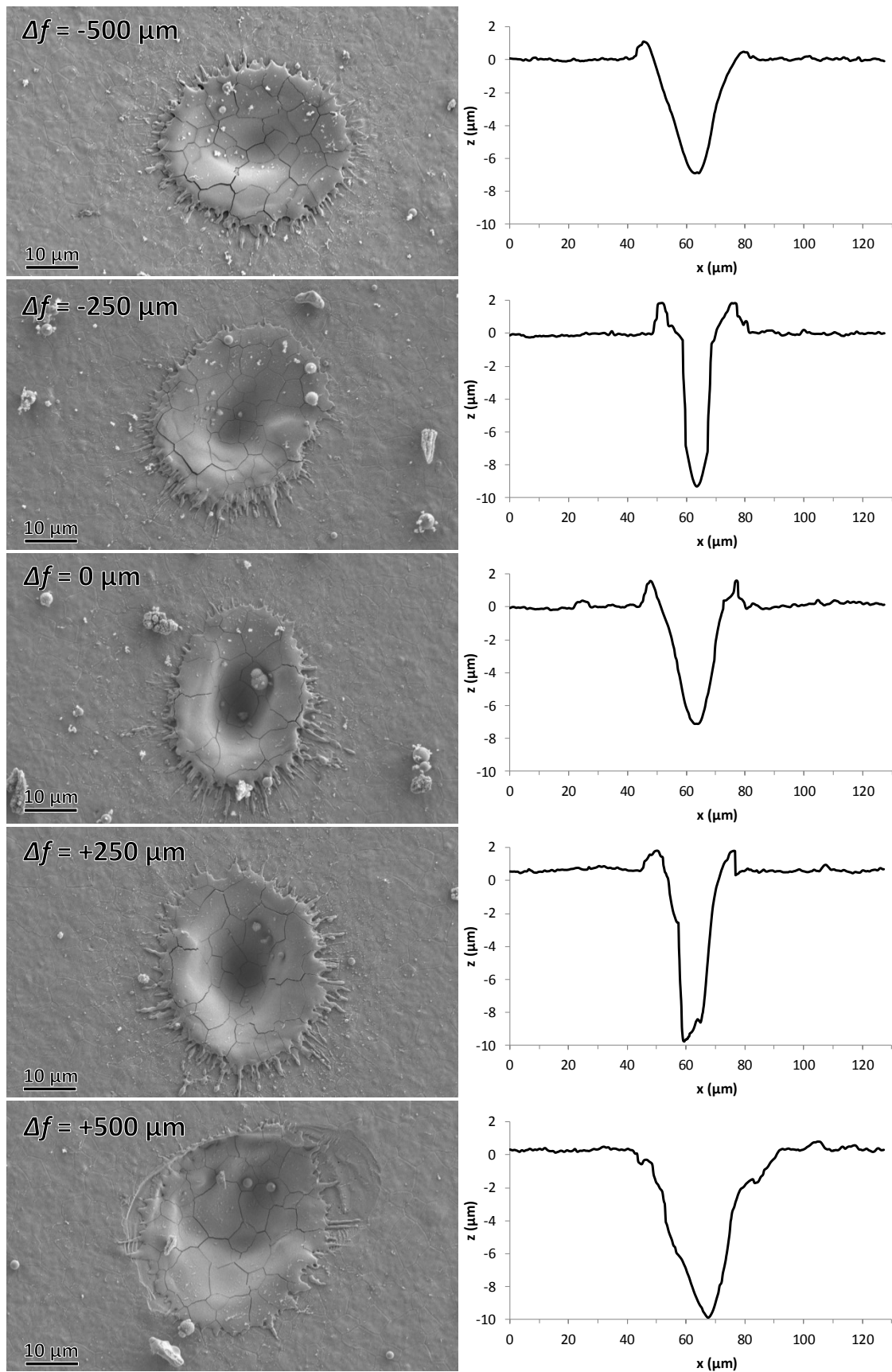


Figura 3.6 Imágenes SEM de vista superficial (izda.) y perfiles 2D obtenidos mediante perfilometría confocal (dcha.) de pulsos láser realizados con los siguientes valores de desfocalización  $\Delta f$ : -500  $\mu\text{m}$ , -250  $\mu\text{m}$ , +0  $\mu\text{m}$ , +250  $\mu\text{m}$  y +500  $\mu\text{m}$ .

En estas imágenes podemos ver que la huella de los pulsos realizados en la posición de foco presentan un perfil muy estrecho y con reborde, debido a que el tamaño de haz es mínimo y por consiguiente la irradiancia depositada sobre el sustrato máxima. Por el contrario, si mecanizamos el material a una distancia por encima o por debajo de la de foco, las huellas son significativamente más anchas, siendo su profundidad similar o incluso ligeramente superior. Como el objetivo es que la superficie resultante tenga un aspecto liso y homogéneo, parece conveniente mecanizar a unas 500  $\mu\text{m}$  por encima o por debajo de la posición de foco. De estas dos opciones, presenta un mejor aspecto el perfil que se obtiene por encima de la posición de foco, dado que no presenta resalte a su alrededor.

Debido a la forma de estas cavidades, para obtener una superficie lisa y homogénea, será necesario realizar un mecanizado en el cual se produzca solapamiento. Podemos observar que con una desfocalización de  $\Delta f \approx \pm 500 \mu\text{m}$ , las huellas de los pulsos presentan aproximadamente un diámetro de aproximadamente 40  $\mu\text{m}$ . En consecuencia, decidimos establecer una separación entre pulsos de 10  $\mu\text{m}$ , simétrica en ambos ejes  $x$  e  $y$ .

Por todo esto, la configuración que utilizaremos para reducir el espesor de las membranas es la siguiente:

- Corriente de bombeo de  $B = 7.5 \text{ A}$ , la máxima posible.
- Frecuencia de  $f = 15 \text{ kHz}$ . Con la mencionada corriente de bombeo de  $B = 7.5 \text{ A}$  proporciona una potencia de  $P_m = 1\text{W}$ , y un ancho de pulso  $\Delta t = 5 \text{ ns}$ .
- Velocidad de barrido  $v = 150 \text{ mm/s}$ , con la que a  $f = 15 \text{ kHz}$  se obtiene una separación entre pulsos de  $a = 10 \mu\text{m}$ , tal y como se deduce de la ecuación (2.8).
- Ancho de línea  $d = 10 \mu\text{m}$ , para que el solapamiento de los pulsos sea el mismo en ambas direcciones.

En cuanto a la distancia de trabajo, analizando la huella de los pulsos comprobamos que resulta adecuado trabajar con una desfocalización en torno a  $\Delta f \approx +500 \mu\text{m}$ . En cualquier caso, decidimos determinar el valor óptimo con mayor precisión en base al rendimiento de eliminación de material. Para ello mecanizamos una serie de áreas cuadradas de 2 mm de lado sobre una lámina de YSZ, realizando

20 repeticiones con la mencionada configuración de adelgazamiento, a diferentes distancias de trabajo. Estudiamos todo el rango de distancias de trabajo en las que el láser es capaz de eliminar material (desde  $\Delta f = -1000 \mu\text{m}$  hasta  $\Delta f = +1000 \mu\text{m}$ ), en incrementos de  $100 \mu\text{m}$ . A continuación caracterizamos estas áreas, cuyo aspecto podemos ver en la Figura 3.7, mediante perfilometría confocal. De este modo, calculamos la profundidad rebajada por cada repetición láser en función de la desfocalización, que se muestra en la Figura 3.8.

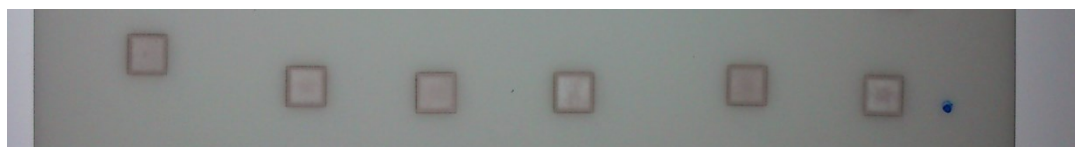


Figura 3.7 Fotografía de áreas de 2 mm x 2 mm, escarbadas sobre sustrato de YSZ mediante mecanizado láser, realizando 20 repeticiones con la configuración de adelgazamiento.

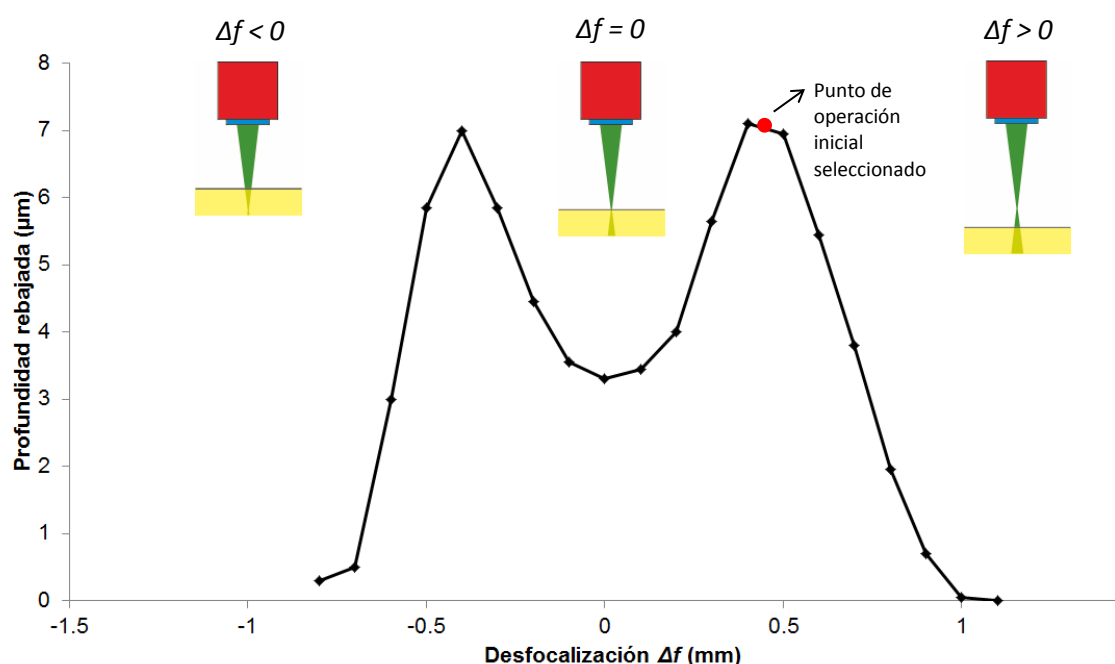


Figura 3.8 Profundidad rebajada por repetición láser, al mecanizar un sustrato de YSZ, en función de la desfocalización  $\Delta f$ .

En esta curva podemos ver que existen dos puntos en los cuales el rendimiento de mecanizado es máximo, encontrándose ambos en posición simétrica respecto de la posición de foco, a una distancia de  $\Delta f = \pm 450 \mu\text{m}$ . A esta distancia de trabajo, el área irradiada es mayor que en la posición de foco, por lo que la irradiancia será menor, pero aun así el material recibe la energía suficiente para que se produzca su evaporación [6]. Este resultado es coherente con el análisis de la huella que dejan los pulsos sobre el material. Este estudio nos permitió comprobar que al trabajar con una desfocalización

positiva la huella presentaba un mejor aspecto, sin un resalte a su alrededor. Además, en estas condiciones se evita que el punto focal quede en el interior del sustrato, lo cual podría ser perjudicial por calentar el material o producir la rotura de granos desde el interior. Por todo esto, decidimos realizar el mecanizado de adelgazamiento a una distancia de trabajo de  $\Delta f = +450 \mu\text{m}$ .

Con esta configuración, son necesarias 18-22 repeticiones láser para adelgazar una membrana de YSZ desde su espesor inicial de  $150 \mu\text{m}$  hasta  $20 \mu\text{m}$ . Este espesor inicial tiene una variabilidad de  $\pm 15 \mu\text{m}$ , por lo que es necesario medir el espesor de cada membrana antes de mecanizarlas. Para ello disponemos de un tornillo micrométrico, con una resolución de  $1 \mu\text{m}$ . De este modo, podemos ajustar previamente el número de repeticiones que es necesario realizar en cada caso.

El radio del haz láser a una distancia de  $z = 450 \mu\text{m}$  respecto del punto focal puede calcularse en función de la distancia Rayleigh ( $z_r = 136 \mu\text{m}$ ) mediante la expresión (3.3):

$$w_{450\mu\text{m}} = w_0 \cdot \sqrt{1 + \left(\frac{z}{z_r}\right)^2} = 11.7 \mu\text{m} \quad (3.3)$$

Entonces, la irradiancia que recibe el sustrato es de:

$$I_{450\mu\text{m}} = \frac{E_p}{A \cdot \Delta t} = 3 \text{ GW} \cdot \text{cm}^{-2} \quad (3.4)$$

En estas condiciones, la velocidad de eliminación de material es de aproximadamente  $0.01 \text{ mm}^3/\text{s}$ . La profundidad rebajada es de unas  $7 \mu\text{m}$  por cada pasada, que será la resolución en profundidad de este sistema de mecanizado. Por otro lado, la resolución lateral viene determinada por el tamaño del haz. Hay que tener en cuenta que la distancia entre la lente y la superficie del sustrato va aumentando conforme se va rebajando su espesor. Por lo tanto, si comenzamos en  $\Delta f = +450 \mu\text{m}$  y escarbamos  $130 \mu\text{m}$ , la desfocalización final será de  $\Delta f = +580 \mu\text{m}$ . Entonces, este diámetro de haz varía desde unas  $24 \mu\text{m}$  en la superficie inicialmente mecanizada hasta unas  $30 \mu\text{m}$  cuando se alcanza el adelgazamiento final.

En la Figura 3.9 se representa el tamaño y la distribución de los pulsos al mecanizar con los parámetros anteriores, a la distancia de foco (izda.) y con una desfocalización de  $\Delta f = +450 \mu\text{m}$  (dcha.). A pesar de que la marca que dejan los pulsos



en el material es mayor que el área de los mismos, por lo que incluso en la posición de foco las huellas quedarán algo solapadas, la superficie procesada fuera de foco debería presentar un mejor aspecto. Para comprobar esto, mecanizamos membranas de YSZ en ambas condiciones y las observamos mediante microscopía electrónica de barrido (Figura 3.10), comprobando que efectivamente en el segundo caso la superficie resultante es mucho más suave y homogénea. Esto nos confirmó que los parámetros escogidos para el mecanizado de adelgazamiento, incluyendo la desfocalización de  $\Delta f = +450 \mu\text{m}$ , son apropiados para esta tarea.

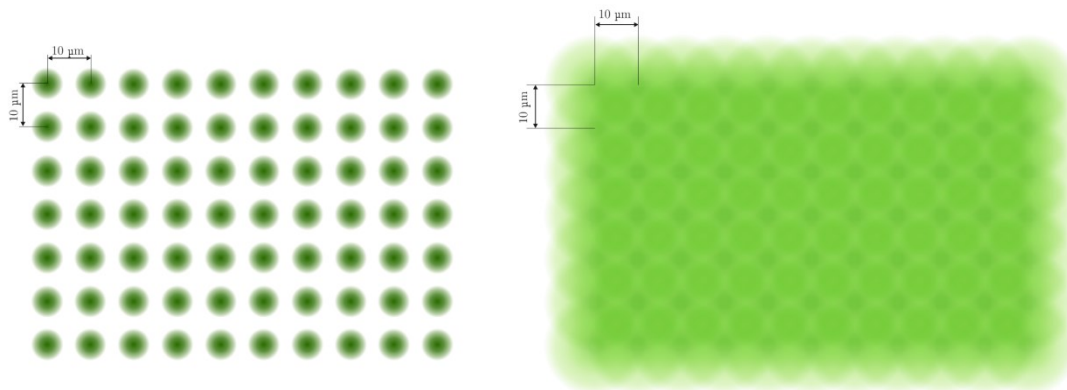


Figura 3.9 Representación del solapamiento entre pulsos láser separados  $10 \mu\text{m}$ , realizados en posición de foco (izda.) y con una desfocalización de  $\Delta f = +450 \mu\text{m}$  (dcha.).

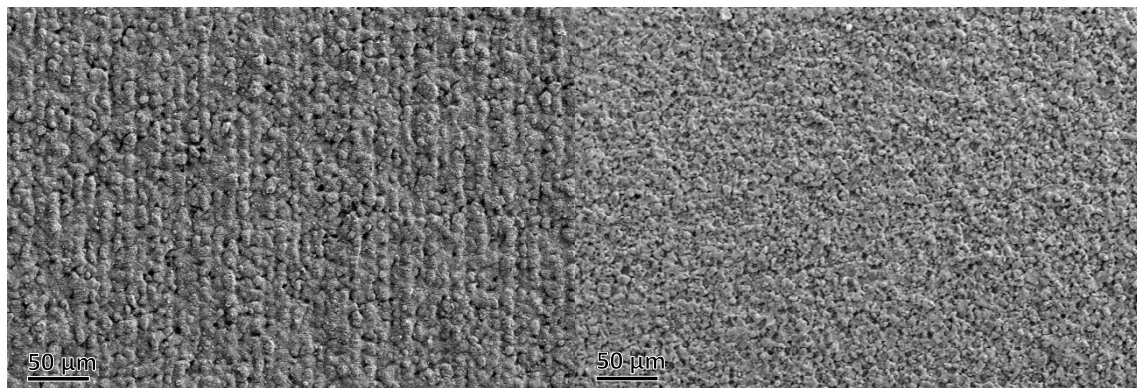


Figura 3.10 Micrografías SEM de vista superficial de membranas de YSZ mecanizadas con la configuración de adelgazamiento, en posición de foco (izda.) y con una desfocalización de  $\Delta f = +450 \mu\text{m}$  (dcha.).

### 3.1.3 Perfiles de profundidad

Como para nuestros ensayos utilizaremos celdas con geometría de tipo botón, preparamos electrolitos circulares de YSZ de  $21 \text{ mm}$  de diámetro, que es el tamaño aproximado del tubo del banco de ensayos. Estas membranas circulares las recortamos

de las placas cuadradas comerciales con este mismo láser con la configuración de adelgazamiento, pero colocándolas en la posición de foco.

Como se ha explicado, las pérdidas óhmicas debidas a la conducción iónica a través del electrolito son directamente proporcionales al espesor de este elemento. Por lo tanto, cuanto más adelgacemos estas membranas, menor será su resistencia óhmica. Sin embargo, comprobamos experimentalmente que al intentar rebajar su espesor por debajo de  $20\ \mu\text{m}$ , la zona adelgazada se fractura con una probabilidad elevada. Por lo tanto, establecimos como objetivo mecanizar las membranas hasta un espesor de  $20\ \mu\text{m}$ . Esto nos proporcionaría una reducción de la resistencia óhmica del 87 %, considerando su espesor original de  $150\ \mu\text{m}$ . Sin embargo, al tratarse de celdas soportadas en el electrolito, es necesario dejar zonas sin procesar que proporcionen la resistencia mecánica necesaria. En primer lugar preparamos celdas con la geometría que se muestra en la Figura 3.11, consistente en una zona central de 8 mm de diámetro y  $20\ \mu\text{m}$  de espesor, en la que el área circundante se mantiene con el espesor original.

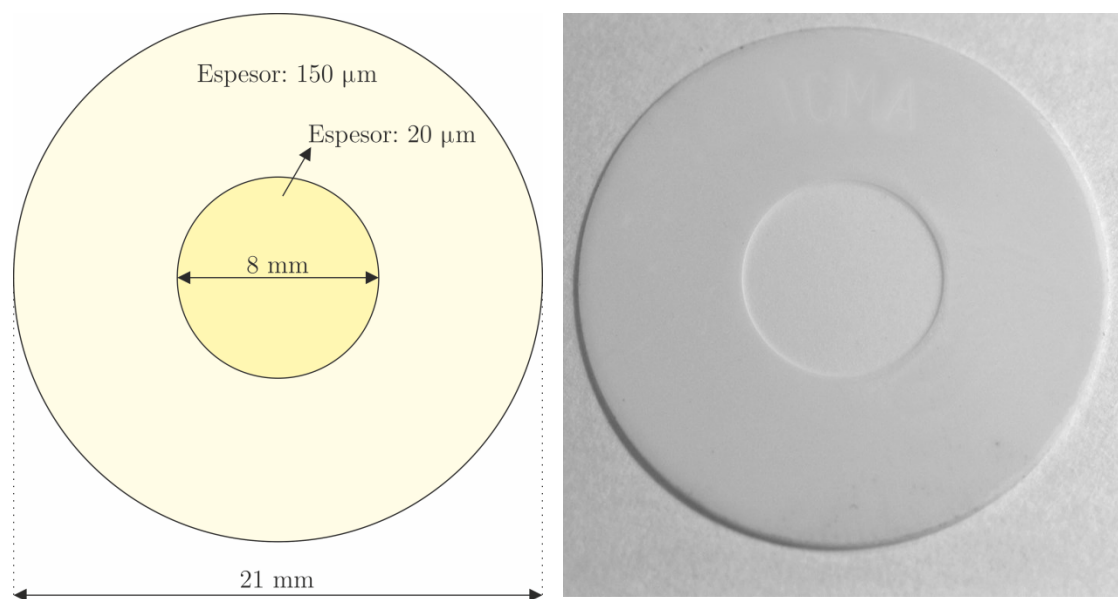


Figura 3.11 Representación (izda.) y fotografía (dcha.) de celda mecanizada con la geometría de adelgazamiento inicial, consistente en una zona central circular de 8 mm de diámetro.

La zona adelgazada es muy delicada debido a su reducido espesor, por lo que para determinar su espesor descartamos cualquier procedimiento que implique contacto físico. Como previamente medimos de un modo preciso el espesor original de las membranas, podremos determinar el espesor de esta zona adelgazada a partir de la diferencia de altura entre esta zona y el área circundante sin mecanizar.

Para controlar en tiempo real el espesor rebajado durante el mecanizado, instalamos un sistema formado por un puntero láser que proyecta una línea sobre la superficie del sustrato y una cámara de alta resolución que captura la imagen. En la Figura 3.12 (izda.) podemos ver el esquema geométrico de este equipamiento, que permite controlar el espesor tras cada repetición láser sin necesidad de manipular la muestra. Debido al ángulo de proyección  $\alpha$  del puntero láser, las diferencias de altura  $\Delta z$  provocan discontinuidades  $\Delta x$  en la línea generada sobre la superficie del sustrato, cumpliéndose la siguiente relación trigonométrica:

$$\Delta z = \Delta x \cdot \tan \alpha \quad (3.5)$$

La cámara captura imágenes con la nitidez suficiente como para medir estas discontinuidades, tal y como se muestra en la Figura 3.12 (dcha.). De este modo es posible estimar el espesor rebajado con una resolución de aproximadamente  $5 \mu\text{m}$ .

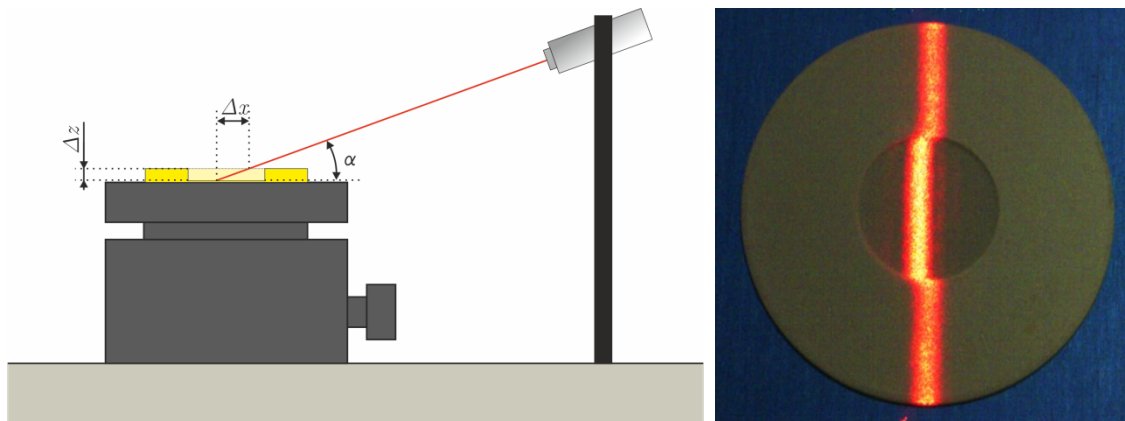


Figura 3.12 Representación de la geometría del sistema de medida de profundidad (izda.), y fotografía de una membrana con la línea del puntero láser proyectada mientras está siendo mecanizada (dcha.).

Tras el procesado de las cerámicas, estimamos con mayor precisión el espesor de la zona adelgazada mediante microscopía confocal. Este instrumento permite obtener topografías tridimensionales de la superficie de una muestra, como la mostrada en la Figura 3.13 (izda.). Sin embargo su obtención es muy lenta, por lo que habitualmente realizamos perfiles bidimensionales como el representado en la Figura 3.13 (dcha.), mucho más rápidos. Las medidas de perfilometría confocal nos permiten asegurar que efectivamente reducimos el espesor de las membranas hasta unas  $20 \mu\text{m}$ . Obviamente este valor se calcula de un modo indirecto, por lo que su exactitud depende de la precisión con la que medimos previamente el espesor inicial de las membranas. Esta técnica también nos permitió determinar el paralelismo entre la superficie mecanizada y la superficie sin mecanizar, que ha resultado ser de al menos  $1/4000$ .

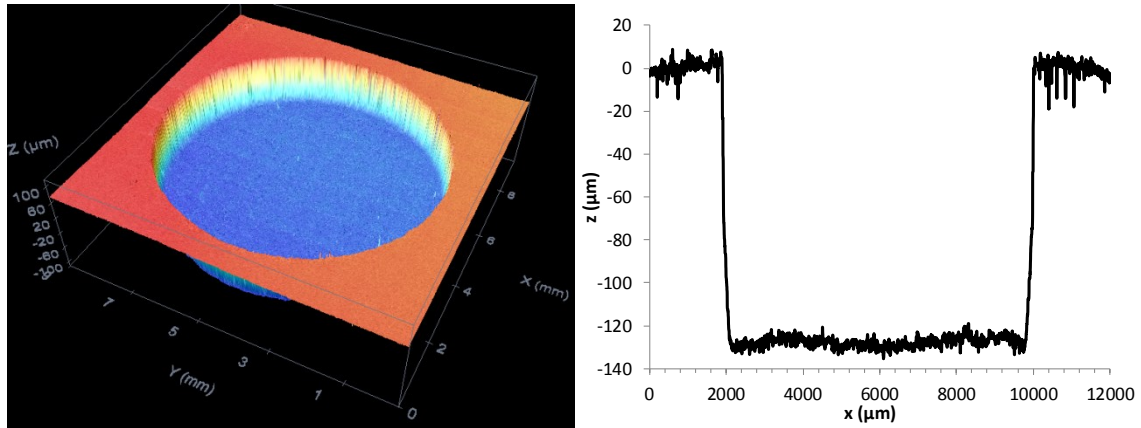


Figura 3.13 Topografía (izda.) y perfil (dcha.) de la zona adelgazada de una membrana, obtenidos mediante perfilometría óptica confocal.

Para comprobar directamente el espesor del área adelgazada fue necesario recurrir a la microscopía electrónica de barrido. Esta técnica proporciona una precisión muy elevada, pero requiere romper las muestras para observar su sección transversal. En la Figura 3.14 podemos ver micrografías de una membrana adelgazada, cuyo espesor es de aproximadamente  $20\ \mu\text{m}$ .

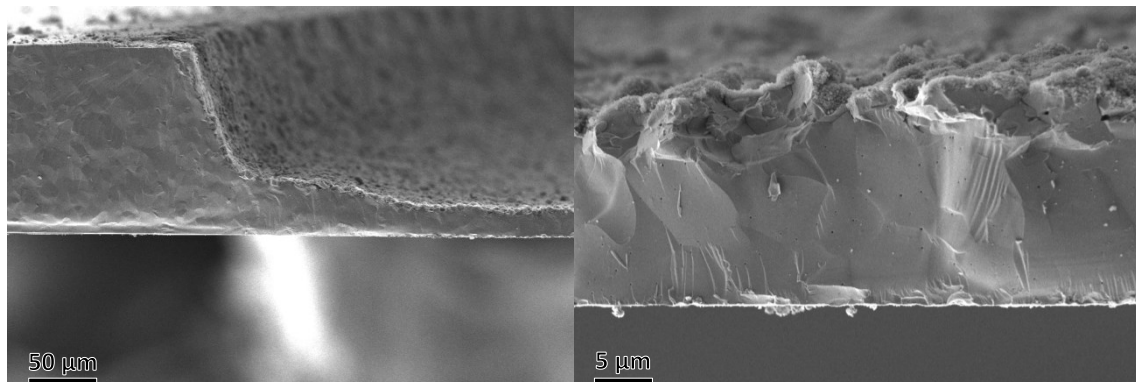


Figura 3.14 Imágenes SEM de sección transversal de membrana de YSZ adelgazada.

### 3.2 Estado superficial

Realizamos la caracterización de la superficie de las membranas de YSZ mecanizadas con la configuración de adelgazamiento, mediante microscopía electrónica de barrido. En la Figura 3.15 podemos ver el aspecto de la superficie antes y después del mecanizado, que provoca un aumento de la rugosidad superficial desde  $R_a = 0.2\ \mu\text{m}$  hasta  $R_a = 2.5\ \mu\text{m}$ . Este último valor corresponde con el tamaño de grano del material, por lo que es coherente teniendo en cuenta los mecanismos de ablación fototérmica que tienen lugar. La YSZ es considerablemente transparente en la región de  $\lambda = 532\ \text{nm}$  [7], pero los pulsos con valores de irradiancia en torno a  $3\ \text{GW}/\text{cm}^2$  producen

calentamiento local a lo largo de las fronteras de grano. Entonces, en estas zonas comienza a producirse la fusión y la vaporización debido a la absorción de energía por mecanismos de dispersión. Este proceso, combinado con la onda de choque de la pluma de plasma, produce rotura de tipo intergranular seguida por la expulsión del material desde la superficie. La presencia de pequeñas grietas en las fronteras de grano, como se muestra en la Figura 3.16, es consistente con esta explicación [4].

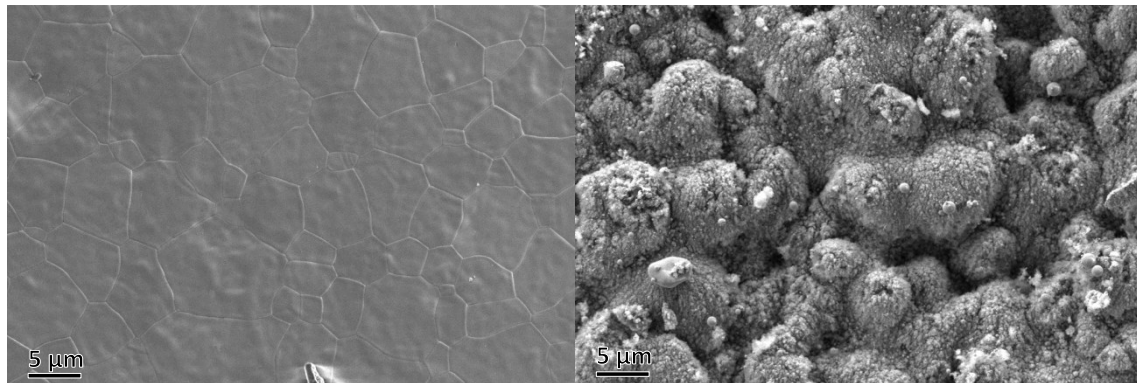


Figura 3.15 Imágenes SEM de vista superficial de membrana de YSZ sin mecanizar (izda.) y mecanizada (dcha.).

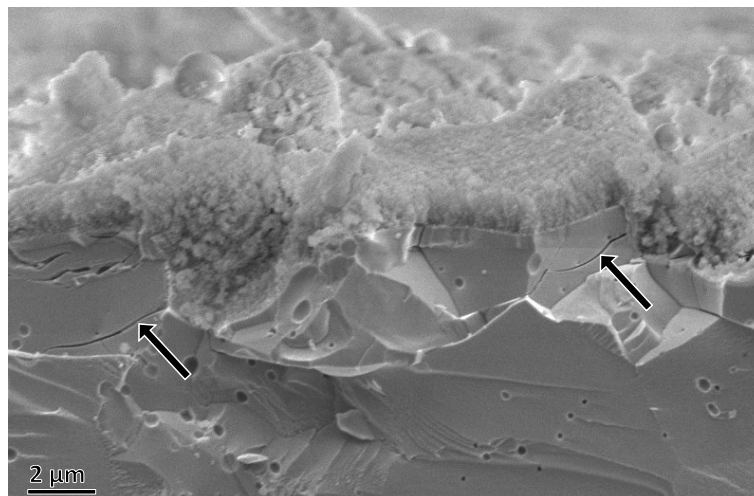


Figura 3.16 Imagen SEM de sección transversal de membrana de YSZ mecanizada, en la que se observan pequeñas grietas.

Del mismo modo caracterizamos mediante espectroscopia Raman la superficie de membranas de YSZ mecanizadas y sin mecanizar. De este modo pretendemos comprobar si el mecanizado láser produce transformación estructural en la fase cristalina del material. El contenido en itria permite estabilizar la fase cúbica, pero el mecanizado láser podría producir una reordenación de las vacantes de oxígeno capaz de inducir la transformación a fase tetragonal, la cual presenta una conductividad iónica inferior. La espectroscopia Raman permite detectar estos cambios porque es muy

sensible a pequeñas variaciones en la longitud de los enlaces atómicos, los ángulos y las simetrías de la estructura, por lo que ha sido tradicionalmente utilizada para este fin [8,9]. En la Figura 3.17 podemos observar que el espectro de una muestra mecanizada es idéntico al de una muestra sin mecanizar, correspondiendo ambos a YSZ cúbica. Esto significa que la ablación láser no produce transformación de fase, y por lo tanto no deteriora la conductividad iónica del material.

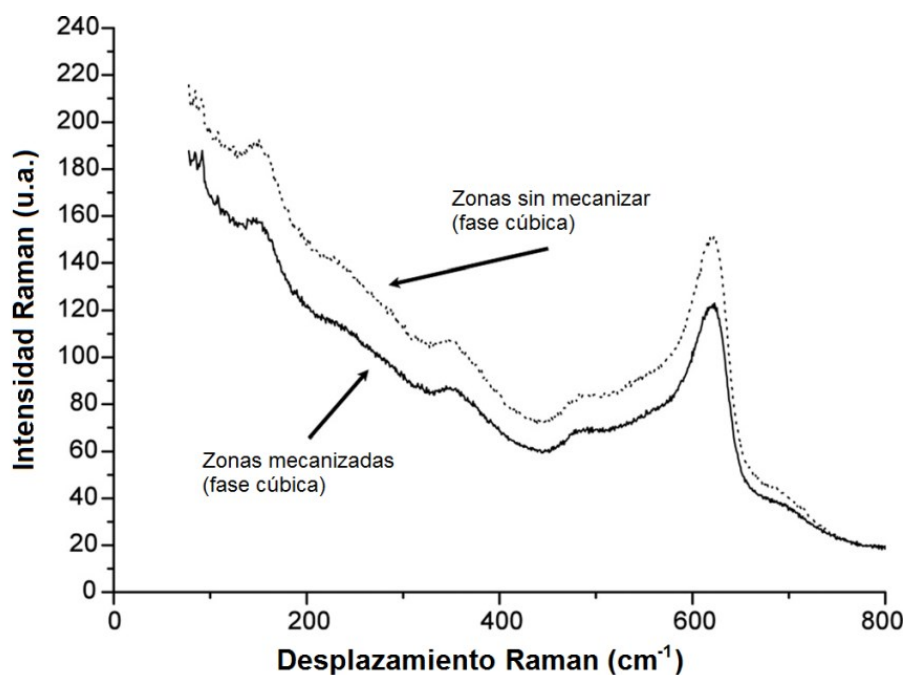


Figura 3.17 Espectros Raman de sustrato de YSZ sin mecanizar (línea discontinua) y mecanizado (línea continua).

### 3.2.1 Análisis del recubrimiento

El residuo de ablación producido durante el procesado láser se redeposita sobre la propia membrana mecanizada y los alrededores. Entonces el área mecanizada de los electrolitos, que será la zona electroquímicamente activa de las celdas, queda recubierta por nanopartículas tal como se muestra en la Figura 3.18.

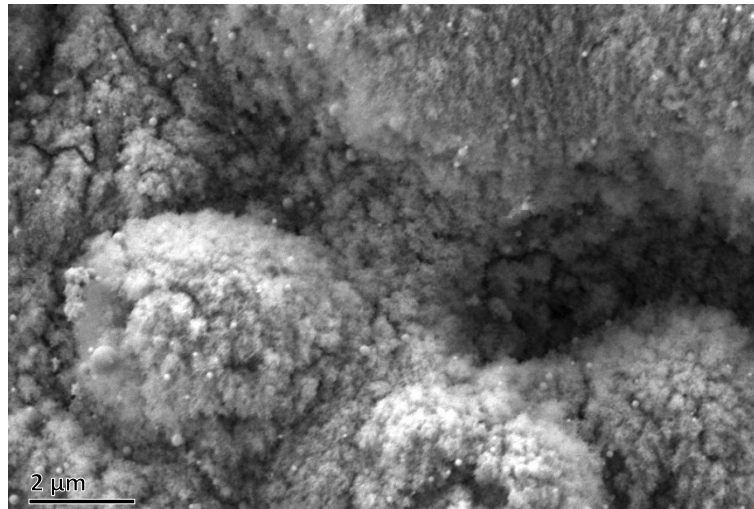


Figura 3.18 Imagen SEM de superficie de membrana mecanizada en la que se observa el residuo de ablación depositado.

Para analizar la naturaleza de este recubrimiento utilizamos la microscopía electrónica de transmisión (TEM). En primer lugar, recogimos estas partículas colocando rejillas de TEM junto a una membrana de YSZ mientras la mecanizábamos mediante láser, de modo que parte del residuo de ablación que se desprende acabó depositándose sobre las mismas. Las imágenes que obtuvimos muestran una distribución bimodal de partículas, tal y como podemos observar en la Figura 3.19. Por un lado aparecen clústeres de nanopartículas, con tamaño de 1-10 nm, y por otro lado partículas esféricas con un tamaño de 50-600 nm. Determinamos el tamaño de partícula de ambos tipos, el cual aparece representado gráficamente en la Figura 3.20.

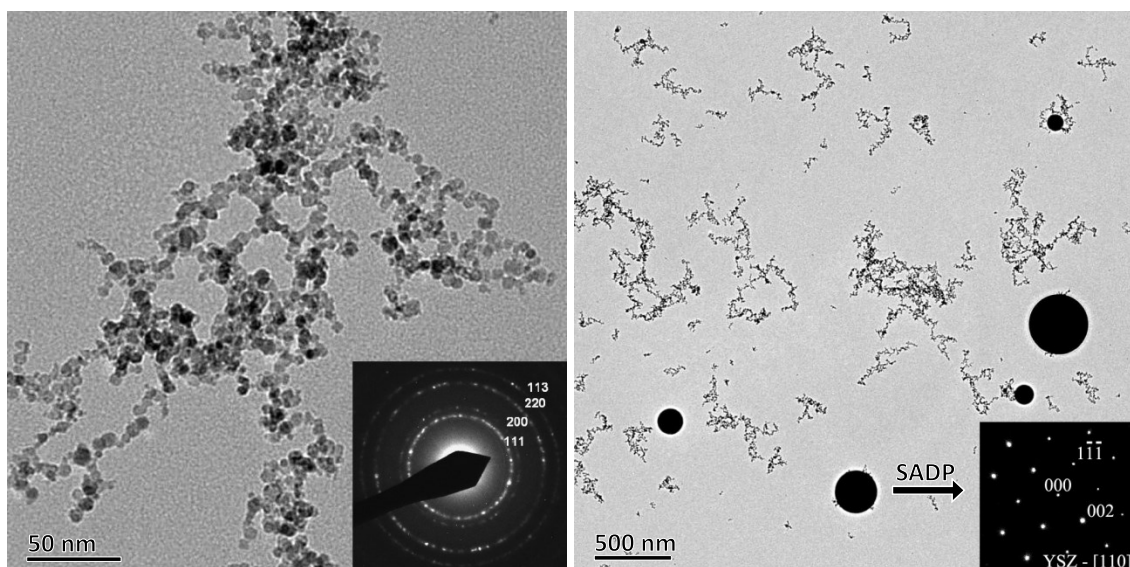


Figura 3.19 Micrografías TEM de las partículas del residuo de ablación, con sus respectivos diagramas de difracción de electrones indexados de acuerdo a la estructura tipo fluorita de la YSZ.

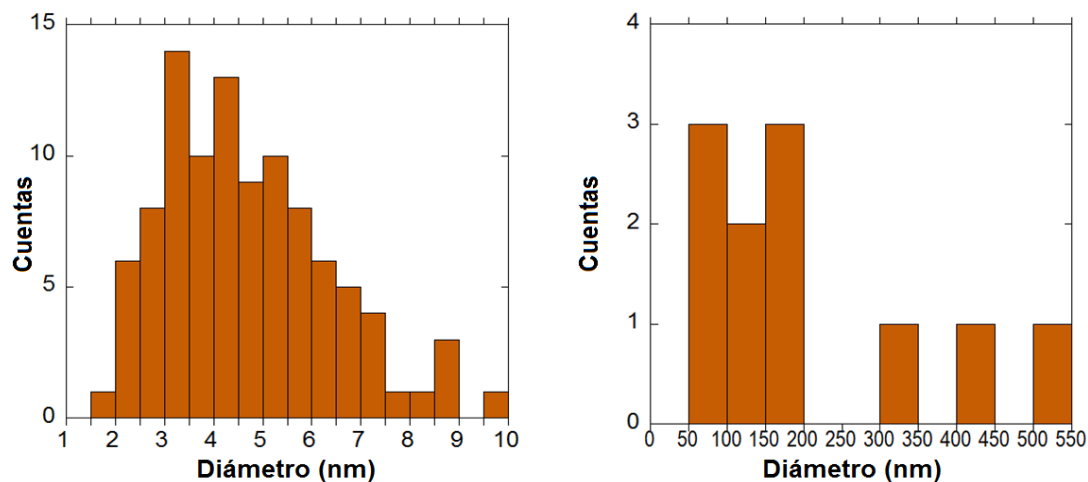


Figura 3.20 Cuantificación de tamaño de partícula del residuo de ablación de YSZ.

Del mismo modo, caracterizamos la fase de estos dos tipos de partículas por difracción de electrones en TEM, utilizando el método de selección de área. Los diagramas de difracción de electrones, mostrados en los *insets* de la Figura 3.19, ponen de manifiesto que en ambos casos se trata de YSZ en fase cúbica, con una estructura de tipo fluorita  $Fm\bar{3}m$  [10]. Esta fase cristalina es la misma que la del material de origen, lo que significa que el láser no induce modificaciones en este aspecto.

Igualmente, llevamos a cabo microanálisis por rayos X (EDS) de los dos tipos de partículas recogidos en las rejillas de TEM, para comprobar si el mecanizado láser ha afectado a la composición del material. Los resultados se cuantificaron con el método de Cliff-Lorimer, en aproximación de película delgada [11]. El factor de sensibilidad entre circonio e itrio lo determinamos mediante el análisis de polvos de 8YSZ comerciales TZ-8YS (Tosoh, Japón). Los resultados obtenidos muestran que tanto las partículas de 1-10 nm como las esféricas de 50-600 nm son de zircona estabilizada con itria. En las primeras este contenido en itria es de  $8.4 \pm 1.9$   $Y_2O_3$  mol%, mientras que en las más grandes es de  $7.8 \pm 0.4$   $Y_2O_3$  mol%. Ambos resultados son compatibles con la composición inicial del material, por lo que podemos afirmar que el mecanizado láser no produce cambios en la misma.

En base a esta información, creemos que durante el mecanizado láser se producen hasta tres tipos de partículas. En primer lugar las partículas más pequeñas, con tamaño de 1-10 nm, estarían producidas por la nucleación del material evaporado o bien debido a la fragmentación por interacción fotofísica de partículas de mayor tamaño expulsadas del material. El segundo tipo de partículas, con forma esférica y diámetro de 50-600 nm, provendrían de la expulsión de gotas de material fundido y posteriormente resolidificado [12,13]. Por último, el mecanizado láser también produce unas partículas



de mayor tamaño que no llegan a ser recogidas por las rejillas de TEM, pero que se pueden observar en las imágenes de microscopía electrónica de barrido de la superficie (Figura 3.15 (dcha.)). Tienen un tamaño de varias micras, y se originarían por fractura mecánica de granos de la cerámica original.

### *3.3 Determinación del tamaño de grano y tensiones residuales*

Durante el mecanizado, parte de la energía del láser se transfiere al sustrato cerámico mediante conducción térmica. En láseres con pulsos ultracortos, de picosegundos o femtosegundos, estos efectos pueden considerarse despreciables. Sin embargo, sí son relevantes con el láser que utilizamos, en el rango de nanosegundos. La YSZ tiene una conductividad térmica baja, por lo que el calentamiento local produce altos gradientes térmicos que originan dilataciones no homogéneas, las cuales pueden provocar deformaciones plásticas y la aparición de grietas. Todo esto podría incluso producir la rotura del sustrato cerámico.

Por esto, consideramos interesante obtener información de la zona afectada térmicamente por el mecanizado láser. Para este propósito, utilizamos la técnica denominada difracción de electrones por retrodispersión (EBSD), que permite analizar la presencia de tensiones en los materiales, y de este modo determinar la profundidad de esta zona afectada térmicamente [14]. Mediante EBSD es posible obtener automáticamente un patrón de difracción de electrones en cada punto de la superficie, cuyo análisis permite determinar la orientación cristalográfica en cada punto de la muestra. Realizamos este experimento en un microscopio FESEM, configurando el haz de electrones a una tensión de 20 kV y con una corriente de sonda de 1.6 nA. Para evitar que se acumulase carga electrostática sobre la muestra utilizamos el sistema de compensación, consistente en un inyector de gas [15].

En la Figura 3.21 podemos ver los mapas de orientación cristalográfica de la sección transversal de una superficie mecanizada mediante láser y de una superficie sin mecanizar. Para su elaboración analizamos superficies de hasta 200  $\mu\text{m}$  por debajo de la superficie mecanizada. Podemos reconocer los granos porque se muestran en un color uniforme, ya que las diferencias de color representan diferencias en la orientación cristalográfica. Del mismo modo, las líneas negras indican las fronteras de grano. Analizando estas imágenes, la única diferencia que detectamos entre la superficie sin procesar y la superficie procesada es que los granos superficiales de esta última están más elongados. La relación de aspecto, que se define como el cociente entre la menor y

la mayor cuerda ortogonal para cada grano, es de  $0.26 \pm 0.14$  para estos granos superficiales, mientras que para los granos de zonas interiores es de  $0.62 \pm 0.35$ . Esta diferencia se debe probablemente a que los granos superficiales se forman por resolidificación de líquido fundido. Sin embargo, esto solo se produce en una capa superficial inferior a  $1 \mu\text{m}$ . En esta misma figura también se muestran los mapas de desorientación local de las zonas anteriores. En estos mapas se representa la desorientación cristalográfica entre cada pixel y los de su alrededor, mostrando el valor medio de cada uno de ellos según una escala de colores. Podemos observar que el mapa de la muestra procesada es muy parecido al mapa de la muestra sin procesar, no podemos apreciar la presencia de zonas deformadas relacionadas con el mecanizado láser. La deformación es, en general, menor a  $0.15^\circ$ .

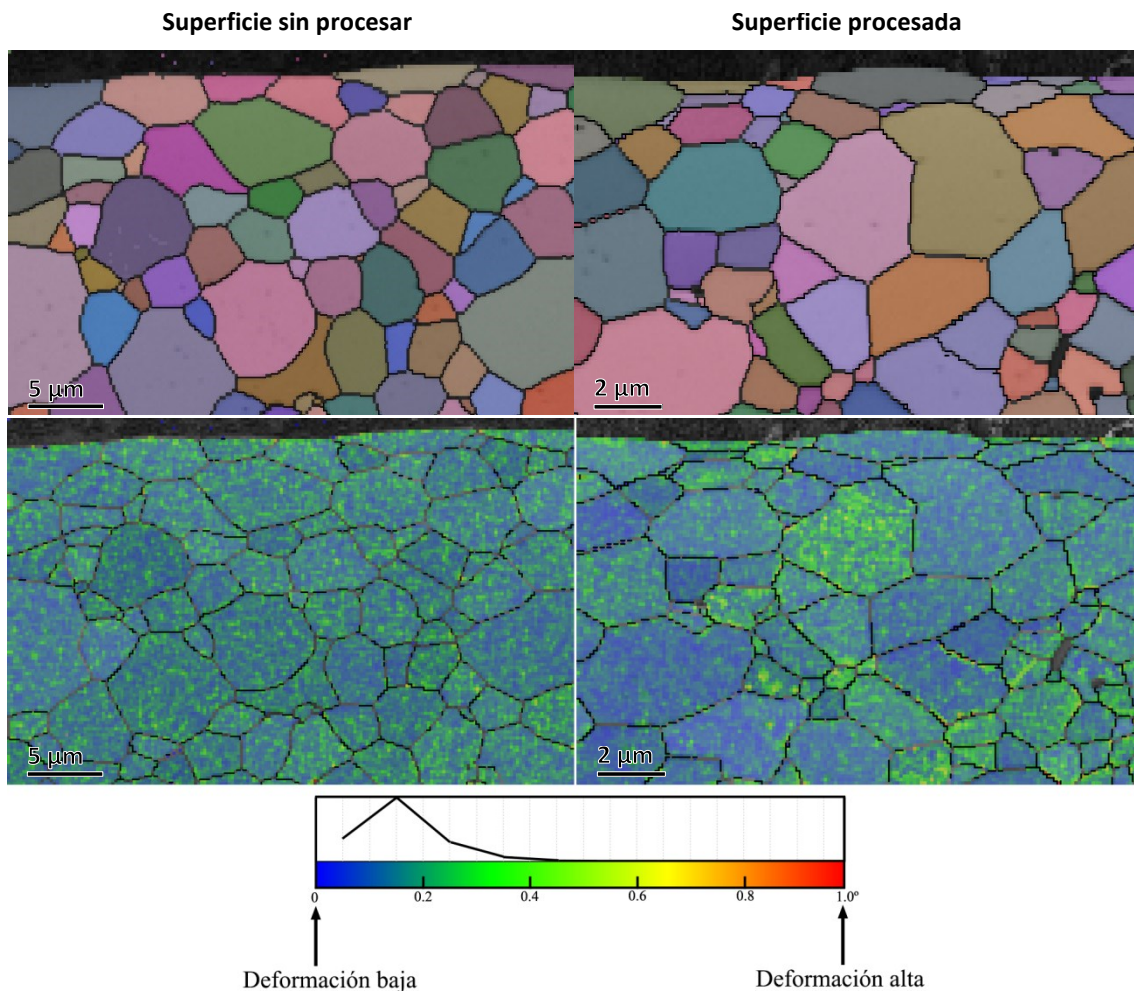


Figura 3.21 Mapas de EBSD de orientación cristalográfica (arriba) y desorientación local (abajo), correspondientes a la sección transversal de una membrana de YSZ sin mecanizar (izda.) y mecanizada (dcha.). Se incluye escala de colores e histograma.

El tamaño de la zona afectada térmicamente por el mecanizado láser está relacionado con la profundidad de penetración térmica  $l_t$ . En la ablación láser con pulsos de nanosegundos, este parámetro puede calcularse a partir de la expresión (3.6), en la que  $D$  es la difusividad térmica y  $\Delta t$  el ancho de pulso. No encontramos el valor de la difusividad térmica para la YSZ, pero sí para su principal constituyente, el óxido de circonio  $ZrO_2$ . Su valor es de  $D = 0.0074 \text{ cm}^2/\text{s}$  a temperatura ambiente y de  $D = 0.0063 \text{ cm}^2/\text{s}$  para temperaturas de entre 500-1000 K [16]. Con este dato, y considerando un ancho de pulso de  $\Delta t = 5 \text{ ns}$ , se obtiene una profundidad de penetración de  $l_t = 0.12 \text{ }\mu\text{m}$ . Entonces, los resultados de EBSD concuerdan con las estimaciones de la zona afectada térmicamente al mecanizar con un láser pulsado en el régimen de nanosegundos.

$$l_t \approx 2\sqrt{D \cdot \Delta t} = 0.12 \text{ }\mu\text{m} \quad (3.6)$$

### 3.4 Caracterización mecánica

Para determinar si el mecanizado láser modifica la resistencia mecánica de las membranas electrolíticas de YSZ, realizamos ensayos de flexión a tres puntos comparando muestras mecanizadas y muestras sin mecanizar. El soporte utilizado está formado por dos apoyos cilíndricos, separados una distancia de 10 mm. La carga se aplica en el punto central entre estos dos apoyos, habiéndose configurado con una velocidad de desplazamiento de  $50 \text{ }\mu\text{m}/\text{min}$  para que la acomodación de las probetas sea suave, minimizando posibles deslizamientos.

Las probetas con las que realizamos los ensayos están recortadas mediante láser de las placas de YSZ comerciales, y tienen unas dimensiones de 16.6 mm x 4 mm, con  $150 \text{ }\mu\text{m}$  de espesor. Mecanizamos por la cara superior la mitad de ellas, en posiciones alternas como se muestra en la Figura 3.22, aplicando dos repeticiones con la configuración de adelgazamiento que rebajan el espesor unas  $10 \text{ }\mu\text{m}$ . Únicamente mecanizamos la zona central, donde se alcanzará el momento flector máximo. Además, como se explicó en el capítulo 2, los materiales cerámicos son especialmente frágiles bajo esfuerzos de tracción. Por esto, colocamos las probetas con la cara mecanizada hacia abajo, tal y como se muestra en la Figura 3.23.

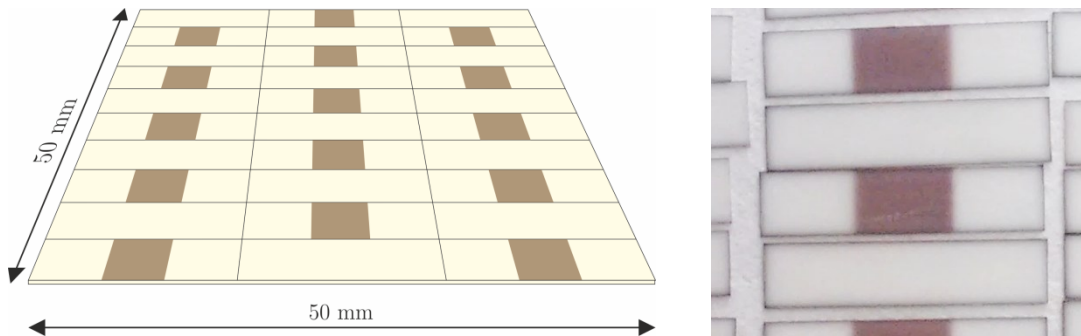


Figura 3.22 Representación de membrana de YSZ cortada en probetas para ensayos de flexión a tres puntos (izda.) y fotografía de estas probetas (dcha.).

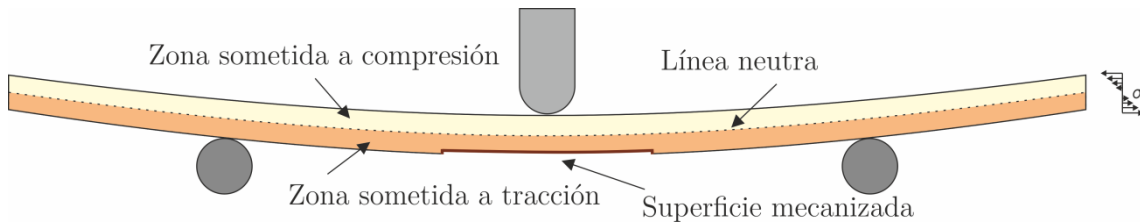


Figura 3.23 Representación de esfuerzos en un ensayo de flexión a 3 puntos. Adaptado de [17].

Obtuvimos un total de 36 ensayos válidos para muestras sin mecanizar y de 34 ensayos para muestras mecanizadas. Los resultados obtenidos se representan en la Figura 3.24, en escala logarítmica. Los ajustamos estadísticamente mediante la distribución de Weibull, aplicando el método de máxima verosimilitud.

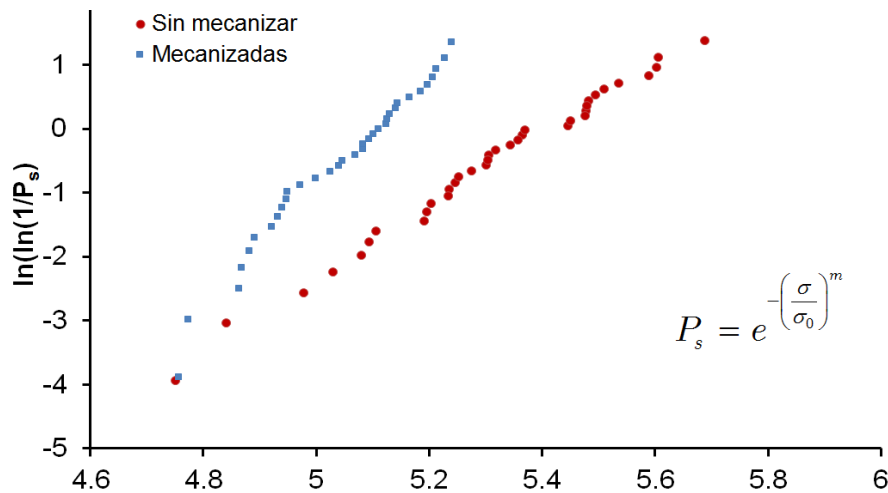


Figura 3.24 Representación de probabilidad de supervivencia frente a tensión de rotura para cada una de las probetas ensayadas a flexión, sin mecanizar y mecanizadas.

Analizando esta gráfica, podemos ver que el punto inicial de cada una de las dos series tiene un valor de tensión de rotura muy parecido, y que lo que realmente cambia es la pendiente a partir de este punto. Esto significa que la tensión máxima que pueden soportar las membranas de YSZ mecanizadas con una probabilidad de supervivencia elevada no será muy diferente de la que puedan soportar las probetas sin mecanizar. En la Tabla 3.1 se muestran los valores de tensión, con su intervalo de confianza, que

proporcionan una probabilidad de supervivencia del 95 % y del 99 %. Estos resultados confirman la suposición anterior [18].

Tabla 3.1 Valores de tensión que pueden soportar las membranas sin mecanizar y las membranas mecanizadas, con probabilidad de supervivencia del 95 % y del 99 %.

Probetas	Tensión $\sigma$ para $P_s = 95 \%$ (MPa)	Tensión $\sigma$ para $P_s = 99 \%$ (MPa)
Sin mecanizar	132 ± 19	99 ± 16
Mecanizadas	120 ± 11	101 ± 6

Sin embargo, como se muestra en la Tabla 3.2, el mecanizado láser sí que produce una disminución en la resistencia promedio, expresada mediante el parámetro  $\sigma_0$  de la distribución de Weibull. Por el contrario, el módulo de Weibull  $m$  se incrementa en las muestras mecanizadas, pasando a valer casi el doble. Hay que señalar que los valores que obtenemos para las muestras sin mecanizar son inferiores a los proporcionados por el fabricante ( $\sigma_0 = 265$  MPa y  $m = 7$ ). Sin embargo, estos valores se han obtenido mediante ensayo por anillos concéntricos, por lo que no son directamente comparables con los de nuestros ensayos de flexión a tres puntos [19,20].

Tabla 3.2 Ajuste a distribución de Weibull de resultados de ensayos de flexión a tres puntos.

Probetas	Tensión de rotura promedio $\sigma_0$ (MPa)	Módulo de Weibull $m$
Sin mecanizar	224 ± 14	5.6 ± 1.4
Mecanizadas	165 ± 6	9.3 ± 2.5
Diferencia (%)	-26	+66

Analizando imágenes de microscopía electrónica de la sección transversal de las membranas mecanizadas, pueden observarse grietas de pequeño tamaño como las señaladas en la Figura 3.16. Probablemente sean las causantes de que se reduzca la tensión de rotura  $\sigma_0$ , al ser de un tamaño mayor a las ya existentes. Del mismo modo, el aumento del parámetro  $m$  se debería a que todos estos defectos introducidos por el láser son muy parecidos entre sí, es decir, presentan muy baja dispersión en cuanto a su tamaño.

### 3.5 Caracterización electroquímica de celdas simétricas

Para evaluar los efectos de las modificaciones microestructurales inducidas por el mecanizado láser, realizamos medidas de espectroscopia de impedancia con celdas simétricas fabricadas a partir de estos electrolitos.

Partimos de sustratos circulares de YSZ de 15 mm de diámetro y 150  $\mu\text{m}$  de espesor, recortados de las placas comerciales. Mecanizamos estas membranas con la configuración de adelgazamiento, pero realizando una única pasada por cada cara, lo que solo reduce su espesor unas 10  $\mu\text{m}$ . A continuación, depositamos electrodos de LSM-YSZ (material ampliamente utilizado como cátodo) sobre estos electrolitos, mediante la técnica de inmersión o *dip coating*. Nuestros cátodos están formados por dos capas, una funcional que está en contacto con el electrolito y otra de colección de corriente, por lo que necesitamos dos suspensiones cerámicas diferentes. En la primera de ellas la proporción de LSM-YSZ es del 50-50 vol.%, mientras que en la segunda es del LSM-YSZ 80-20 vol.%. Ambas pastas tienen una carga en sólidos del 12.5 vol.%, con etanol como medio de dispersión. Además, incluyen un 1 wt.% de dispersante (Beycostat C213) y un 5 wt.% de aglomerante (PVB, Polyvinyl Butyral). Tras sumergir y extraer los sustratos de estas pastas a velocidad controlada (4.5 mm/s), ambas caras quedan recubiertas simultáneamente, tal y como podemos ver en la Figura 3.25. Repetimos el proceso 3 veces, obteniendo cátodos con un espesor total de unas 40  $\mu\text{m}$ . Después sinterizamos estos cátodos en un horno de tipo mufla con un ciclo apropiado para este material: 2 horas a 1150  $^{\circ}\text{C}$  con una rampa de subida y de bajada de 2  $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ .

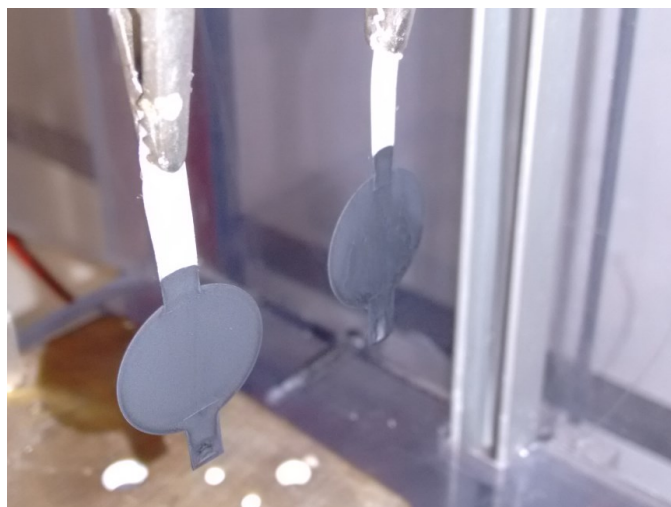


Figura 3.25 Fotografía de sustratos de YSZ instantes después de haber sido recubiertos por pasta de LSM-YSZ mediante *dip coating*.

Una vez sinterizadas, llevamos a cabo la caracterización de estas celdas simétricas de LSM-YSZ/YSZ/LSM-YSZ mediante medidas de espectroscopia de impedancia electroquímica, colocándolas en el banco de ensayos Probostat y siguiendo los procedimientos descritos en el capítulo 2. En la Tabla 3.3 se muestra el valor de la resistencia de polarización normalizada de las celdas con el electrolito liso y de las celdas con el electrolito mecanizado, para un rango de temperaturas comprendido entre 650 °C y 850 °C. Del mismo modo, en la Figura 3.26 podemos ver los diagramas de Nyquist correspondientes a la temperatura de 700 °C.

Tabla 3.3 Resistencia de polarización ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) de celdas simétricas sin mecanizar y mecanizada con la configuración de adelgazamiento, para diferentes temperaturas de operación.

Temperatura (°C)	Sin mecanizar	Mecanizado de adelgazamiento	Diferencia (%)
650	4.03	3.85	-5
700	1.94	1.80	-8
750	0.98	0.92	-7
800	0.53	0.50	-5
850	0.29	0.28	-3
Diferencia promedio (%)			-5

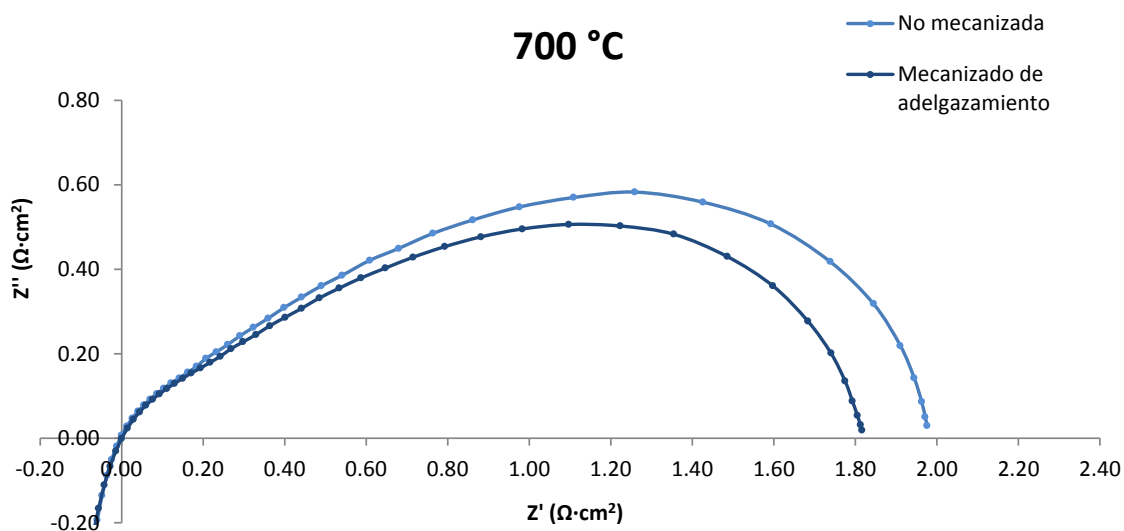


Figura 3.26 Diagramas de Nyquist de celdas simétricas sin mecanizar y mecanizada con la configuración de adelgazamiento, a una temperatura de operación de 700 °C.

Los anteriores resultados ponen de manifiesto que el mecanizado láser no introduce modificaciones microestructurales significativas que afecten negativamente a la interfase electrolito-electrodo. Es más, el mecanizado láser mejora ligeramente la polarización electroquímica de las celdas. Esto puede deberse a la rugosidad que se genera en la superficie de estas membranas, parte de ella debida al recubrimiento de nanopartículas ya caracterizado [21,22]. Este aumento de rugosidad acaba produciendo un aumento de la superficie de contacto efectiva entre el electrolito y los electrodos, que resulta positiva para el rendimiento electroquímico de las celdas. Del mismo modo, la reducción del espesor del electrolito conlleva una reducción proporcional de la resistividad óhmica, como ya ha sido previamente demostrado [7]. Es importante recordar que la mayor parte de las pérdidas de polarización de una pila SOFC tienen lugar en el cátodo, dado que la reacción de reducción del oxígeno (ORR) tiene una cinética más lenta que la reacción de oxidación del hidrógeno [23].

### 3.6 Conclusiones

Hemos preparado, mediante mecanizado láser, membranas electrolíticas de 8YSZ en las que se combinan zonas finas, de unas 20  $\mu\text{m}$  de espesor y 8 mm de diámetro, con zonas sin procesar que mantienen el espesor original de 150  $\mu\text{m}$ . Como tanto las zonas gruesas como las zonas delgadas provienen del mismo sustrato, su coeficiente de expansión térmica es idéntico, obteniéndose membranas con una integración termomecánica perfecta.

Tras el mecanizado, la rugosidad de la superficie de los sustratos aumenta desde  $R_a = 0.2 \mu\text{m}$  hasta  $R_a = 2.5 \mu\text{m}$ . Además, queda recubierta por nanopartículas de 8YSZ provenientes del residuo de ablación, tal como hemos verificado mediante microscopía electrónica y EDS. Hemos comprobado por EBSD que la forma y el tamaño de los granos de la membrana sólo varía en la zona más superficial, de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$  de profundidad, en la que los granos aparecen más elongados. Asimismo, no se aprecian variaciones significativas en el estado tensional de la membrana.

Del mismo modo, hemos determinado por ensayos de flexión a tres puntos que la resistencia mecánica promedio de las membranas disminuye aproximadamente un 26 %, debido probablemente a la formación de microgrietas superficiales durante el procesado. Sin embargo, la tensión máxima de rotura que pueden resistir las membranas, con alta probabilidad de supervivencia, no se modifica apreciablemente.



Hemos obtenido, mediante espectroscopia de impedancia electroquímica, la resistencia de polarización cátodo-electrolito de celdas simétricas de LSM-YSZ/YSZ/LSM-YSZ fabricadas a partir de las membranas mecanizadas. De este modo, hemos verificado que el mecanizado láser no sólo no produce efectos negativos en el contacto electrolito-cátodo, sino que incluso disminuye levemente la resistencia de polarización (un 5 % aproximadamente). Esto es posiblemente debido al aumento de la superficie de contacto, gracias al aumento de rugosidad y al recubrimiento de nanopartículas.

En consecuencia, estas membranas presentan propiedades adecuadas para ser utilizadas en celdas SOFC soportadas en el electrolito, presentando una resistencia óhmica reducida.

### 3.7 Referencias

- [1] Kerafol - Keramische Folien GmbH, [http://www.kerafol.com/fileadmin/user\\_upload/SOFC/downloads/SOFC-Folder\\_2016.pdf](http://www.kerafol.com/fileadmin/user_upload/SOFC/downloads/SOFC-Folder_2016.pdf), disponible 17/08/2018
- [2] J.A. Kilner, J. Druce, T. Ishihara, *Electrolytes*, en *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century*, pp. 85-132, Academic Press (2016)
- [3] C. D. Baertsch, K. F. Jensen, J. L. Hertz, H. L. Tuller, S. T. Vengallatore, S. M. Spearing, M. A. Schmidt, *Fabrication and structural characterization of self-supporting electrolyte membranes for a micro solid-oxide fuel cell*, Journal of Materials Research, 19, pp. 2604-2615 (2004)
- [4] R. Lahoz, G. F. de la Fuente, J. M. Pedra, J. B. Carda, *Laser Engraving of Ceramic Tiles*, International Journal of Applied Ceramic Technology, 8, pp. 1208-1217 (2011)
- [5] J. P. Parry, J. D. Shephard, F. C. Dear, N. Jones, N. Weston, D. P. Hand, *Nanosecond-laser postprocessing of millisecond-laser-machined zirconia (Y-TZP) surfaces*, International Journal of Applied Ceramic Technology, 5, pp. 249-257 (2008)
- [6] D. Sola, A. Escartin, R. Cases, J. I. Pena, *Laser ablation of advanced ceramics and glass-ceramic materials: Reference position dependence*, Applied Surface Science, 257, pp. 5413-5419 (2011)
- [7] A. Larrea, D. Sola, M. A. Laguna-Bercero, J. I. Peña, R. I. Merino, V. Orera, *Self-supporting thin yttria-stabilised zirconia electrolytes for solid oxide fuel cells prepared by laser machining*, Journal of The Electrochemical Society, 158, pp. B1193-B1197 (2011)
- [8] M. C. Mayoral, J. M. Andrés, M. T. Bona, V. Higuera, F. J. Belzunce, *Yttria stabilized zirconia corrosion destabilization followed by Raman mapping*, Surface and Coatings Technology, 202, pp. 5210-5216 (2008)
- [9] M. Yashima, K. Ohtake, M. Kakihana, H. Arashi, M. Yoshimura, *Determination of tetragonal-cubic phase boundary of  $Zr_{1-x}R_xO_{2-x/2}$  ( $R = Nd, Sm, Y, Er$  and  $Yb$ ) BY Raman scattering*, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 57, pp. 17-24 (1996)
- [10] D. G. Lamas, N. E. Walsøe De Reca, *X-ray diffraction study of compositionally homogeneous, nanocrystalline yttria-doped zirconia powders*, Journal of Materials Science, 35, pp. 5563-5567 (2000)
- [11] G. Cliff, G. W. Lorimer, *The quantitative analysis of thin specimens*, Journal of Microscopy, 103, pp. 203-207 (1975)

- [12] T. Takiya, I. Umezu, M. Yaga, M. Han, *Nanoparticle formation in the expansion process of a laser ablated plume*, en *Journal of Physics: Conference Series*, pp. 445-448 (2007)
- [13] X. C. Yang, W. Riehemann, M. Dubiel, H. Hofmeister, *Nanoscaled ceramic powders produced by laser ablation*, *Materials Science and Engineering: B*, 95, pp. 299-307 (2002)
- [14] S. I. Wright, M. M. Nowell, D. P. Field, *A Review of Strain Analysis Using Electron Backscatter Diffraction*, *Microscopy and Microanalysis*, 17, pp. 316-329 (2011)
- [15] S. Serrano-Zabaleta, A. Larrea, H. Stegmann, C. Waltenberg, *Electron backscatter diffraction analysis of non-conductive samples using in-situ charge compensation*, *Microsc. Anal*, 9, pp. 23-26 (2013)
- [16] D. W. Bäuerle, *Appendix C*, en *Laser Processing and Chemistry*, pp. 757-781, Springer-Verlag (2011)
- [17] J.-B. Ollagnier, O. Guillon, J. Rödel, *Constrained Sintering of a Glass Ceramic Composite: I. Asymmetric Laminate*, *Journal of the American Ceramic Society*, 93, pp. 74-81 (2009)
- [18] M. Tiryakioğlu, D. Hudak, *Guidelines for Two-Parameter Weibull Analysis for Flaw-Containing Materials*, *Metallurgical and Materials Transactions B*, 42, pp. 1130-1135 (2011)
- [19] M. N. Giovan, S. George, *Biaxial and Uniaxial Data for Statistical Comparisons of a Ceramic's Strength*, *Journal of the American Ceramic Society*, 62, pp. 510-515 (1979)
- [20] S. B. Batdorf, *Some approximate treatments of fracture statistics for polyaxial tension*, *International Journal of Fracture*, 13, pp. 5-11 (1977)
- [21] D. Ding, X. Li, S. Y. Lai, K. Gerdes, M. Liu, *Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration*, *Energy & Environmental Science*, 7, pp. 552-575 (2014)
- [22] H. Shimada, K. Takizawa, H. Michibata, A. Hagiwara, M. Ihara, *Equivalent Circuit Model Analysis of Microstructure-Controlled LSM/ScSZ Composite Cathodes by Powder Slurry Impregnation Method*, *Journal of The Electrochemical Society*, 162, pp. F40-F53 (2015)
- [23] S. B. Adler, *Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes*, *Chemical Reviews*, 104, pp. 4791-4843 (2004)



## 4. Preparación de celdas SOFC con electrolitos adelgazados

---

El área adelgazada de las membranas electrolíticas preparadas según los procedimientos descritos en el capítulo 3 no está limitada por la técnica de mecanizado láser pulsado. Mediante esta técnica, fuimos capaces de fabricar membranas con una zona circular de 20  $\mu\text{m}$  de espesor y 8 mm de diámetro. El área de estas zonas de espesor reducido, que serán las que contribuirán a reducir la resistencia óhmica de las celdas, todavía podría ser mayor. Sin embargo, estos sustratos cerámicos finos y de gran superficie no son capaces de soportar las sollicitaciones mecánicas a las que se ve sometida, durante la preparación y operación, una celda SOFC.

En este capítulo hemos realizado un análisis de los esfuerzos mecánicos a los que están sometidos estos sustratos cuando se utilizan como soporte de una celda SOFC. A partir de los resultados obtenidos, diseñamos y preparamos mediante mecanizado láser membranas finas de YSZ sobre la que depositamos los electrodos y medimos su respuesta electroquímica.

### 4.1 Análisis de esfuerzos y fallos por pandeo

Para preparar celdas SOFC soportadas en nuestros electrolitos con un rendimiento electroquímico aceptable, debemos depositar sobre ellos electrodos de, al menos, 30  $\mu\text{m}$  de espesor. Esto significa que necesitamos membranas de YSZ de 20  $\mu\text{m}$  de espesor capaces de resistir la deposición y sinterización de capas cerámicas de hasta 30  $\mu\text{m}$ , lo cual es un reto tecnológico importante.

El comportamiento mecánico de estas celdas formadas por varias capas es relativamente complejo, difícil de predecir a partir de las propiedades individuales de cada uno de los componentes [1]. Durante el proceso de sinterización de los electrodos se producen tensiones mecánicas, debidas a la contracción por la densificación y a las diferencias de expansión térmica. En consecuencia, pueden iniciarse grietas en determinados puntos de alta concentración de tensiones (los defectos propios de los materiales cerámicos), las cuales se propagan y acaban por fracturar completamente la celda [2]. En las cerámicas estos fenómenos ocurren muy rápidamente, ya que rompen

catastróficamente sin producirse apenas deformación plástica. Todo esto constituye un problema mecánico que requiere un análisis pormenorizado de los esfuerzos que van a tener que soportar las membranas electrolíticas.

Como ya se ha explicado en el capítulo 1 de esta tesis, nuestro objetivo es fabricar pilas SOFC con materiales tradicionales: electrolito de YSZ, ánodo de Ni-YSZ y cátodo de LSM-YSZ. Los valores de las propiedades mecánicas de estos materiales (módulo elástico, coeficiente de Poisson y coeficiente de expansión térmica), obtenidos de diversas referencias, se muestran en la Tabla 4.1 [3-7]. No encontramos esta información para el composite LSM-YSZ que constituye nuestros cátodos, aunque sí conseguimos datos para el LSM puro. En principio con este último material deberían producirse mayores tensiones, debido a que la diferencia de coeficientes de expansión térmica es también mayor, lo que proporcionaría una solución más conservadora.

Tabla 4.1 Propiedades de los materiales que constituyen los electrodos de nuestras celdas.

Compuesto	Temperatura de fusión (°C)	Módulo elástico E (GPa)	Coeficiente de Poisson	CET ( $\times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ )
YSZ [3,4]	2680	220	0.320	10.8
NiO-YSZ [4,5]	1850	161	0.317	12.3
Ni-YSZ (36 % poro) [6]	1455	69	0.317	12.6
LSM (33 % poro) [7]	1880	35	0.250	11.7

#### 4.1.1 Bases de la deformación elástica en materiales

La aplicación de tensiones sobre un material puede provocar deformaciones en el mismo. Hablamos de deformación elástica cuando estas deformaciones no son permanentes, es decir, si la pieza vuelve a su forma original al retirarse esta fuerza. En caso contrario, se trata de deformación plástica.

Dentro del régimen elástico, la deformación  $\varepsilon$  que se produce en un material es proporcional a la tensión  $\sigma$  aplicada sobre el mismo. Esta relación de proporcionalidad se denomina módulo de elasticidad o módulo de Hooke  $E$ . Entonces, para todo sólido elástico lineal isótropo se cumple la siguiente relación, en la que  $\nu$  es el coeficiente de Poisson [8,9].

$$\begin{aligned}
 \varepsilon_x &= \frac{1}{E} [\sigma_x - \nu(\sigma_y + \sigma_z)] \\
 \varepsilon_y &= \frac{1}{E} [\sigma_y - \nu(\sigma_x + \sigma_z)] \\
 \varepsilon_z &= \frac{1}{E} [\sigma_z - \nu(\sigma_x + \sigma_y)]
 \end{aligned}
 \tag{4.1}$$

Si se estira un volumen de material en la dirección  $z$ , la deformación elástica puede adelgazarlo en las direcciones perpendiculares a la carga aplicada ( $x$  e  $y$ ) como se muestra en la Figura 4.1. Entonces, el coeficiente de Poisson  $\nu$  se define como el cociente entre las deformaciones laterales y axiales. Su valor máximo es de  $\nu = 0.5$ , lo cual implica que no hay variación neta del volumen. Para sólidos isótropos este valor debería ser cercano a  $\nu = 0.25$ .

$$\nu = \frac{\varepsilon_x}{\varepsilon_z} = \frac{\varepsilon_y}{\varepsilon_z}
 \tag{4.2}$$

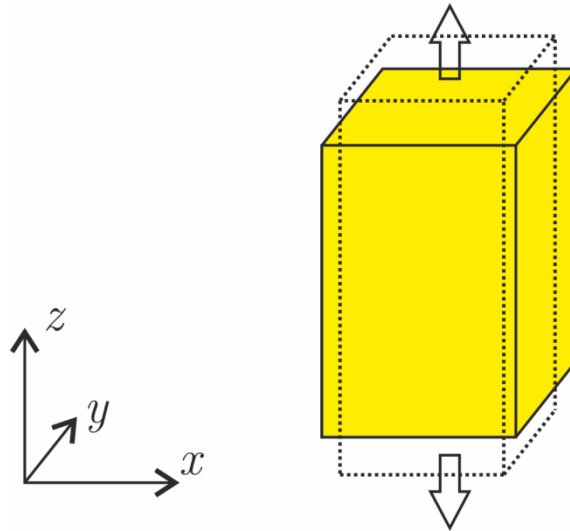


Figura 4.1 Representación de la deformación de un volumen sólido en direcciones perpendiculares a la carga aplicada.

En esta tesis estudiamos cómo afecta la deposición de una capa de electrodo de espesor  $t_1$  sobre un sustrato de espesor  $t_2$ , tal y como se representa en la Figura 4.2. En este caso particular existe una simetría en las deformaciones y en las tensiones que se producen en los ejes  $x$  e  $y$  que permiten simplificar las ecuaciones anteriores. Del mismo modo, no se producen tensiones en el eje  $z$  dado que en esta dirección ambas capas pueden expandir y contraer libremente.

$$\begin{aligned}\varepsilon_x &= \varepsilon_y = \varepsilon \\ \sigma_x &= \sigma_y = \sigma \\ \sigma_z &= 0\end{aligned}\quad (4.3)$$

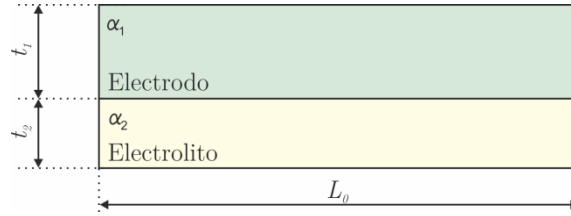


Figura 4.2 Representación de electrodo plano depositado sobre electrolito de la misma longitud inicial.

Entonces, a partir de la expresión (4.1), y con las condiciones de contorno de (4.3), llegamos a la expresión (4.4) que modela esta deformación elástica bidimensional [10]. El parámetro  $E'$ , resultante de dividir el módulo elástico  $E$  entre  $(1-\nu)$ , se denomina módulo elástico biaxial.

$$\varepsilon = \frac{1}{E}[\sigma - \nu\sigma] = \frac{\sigma}{E}(1 - \nu) = \frac{\sigma}{E'} \quad (4.4)$$

#### 4.1.2 Esfuerzos producidos durante la sinterización de los electrodos

Cuando un electrodo densifica estando adherido a un electrolito rígido, únicamente puede contraer libremente en la dirección vertical  $z$ , y en consecuencia aparecen tensiones en los ejes  $x$  e  $y$ . El material que sinteriza soporta tensiones de tracción, mientras que el sustrato ya sinterizado está sometido a tensiones de compresión. Estas tensiones son relativamente complejas de calcular, aunque puede obtenerse una buena aproximación mediante el modelo de deformación viscosa. En realidad el material del electrodo que sinteriza tiene un comportamiento viscoelástico, pero los esfuerzos asociados a la componente elástica pueden ser considerados despreciables, al ser esta componente muy inferior a la componente viscosa.

Para un material viscoso lineal, el ritmo de sinterización  $\dot{\varepsilon}$  puede definirse en función de las tensiones  $\sigma$  mediante ecuaciones análogas a las leyes de elasticidad lineal isótropa continua de Hooke. En este caso  $E_p$  es la viscosidad uniaxial y  $\nu_p$  el coeficiente de Poisson viscoso del material que sinteriza. Además en estas ecuaciones se añade el parámetro  $\dot{\varepsilon}_f$  denominado ritmo de sinterización libre, es decir, el que tendría sin estar adherido a otro elemento [11,12].



$$\begin{aligned}
\dot{\varepsilon}_x &= \dot{\varepsilon}_f + \frac{1}{E_p} \left[ \sigma_x - \nu_p (\sigma_y + \sigma_z) \right] \\
\dot{\varepsilon}_y &= \dot{\varepsilon}_f + \frac{1}{E_p} \left[ \sigma_y - \nu_p (\sigma_x + \sigma_z) \right] \\
\dot{\varepsilon}_z &= \dot{\varepsilon}_f + \frac{1}{E_p} \left[ \sigma_z - \nu_p (\sigma_x + \sigma_y) \right]
\end{aligned} \tag{4.5}$$

Debido a las características de nuestro caso particular, se producen las siguientes condiciones de contorno [13]:

$$\begin{aligned}
\dot{\varepsilon}_x &= \dot{\varepsilon}_y = 0 \\
\sigma_x &= \sigma_y = \sigma \\
\sigma_z &= 0
\end{aligned} \tag{4.6}$$

Entonces, a partir de (4.5), podemos obtener la expresión que permite determinar las tensiones que se producen en la sinterización biaxial de nuestros electrodos [12].

$$\sigma_s = \frac{E_p \cdot \dot{\varepsilon}_f}{1 - \nu_p} \tag{4.7}$$

Desafortunadamente, no fuimos capaces de obtener valores de  $E_p$ ,  $\nu_p$  y  $\dot{\varepsilon}_f$  lo suficientemente contrastados para los materiales utilizados en nuestras celdas SOFC. En cualquier caso, sí encontramos en la bibliografía experimentos en los que se han medido directamente las tensiones producidas durante la sinterización de materiales con propiedades relativamente similares. Por un lado, Atkinson *et al.* midieron las tensiones generadas durante la sinterización de una capa de 3YSZ, de unas 10  $\mu\text{m}$  de espesor, sobre un sustrato de 300  $\mu\text{m}$  del mismo material ya sinterizado [14]. El valor máximo que obtuvieron fue de aproximadamente 3 MPa, producido a una temperatura intermedia entre la de sinterización y la temperatura ambiente. En este artículo se explica que esto ocurre porque  $E_p$  y  $\dot{\varepsilon}_f$  dependen ambas de la temperatura, pero de forma opuesta. También indica que estos valores son consistentes con las estimaciones que podemos obtener en base al potencial de sinterización termodinámico, que es función de la energía superficial y la estructura de la porosidad. Para la YSZ su valor sería de unos 8 MPa, considerando que su energía superficial es de 2 J/m<sup>2</sup> y que el radio de los poros es de 0.5  $\mu\text{m}$ . Este valor es consistente con resultados previos publicados en la bibliografía, como el artículo de Ikegami *et al.* [15] en el que al sinterizar alúmina miden unas tensiones máximas de 3.6 MPa, producidas a 1200 °C.

Por todo esto, podemos afirmar que las tensiones compresivas debidas a la sinterización de electrodos basados en YSZ (NiO-YSZ y LSM-YSZ) están por debajo de 10 MPa. Además, en estos cálculos no se ha considerado la posibilidad de que se formen grietas en los electrodos que liberen parte de las tensiones ejercidas sobre el electrolito, lo cual puede ocurrir dada la baja resistencia a tracción de los materiales cerámicos [7]. Este factor añadido reduciría aún más las estimaciones consideradas.

#### 4.1.3 Esfuerzos producidos por la expansión térmica diferencial

Se deben a la diferencia del coeficiente de expansión térmica de los materiales de las distintas capas que están en contacto. Para plantear el problema partimos de dos placas de distinto material con la misma longitud inicial  $L_0$ , que se encuentran a una temperatura elevada  $T$ . Al pasar a temperatura ambiente  $T_0$ , si dichas placas están separadas, cada una de ellas contraerá y quedará con una longitud  $L$  diferente, en función de su coeficiente de expansión térmica  $\alpha$ . Entonces, la deformación libre  $\varepsilon$  de cada placa puede calcularse de este modo:

$$\begin{aligned}\varepsilon_1 &= \frac{L_1 - L_0}{L_0} = \alpha_1 \cdot (T - T_0) \\ \varepsilon_2 &= \frac{L_2 - L_0}{L_0} = \alpha_2 \cdot (T - T_0)\end{aligned}\tag{4.8}$$

Si por el contrario las dos placas están unidas, ambas contraerán quedando con la misma longitud, como puede observarse en la Figura 4.3. Entonces, si no tienen el mismo coeficiente de expansión térmica ( $\alpha_1 \neq \alpha_2$ ), las placas quedarán deformadas respecto de la longitud que tendrían si hubieran contraído libremente. En este caso, la deformación de cada placa  $\varepsilon_{1R}$  y  $\varepsilon_{2R}$  puede determinarse igualmente mediante la expresión anterior.

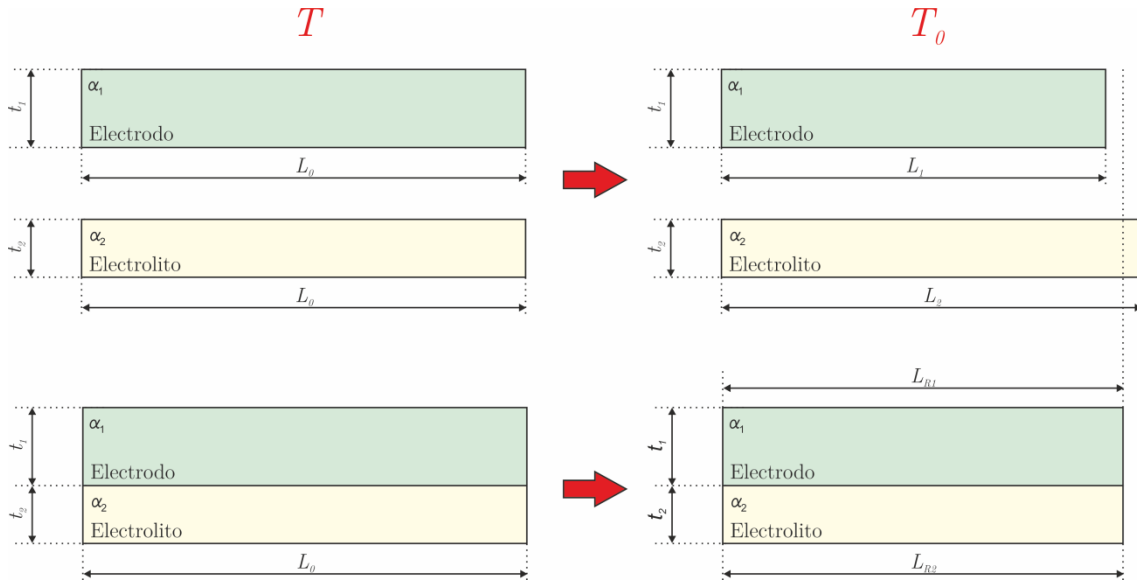


Figura 4.3 Representación de la contracción térmica de dos placas estando separadas (arriba) y estando adheridas (abajo).

La deformación diferencial  $\varepsilon_M$  se calcula como la diferencia de la deformación de ambas placas respecto de su longitud libre. Considerando que estas deformaciones son pequeñas en comparación a su longitud inicial, la deformación  $\varepsilon_M$  para un incremento de temperatura  $\Delta T$  puede determinarse mediante la expresión (4.9). Si el coeficiente de expansión térmica  $a$  no pudiera considerarse constante en todo el rango de temperaturas, sería necesario calcular esta deformación mediante integración [10].

$$\varepsilon_M = \varepsilon_{R1} - \varepsilon_{R2} = \Delta T(\alpha_2 - \alpha_1) \quad (4.9)$$

Las deformaciones  $\varepsilon_{R1}$  y  $\varepsilon_{R2}$  provocan unas tensiones  $\sigma_{R1}$  y  $\sigma_{R2}$  sobre el electrodo y el electrolito respectivamente, tal y como se muestra en la Figura 4.4. En nuestro caso, como  $a_1 > a_2$ , el electrodo soporta esfuerzos de tracción mientras que el electrolito soporta esfuerzos de compresión. El conjunto está en equilibrio, por lo que se cumple la siguiente expresión en la que  $t_1$  y  $t_2$  son los espesores de ambos elementos [10]:

$$\sigma_{R1} \cdot t_1 + \sigma_{R2} \cdot t_2 = 0 \quad (4.10)$$



Figura 4.4 Representación de las tensiones originadas por la contracción diferencial de dos placas adheridas.

Aplicando las ecuaciones de elasticidad bidimensional (4.4), podemos relacionar para cada placa su deformación  $\varepsilon$  con su tensión  $\sigma$ . Además, aplicando la ecuación de

equilibrio (4.10), podemos expresar la tensión que soporta el electrolito en función de la que soporta el electrodo.

$$\begin{aligned}\varepsilon_{R1} &= \frac{\sigma_{R1}}{E_1'} \\ \varepsilon_{R2} &= \frac{\sigma_{R2}}{E_2'} = -\frac{t_1}{t_2} \frac{\sigma_{R1}}{E_2'}\end{aligned}\quad (4.11)$$

Restando ambas expresiones, podemos expresar la deformación diferencial  $\varepsilon_M$  en función de los espesores y de los esfuerzos que soporta una de las placas:

$$\varepsilon_M = \varepsilon_{R1} - \varepsilon_{R2} = \sigma_{R1} \left( \frac{1}{E_1'} + \frac{t_1}{t_2} \frac{1}{E_2'} \right) \quad (4.12)$$

Entonces, podemos combinar esta expresión (4.12) con (4.9), la cual relaciona el valor de  $\varepsilon_M$  con los coeficientes de expansión térmica y el incremento de temperatura. De este modo se deduce la expresión (4.13), que permite determinar las tensiones que soporta el electrodo en función del incremento de temperatura, así como del espesor, del coeficiente de expansión térmica y de las propiedades mecánicas de cada capa [3,10]. Del mismo modo, a partir de la expresión de equilibrio (4.10), podemos determinar las tensiones sobre el electrolito (4.14).

$$\sigma_{R1} = -\frac{\Delta T(\alpha_2 - \alpha_1) \cdot E_1'}{1 + \frac{t_1 \cdot E_1'}{t_2 \cdot E_2'}} \quad (4.13)$$

$$\sigma_{R2} = -\sigma_{R1} \frac{t_1}{t_2} \quad (4.14)$$

En cuanto a nuestro caso particular, a partir de estas expresiones realizamos los cálculos de las tensiones que se producen durante el ciclo térmico de sinterización de un ánodo de NiO-YSZ de unas 30  $\mu\text{m}$  sobre un electrolito de YSZ de unas 20  $\mu\text{m}$ . Para ello utilizamos los datos de la Tabla 4.1, en la que aparecen las propiedades de estos materiales que constituyen nuestras celdas. Algunos valores pueden variar ligeramente con la temperatura [16], aunque no lo tuvimos en cuenta. Además, consideramos que a temperaturas superiores a 1200 °C las placas están libres de tensiones, debido al deslizamiento de granos que tiene lugar en estas condiciones [17]. Por esto, a pesar de que normalmente sinterizamos los ánodos a 1300 °C, consideramos un ciclo térmico consistente en un enfriamiento desde 1200 °C hasta 25 °C. Con estos datos, obtuvimos

que el ciclo térmico de sinterización del ánodo provoca unas tensiones residuales compresivas sobre nuestros electrolitos de aproximadamente  $\sigma_{R2} \approx -300$  MPa.

$$\varepsilon_M = \Delta T(\alpha_2 - \alpha_1) = 1.762 \cdot 10^{-3} \quad (4.15)$$

$$\sigma_{R1} = 198 \text{ MPa} \quad (4.16)$$

$$\sigma_{R2} = -297 \text{ MPa} \quad (4.17)$$

Hay que tener en cuenta que el óxido de níquel presente en este elemento se reducirá a níquel metálico cuando la celda entre en operación por primera vez, bajo atmósfera reductora y a elevadas temperaturas. Esto provoca un cambio en las propiedades del material, con las que realizando estos mismos cálculos obtenemos  $\sigma_{R2} \approx -144$  MPa.

En cuanto a la sinterización del cátodo, consideramos una capa de LSM de 30  $\mu\text{m}$  de espesor sobre este electrolito de YSZ de 20  $\mu\text{m}$ . Entonces, la transición desde la temperatura de sinterización de 1150 °C hasta temperatura ambiente provoca unas tensiones sobre el electrolito de YSZ de  $\sigma_{R2} \approx -60$  MPa.

#### 4.1.4 Resistencia a pandeo

Los cálculos anteriores nos han permitido analizar los esfuerzos que tienen que soportar nuestros sustratos de YSZ al utilizarlos para fabricar celdas SOFC. A la vista de los resultados, parece que las mayores tensiones son las que se producen tras la sinterización del ánodo, debido a que este componente presenta un coeficiente de expansión térmica sensiblemente mayor que el electrolito. Como se trata de esfuerzos de compresión, en principio podría pensarse que no comprometen la integridad del electrolito, dado que los materiales cerámicos presentan una elevada resistencia a este tipo de tensiones. Sin embargo, existe un fenómeno que limita la resistencia de secciones delgadas sometidas a compresión: el pandeo.

El pandeo es un fenómeno de inestabilidad elástica, que se produce cuando una pieza de sección esbelta es sometida a tensiones compresivas superiores a un determinado valor crítico. Bajo estas condiciones pueden aparecer desplazamientos perpendiculares a la dirección de compresión, es decir, la pieza puede flexionarse tal y como se ilustra en la Figura 4.5. El pandeo limita sensiblemente la resistencia a compresión de cualquier tipo de pieza esbelta, dado que parte de una pieza flexionada

está sometida a esfuerzos de tracción. Además, como ya se ha explicado, los materiales cerámicos son muy vulnerables a estos esfuerzos de tracción por la presencia de defectos que actúan como concentrador de tensiones.

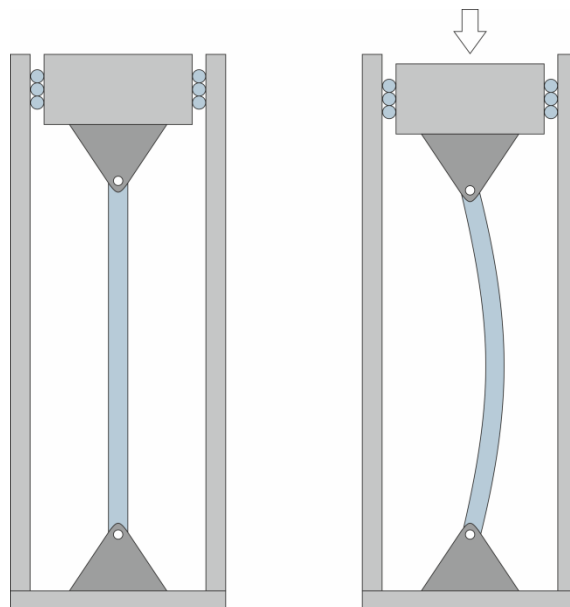


Figura 4.5 Representación de pandeo de pieza esbelta articulada en ambos extremos al ser sometida a un esfuerzo de compresión.

Al tratarse de una inestabilidad elástica, los desplazamientos producidos no son proporcionales a las fuerzas aplicadas, por lo que el modelado de este fenómeno necesita de ecuaciones no lineales. Además, es necesario presuponer cualitativamente el modo en el que se produce este pandeo, para plantear las ecuaciones que parametrizan cada caso en particular. Por esto, la geometría de la pieza así como la forma en la que se aplican los esfuerzos son dos factores fundamentales a la hora de determinar su resistencia a pandeo [18].

En nuestro caso particular, utilizamos electrolitos planos con forma circular. Al sinterizar un electrodo, adherido a una de las caras de esta membrana, aparecen fuerzas de compresión sobre toda su superficie. Esta situación es muy particular y no pudimos encontrarla tal cual en la bibliografía. El caso que más se asemeja es el denominado “plato circular isotrópico sometido a esfuerzos de compresión uniformes aplicados en su superficie lateral en dirección radial” [19]. Consiste en una membrana circular que está sometida a esfuerzos de compresión uniformes en dirección radial, tal y como se representa en la Figura 4.6. La única diferencia es que en nuestras celdas los esfuerzos compresivos son aplicados desde la superficie por adherencia y no desde el lateral, pero desde un punto de vista mecánico ambas situaciones son similares.

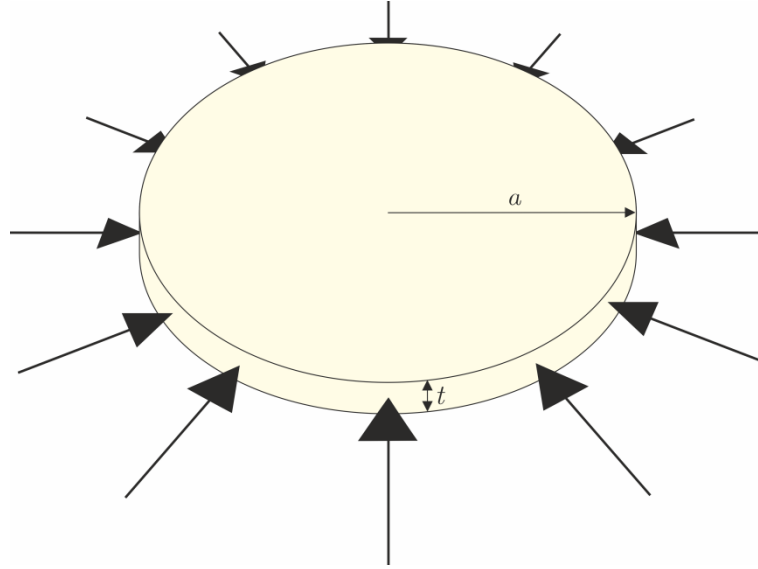


Figura 4.6 Representación de plato circular isotrópico sometido a esfuerzos de compresión uniformes aplicados en su superficie lateral en dirección radial. Adaptado de [19].

Para este caso se plantean las siguientes ecuaciones diferenciales, en las que  $r$  y  $\phi$  son las coordenadas cilíndricas del sistema,  $Q$  la fuerza de cizalla por unidad de longitud y  $D$  la rigidez flexural.

$$r^2 \frac{d^2 \phi}{dr^2} + r \frac{d\phi}{dr} - \phi = -\frac{Qr^2}{D} \quad (4.18)$$

Para esta geometría circular, la rigidez flexural  $D$  tiene un valor:

$$D = \frac{E \cdot t^3}{12(1 - \nu^2)} \quad (4.19)$$

La solución analítica de esta ecuación, que se muestra en la expresión (4.20), permite determinar la tensión crítica de pandeo  $\sigma_c$  a partir del módulo de Young  $E$  y el coeficiente de Poisson  $\nu$  del material, siendo también función del espesor  $t$  y del radio  $a$  de la placa circular [19].

$$\sigma_c = 1.22 \frac{E}{1 - \nu^2} \left( \frac{t}{a} \right)^2 \quad (4.20)$$

En esta expresión destaca la dependencia entre el espesor y el radio de la placa circular. Esto significa que, para conseguir una resistencia a pandeo superior a un determinado valor, existe un compromiso entre estas variables. De hecho, las membranas que preparamos inicialmente, consistentes en un círculo central con un

radio de 8 mm y un espesor de 20  $\mu\text{m}$ , no fueron capaces de resistir la sinterización del ánodo. Calculando la resistencia a pandeo de esta geometría, obtenemos un valor de:

$$\sigma_c = 1.9 \text{ MPa} \quad (4.20)$$

El resultado pone de manifiesto por qué esta geometría no es capaz de soportar las tensiones que se producen, de hasta 300 MPa.

#### 4.2 Preparación de membranas con geometría adaptada

Teniendo en cuenta las tensiones que va a tener que soportar el material, así como su resistencia a pandeo, diseñamos una geometría capaz de resistir las sollicitaciones mecánicas de una celda SOFC soportada en el electrolito. Evidentemente no se trata de una geometría optimizada, ya que para ello serían necesarios cálculos por elementos finitos que quedan fuera de las pretensiones de esta tesis.

Inicialmente se definió el objetivo de fabricar celdas cuyo electrolito tenga 20  $\mu\text{m}$  de espesor, por lo que no modificamos este valor. Igualmente, optamos por fabricar celdas circulares, por lo que parece aconsejable que las zonas adelgazadas tengan también geometría circular. Como hemos visto, los mayores esfuerzos se producen por el ciclo térmico de sinterización del ánodo, y su valor puede ser de hasta -300 MPa. Acumulando las tensiones que se producen en las distintas fases de este proceso de fabricación, obtendríamos valores en torno a -400 MPa. Entonces, por seguridad, para nuestros cálculos consideramos tensiones compresivas de hasta 500 MPa. Por lo tanto, a partir de la expresión (4.20) y los valores de  $E$  y  $\nu$  de la YSZ (Tabla 4.1), obtuvimos que el radio máximo de las zonas adelgazadas es de 0.49 mm. Es decir, si queremos que los electrolitos tengan zonas de 20  $\mu\text{m}$  de espesor, su diámetro máximo es de 0.98 mm.

$$a = t \sqrt{\frac{1.22 \cdot E}{\sigma_c \cdot (1 - \nu^2)}} = 0.49 \text{ mm} \quad (4.21)$$

En nuestro diseño optamos por una solución más conservadora, consistente en una geometría con zonas adelgazadas de 20  $\mu\text{m}$  de espesor y 0.5 mm de diámetro. Estas zonas adelgazadas están distribuidas sobre la superficie del electrolito, en red hexagonal y con una separación de 100  $\mu\text{m}$ , tal y como se muestra en la Figura 4.7. De este modo las zonas circundantes mantienen el espesor original de 150  $\mu\text{m}$  y son las que proporcionan el soporte mecánico necesario al conjunto.



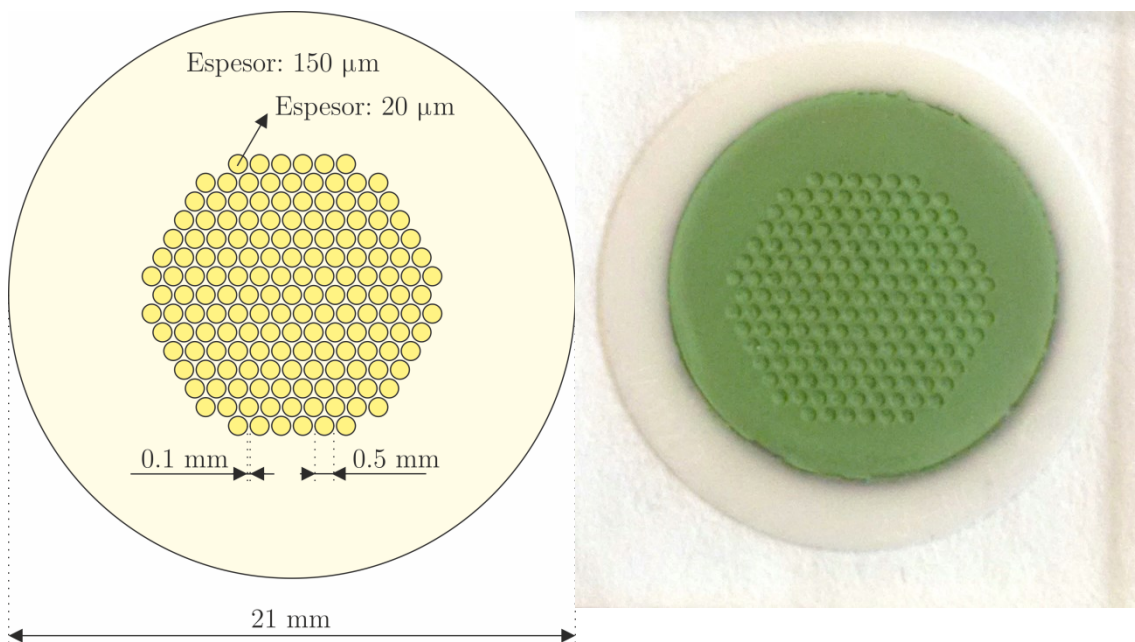


Figura 4.7 Representación (izda.) y fotografía (dcha.) de celda adelgazada con esta geometría adaptada.

En la Figura 4.8 podemos ver imágenes de microscopía electrónica de una de estas zonas adelgazadas, tanto de su superficie como de su sección transversal. Con esta configuración, el espesor promedio de los electrolitos es de  $68 \mu\text{m}$ , lo cual implica una reducción del 55 % frente a las  $150 \mu\text{m}$  originales. Esto significa que las celdas con el electrolito mecanizado podrían operar a  $700 \text{ }^\circ\text{C}$  con una resistencia de polarización similar a la de celdas sin mecanizar funcionando a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$ . Estos cálculos se han realizado teniendo en cuenta que la conductividad iónica de la YSZ depende de la temperatura con una energía de activación de  $E_a \approx 0.9 \text{ eV}$ , tal y como mostramos en la Figura 3.2 [20].

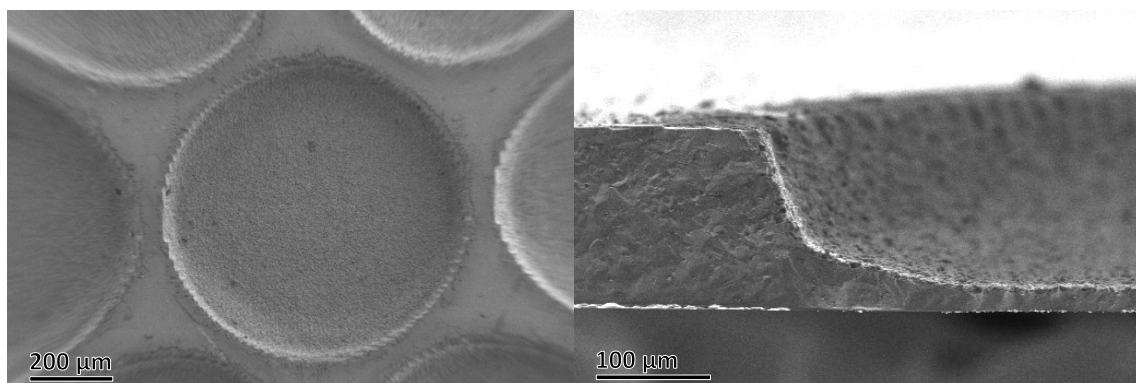


Figura 4.8 Imágenes de vista superficial (izda.) y sección transversal (dcha.) de celdas adelgazadas, obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido.

### 4.3 Fabricación de celdas completas

Llevamos a cabo la fabricación de celdas SOFC planas soportadas sobre electrolitos modificados mediante mecanizado láser, depositando los electrodos a ambos lados de estos sustratos. Como ya hemos comentado, optamos por un cermet de NiO-YSZ para el ánodo, mientras que como cátodo utilizamos un composite de LSM-YSZ. Las características y las propiedades de estos materiales se muestran respectivamente en la Tabla 4.2 y la Tabla 4.3.

Tabla 4.2 Características de los polvos cerámicos utilizados en las suspensiones con las que depositamos los electrodos.

Material	Nombre comercial	Fabricante	Composición
Circona estabilizada con itria	TZ-8YS	Tosoh (Japón)	$(\text{ZrO}_2)_{0.92}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.08}$
Manganita de lantano y estroncio	LSM20-P	FuelCellMaterials (EE. UU.)	$(\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2})_{0.95}\text{MnO}_{3.6}$
Óxido de níquel	Green Nickel Oxide SOFC Fine Grade 'F'	Hart Materials (Reino Unido)	NiO

Tabla 4.3 Propiedades de los polvos cerámicos utilizados en las suspensiones con las que depositamos los electrodos, según el fabricante.

Material	Tamaño de partícula $d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	Superficie específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	Densidad ( $\text{g}/\text{cm}^3$ )
Circona estabilizada con itria	0.09	5-9	5.9
Manganita de lantano y estroncio	1.00	4.4	6.5
Óxido de níquel	1-2	3-4	6.67

#### 4.3.1 Caracterización de polvos de partida

En primer lugar caracterizamos los polvos cerámicos de partida, tanto el tamaño de partícula como su superficie específica, mostrándose los resultados en la Tabla 4.4. Podemos ver que, para los polvos de YSZ y los de LSM, los valores obtenidos son peores que los proporcionados por el fabricante (Tabla 4.3). En cualquier caso, no detectamos aglomerados ni una degradación excesiva que nos obligue a descartar el material o a someterlo a un tratamiento previo. Sin embargo, en los polvos de NiO sí

detectamos aglomerados, por lo que decidimos someterlos a un tratamiento de molienda de atrición y ultrasonidos que describimos en el siguiente apartado.

Tabla 4.4 Valores de tamaño de partícula y de superficie específica de los polvos utilizados en las suspensiones con las que depositamos los electrodos.

Material	Tamaño de partícula $d_{50}$ ( $\mu\text{m}$ )	Superficie específica ( $\text{m}^2/\text{g}$ )
Circona estabilizada con itria	0.35	4.65
Manganita de lantano y estroncio	2.01	2.57
Óxido de níquel (sin acondicionar)	0.91	-
Óxido de níquel (acondicionado)	0.56	4.26

#### 4.3.2 Acondicionamiento del polvo de NiO

Para evitar la formación de agregados de NiO en el ánodo, fue necesario someter al material a un tratamiento de molienda y ultrasonidos. Para la molienda utilizamos un molino de atrición con bolas de circonita, dispersando los polvos en isopropanol y agitando a una velocidad de 1500 rpm. Los ultrasonidos los aplicamos introduciendo una punta de 750 W en la suspensión que contiene estos polvos dispersos.

Para realizar estas medidas, preparamos suspensiones de NiO en agua destilada (relación 1:1000), previa adición de un 1 wt.% de dispersante Duramax. Añadimos hidróxido de amonio ( $\text{NH}_4\text{OH}$ ) hasta conseguir un pH cercano a 10, para el que la estabilidad de la suspensión es mayor. La medida de cada muestra fue el promedio de 15 adquisiciones, introduciendo en el equipo como índice de refracción 2.18 y como coeficiente de absorción 0.005. Comparamos los polvos sin moler con polvos molidos durante 1 hora y con polvos molidos durante 2 horas. En cuanto al tratamiento de ultrasonidos, probamos a aplicar 0, 1, 2 y 3 minutos, tanto sobre los polvos sin moler como sobre los polvos molidos 1 y 2 horas. En la Tabla 4.5 y la Figura 4.9 podemos ver los resultados de tamaño de partícula obtenidos en cada caso.

Tabla 4.5 Medidas de tamaño de partícula  $d_{50}$  (nm) de los polvos de NiO en función de la duración de la molienda de atrición y el tratamiento de ultrasonidos.

Tiempo de ultrasonidos	Sin molienda	1 hora de molienda	2 horas de molienda
Sin ultrasonidos	910	723	686
1 minuto	503	359	353
2 minutos	473	373	336
3 minutos	453	362	336

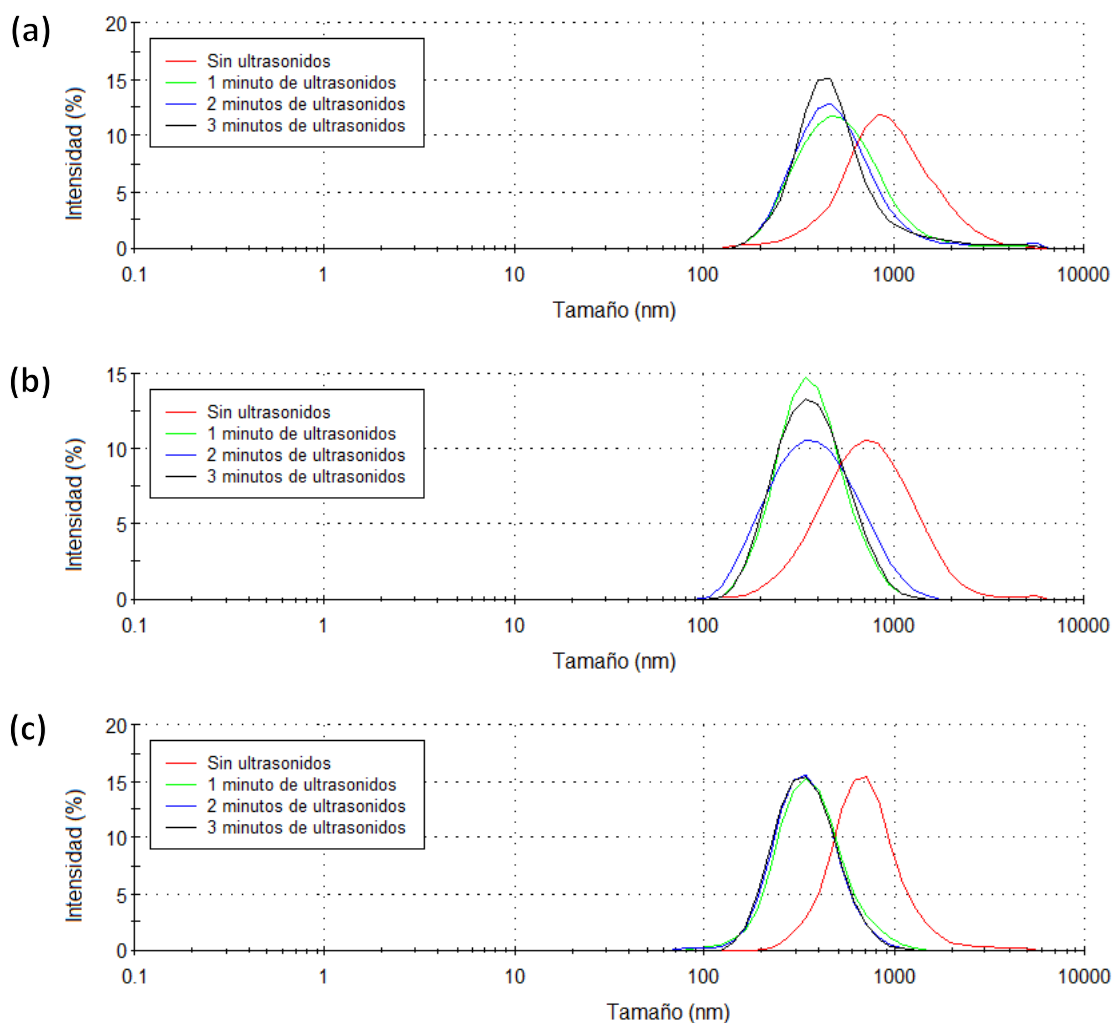


Figura 4.9 Distribución de tamaño de partícula de polvos de NiO (a) sin moler, (b) molidos durante 1 hora y (c) molidos durante 2 horas. La curva roja corresponde a una preparación sin ultrasonidos, la verde a 1 minuto de ultrasonidos, la azul a 2 minutos de ultrasonidos y la negra a 3 minutos de ultrasonidos.

Analizando las curvas anteriores, podemos comprobar que la molienda de atrición es realmente efectiva para la reducción del tamaño de partícula. No parece haber

grandes diferencias entre una molienda de 1 hora o de 2 horas de duración, aunque en este último caso las medidas parecen ser más estables. En cuanto a los ultrasonidos, aplicar al menos 1 minuto de este tratamiento reduce significativamente el tamaño medio de partícula, desplazando toda la curva hacia la izquierda. Sin embargo, aumentar el tiempo de ultrasonidos por encima de 1 minuto tiene un efecto mínimo.

Observamos muy especialmente la zona de 3000-10000 nm, donde debería manifestarse la presencia de los aglomerados. En la gráfica (a), correspondiente a los polvos sin moler, podemos ver que todas las curvas tienen un valor por encima de cero en esta región. Esto confirma la presencia de aglomerados, así como que la aplicación de ultrasonidos por sí sola no los deshace. En las curvas de los polvos molidos, pero sin haber aplicado ultrasonidos, también aparecen pequeños picos de intensidad en esta zona. Sin embargo, la combinación de molienda de atrición y ultrasonidos sí parece deshacer completamente los aglomerados.

A la vista de estos resultados, decidimos acondicionar los polvos de NiO sometidos a una molienda de atrición de 2 horas seguidos de 3 minutos de ultrasonidos. Gracias a este acondicionamiento, las propiedades de los mismos mejoran respecto de las especificadas por el fabricante (Tabla 4.3), obteniéndose un tamaño de partícula  $d_{50}$  de 0.56  $\mu\text{m}$  y una superficie específica de 4.26  $\text{m}^2/\text{g}$  (Tabla 4.5). Con estos polvos, conseguimos depositar electrodos de NiO-YSZ con una microestructura adecuada y sin presencia de aglomerados, tal y como podemos ver en la Figura 4.10.

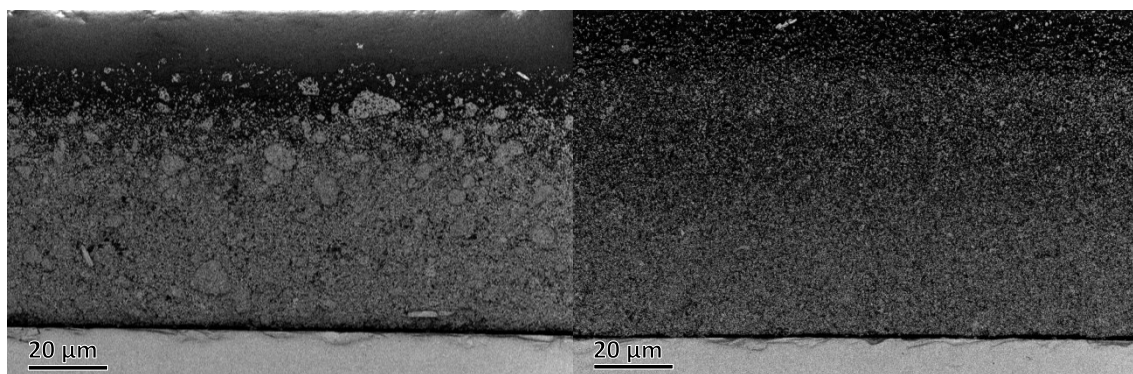


Figura 4.10 Imágenes SEM de ánodos de NiO-YSZ sin sinterizar sobre sustrato de YSZ, depositados a partir de polvos de NiO sin moler (izda.) y a partir de polvos de NiO molidos durante 2 horas (dcha.), sometidos en ambos casos a 3 minutos de ultrasonidos.

### 4.3.3 Preparación de las suspensiones cerámicas

La técnica utilizada para depositar los electrodos sobre las membranas electrolíticas es *dip coating*. Para llevarla a cabo, utilizamos suspensiones cerámicas de los materiales que utilizaremos como electrodo. Depositamos dos electrodos diferentes sobre nuestras celdas, el ánodo y el cátodo. Además, este último está formado por dos capas diferenciadas, por lo que en total necesitamos hasta 3 suspensiones cerámicas diferentes para preparar las celdas.

La suspensión anódica contiene partículas de YSZ y de NiO, con una proporción entre ambos constituyentes tal que tras la reducción del óxido de níquel a níquel metálico la composición sea Ni-YSZ 50-50 vol.%. En esta reacción, el 58.9 % del volumen de NiO acaba convertido en Ni metálico, y el 41.1 % restante pasa a ser poro.

En cuanto al cátodo, las características de los polvos de partida, la propia suspensión cerámica y el ciclo de sinterización se ajustarán para obtener aproximadamente un 40 % en volumen de porosidad, con objeto de garantizar un adecuado transporte de gases. Como se ha comentado anteriormente, este electrodo está formado por dos capas. La capa interna, denominada cátodo funcional, es la que realiza la función electroquímica de absorción y disociación de las moléculas de O<sub>2</sub>. Para esta capa se utiliza una proporción de LSM-YSZ del 50-50 vol.%, porque presenta un buen compromiso entre conducción iónica y electrónica [21]. En cuanto a la capa exterior, su función es la de colección de corriente, por lo que en su composición debe destacar el conductor electrónico (LSM) sobre el conductor iónico (YSZ). Por esto, optamos por una composición LSM-YSZ 80-20 vol.%.

Las suspensiones necesitan un medio en el cual queden dispersas las partículas cerámicas. Normalmente se suele utilizar agua o algún orgánico, como etanol o isopropanol. En este caso escogimos etanol principalmente porque se evapora más rápidamente que el agua, con lo que el proceso de *dip coating* es más rápido. Un parámetro muy importante es la carga en sólidos de la suspensión, es decir, la cantidad de polvo cerámico respecto de la cantidad de etanol. Cuanto mayor sea, mayor viscosidad tendrá la pasta cerámica, afectando al espesor y a la microestructura de la capa depositada. En este caso, fabricamos las suspensiones cerámicas con una carga en sólidos del 12.5 vol.%, utilizando etanol como medio de dispersión. Además, añadimos aditivos que proporcionen estabilidad a la pasta así como una buena adherencia con el sustrato. En nuestro caso, utilizamos un 1 wt.% de dispersante (Beycostat C213) y un

5 wt.% de aglomerante (PVB), cuyas propiedades podemos ver en la Tabla 4.6. En resumen, las características de cada una de las suspensiones que utilizamos son:

- 1) Cátodo funcional: LSM-YSZ 50-50 vol.%, 12.5 vol.% en etanol, 1 wt.% Beycostat, 5 wt.% PVB.
- 2) Colector de corriente del cátodo: LSM-YSZ 80-20 vol.%, 12.5 vol.% en etanol, 1 wt.% Beycostat, 5 wt.% PVB.
- 3) Ánodo: NiO-YSZ 50-50 vol.% Ni-YSZ, 12.5 vol.% en etanol, 1 wt.% Beycostat, 5 wt.% PVB.

Tabla 4.6 Aditivos utilizados en las suspensiones cerámicas con las que depositamos los electrodos.

Aditivo	Nombre	Fabricante	Composición
Dispersante	Beycostat C213	CECA (Francia)	Ester de fosfato
Aglomerante	PVB (Poly(vinyl butyral-co-vinyl alcohol-co-vinyl acetate))	Sigma-Aldrich, (EE. UU.)	Butiral de polivinilo, 80 wt.%

En el recubrimiento por inmersión, el espesor resultante depende de diversos parámetros, como pudimos observar en la expresión (2.16). Uno de estos parámetros, quizás el más importante, es la viscosidad de la suspensión en la que se sumerge el sustrato. Por esto, para fabricar celdas reproducibles a lo largo del tiempo, debemos asegurarnos de que las variaciones en la viscosidad de las pastas sean mínimas. Esto lo conseguimos siguiendo rigurosamente el procedimiento de preparación de las mismas, minimizando las posibles variaciones. Además, hay que tener en cuenta que estas suspensiones empiezan a perder propiedades pocos días después de su fabricación, siendo necesario reemplazarlas periódicamente. Por todo esto, siempre medimos la reología antes de utilizarlas, de este modo podemos descartarlas si su viscosidad es muy diferente al valor de referencia.

En la Tabla 4.7 y la Figura 4.11 se muestran las medidas reológicas de los tres tipos de suspensión que utilizamos. Puede observarse que las dos suspensiones de LSM-YSZ tienen una viscosidad parecida, mientras que la que presenta la pasta anódica de NiO-YSZ es sensiblemente mayor. En cualquier caso, todos estos valores se encuentran dentro del rango adecuado para la deposición por *dip coating* [22]. Las de LSM-YSZ presentan un comportamiento casi newtoniano, dado que la viscosidad decrece muy

ligeramente con la velocidad de cizalla. Por el contrario, la suspensión de NiO-YSZ tiene un comportamiento pseudoplástico algo más acusado. No se ha observado en ningún caso tixotropía, las curvas de subida coinciden completamente con las de bajada, lo cual indica estabilidad. Además, conseguimos obtener una elevada reproducibilidad entre pastas similares de diferentes series.

Tabla 4.7 Valores de viscosidad (mPa·s) a diferentes velocidades de cizalla de las suspensiones cerámicas con las que depositamos los electrodos.

Pasta	Viscosidad $\eta$ a $100 \text{ s}^{-1}$	Viscosidad $\eta$ a $500 \text{ s}^{-1}$	Viscosidad $\eta$ a $600 \text{ s}^{-1}$
LSM-YSZ 50-50	56	52	50
LSM-YSZ 80-20	52	47	45
NiO-YSZ	120	82	77

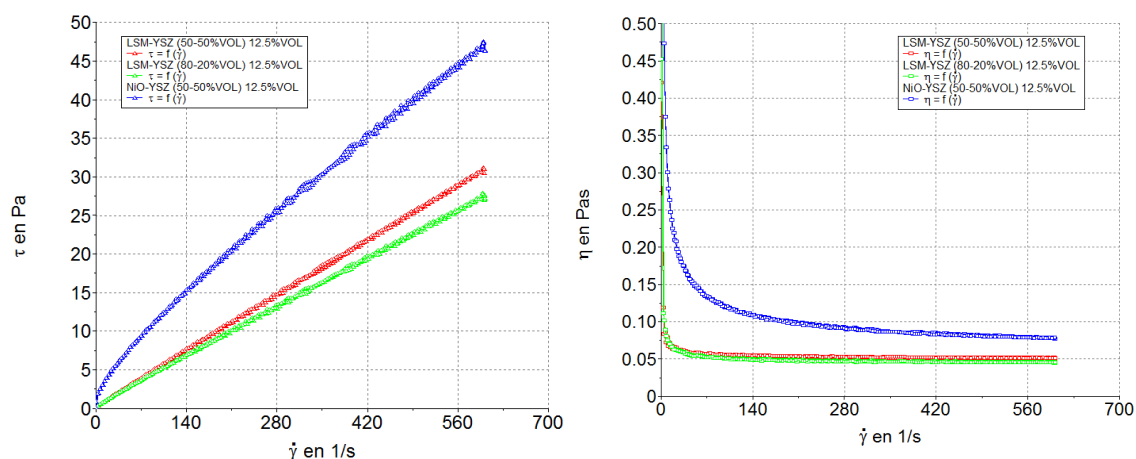


Figura 4.11 Curva de flujo (izda.) y curva de viscosidad (dcha.) de las suspensiones con las que depositamos los electrodos. La curva roja corresponde a la suspensión de LSM-YSZ 50-50, la verde a la de LSM-YSZ 80-20 y la azul a la de NiO-YSZ.

#### 4.3.4 Deposición y sinterización de electrodos

La técnica de *dip coating* se lleva a cabo sumergiendo y extrayendo los electrolitos, a velocidad controlada, de la suspensión cerámica correspondiente. Para ello disponemos de un dispositivo que permite controlar la velocidad de movimiento vertical, con el que realizamos tanto la inmersión como la extracción a una velocidad de 4.5 mm/s. Para obtener un espesor homogéneo de entre 30-50  $\mu\text{m}$  es necesaria 1 inmersión en el caso del ánodo y 3 inmersiones en caso del cátodo, cuyas pastas son menos viscosas.



Para fabricar celdas completas se debe recubrir cada lado del electrolito de un material diferente. En el caso de electrolitos adelgazados, el electrodo que depositamos en la cara mecanizada es el ánodo, dado que una vez reducido a níquel metálico presenta una mayor conducción electrónica que el cátodo. Entonces, las diferencias de espesor de la superficie ocasionarán menos problemas de conducción lateral. Para depositar mediante inmersión únicamente sobre una cara, enmascaramos el otro lado del sustrato con una máscara de poliéster autoadhesiva, tal y como se muestra en la Figura 4.12 (izda.). Hay que colocarla muy cuidadosamente, dado que la pasta es capaz de penetrar por cualquier hueco por minúsculo que sea, estropeando la celda resultante. Tras extraer la muestra de la suspensión, es necesario esperar a que el componente orgánico (en este caso etanol) se haya evaporado, para retirar esta máscara sin arrastrar también el electrodo depositado.

El procedimiento con el que llevamos a cabo la fabricación de celdas completas a partir de electrolitos de YSZ (sin adelgazar y adelgazados) es el siguiente:

- 1) En primer lugar se deposita el ánodo (sobre el lado mecanizado), dado que su temperatura de sinterización es mayor que la del cátodo. Para ello se realiza una inmersión en la pasta de NiO-YSZ estando el lado liso del sustrato enmascarado.
- 2) Se sinteriza el ánodo con un ciclo de 2 horas a 1300 °C, con una rampa de subida y de bajada de 2 °C/min. Escogimos esta temperatura relativamente moderada con el objetivo de minimizar las tensiones producidas y por lo tanto la posibilidad de que se rompa el electrolito durante este proceso [2,23].
- 3) A continuación se deposita el cátodo, enmascarando en esta ocasión el lado donde se encuentra el ánodo ya sinterizado. Se realiza un total de 3 inmersiones, 2 en la pasta LSM-YSZ 50-50 vol.% para el cátodo funcional y 1 última en la pasta LSM-YSZ 80-20 vol.% para la capa de colección de corriente.
- 4) Se sinteriza el cátodo, con un ciclo de 2 horas a 1150 °C, con una rampa de subida y de bajada de 2 °C/min. Comprobamos experimentalmente que es la temperatura mínima a la cual se sinteriza en un tiempo razonable quedando completamente consolidado y adherido al sustrato.

En la Figura 4.12 se muestra el aspecto de una celda completa por la cara del ánodo (centro) y la del cátodo (dcha.).

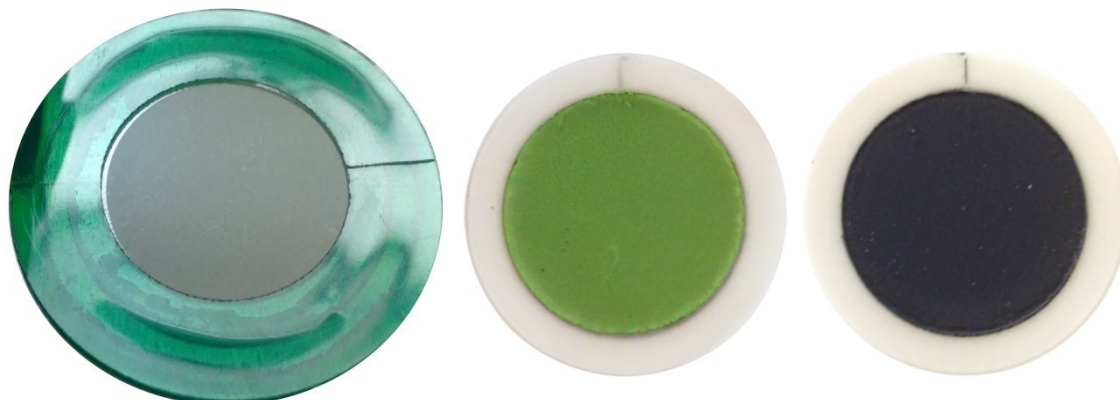


Figura 4.12 Fotografías de sustratos de YSZ: enmascarado tras la deposición del ánodo (izda.), con ánodo depositado y sinterizado (centro) y con cátodo depositado y sinterizado (dcha.).

#### 4.4 Caracterización de las celdas

Una vez depositados y sinterizados los electrodos, llevamos a cabo la caracterización de las celdas. Para ello, comparamos una celda con electrolito adelgazado con otra con electrolito sin procesar por láser. El objetivo principal es verificar si la geometría de las membranas es adecuada para resistir los esfuerzos mecánicos producidos durante la fabricación de las celdas, así como comprobar si estas celdas presentan un rendimiento correspondientes al espesor de su electrolito.

Las prestaciones electroquímicas de las celdas las determinamos mediante el montaje experimental descrito en el capítulo 2. En primer lugar, sellamos la celda en el extremo superior del tubo del banco de ensayos ProboStat. Utilizamos un tubo de YSZ, para que su coeficiente de expansión térmica sea similar al del electrolito y de este modo evitar que la celda se rompa. A continuación calentamos la celda hasta una temperatura de 800 °C, con una rampa de 5 °C/min, introduciendo al mismo tiempo nitrógeno puro en el ánodo para purgar la cámara. Una vez alcanzada esta temperatura, pasamos a alimentar el ánodo con una composición del 9.7 % H<sub>2</sub>, 87.3 % N<sub>2</sub> y 3 % H<sub>2</sub>O, mientras que en el cátodo introducimos oxígeno puro. En estas condiciones comienza la reducción del ánodo de NiO [24], por lo que la tensión de la celda en circuito abierto va aumentando progresivamente hasta alcanzar el valor establecido por la ecuación de Nernst (1.20), que depende de los gases presentes en ambos electrodos y de la temperatura de operación. Las posibles desviaciones entre los

valores teórico y experimental son indicación de fugas de gases entre las cámaras anódica y catódica. En este caso los valores experimentales están próximos a los teóricos (Tabla 4.8), sobre todo para las membranas adelgazadas, lo que indica que las membranas han resistido tanto el procedimiento de deposición de electrodos como la reducción del ánodo sin que se produzcan grietas ni se rompan. La diferencia observada, que de hecho es mayor para las celdas sin adelgazar, es atribuible a pequeñas fugas en el sello cerámico entre la celda y el tubo soporte.

Sin embargo, los experimentos de espectroscopia de impedancia y de curvas de polarización  $j-V$  no ofrecieron los resultados esperados. Realizamos medidas a 800 °C y 850 °C manteniendo la misma alimentación de gases que durante la reducción del ánodo, y a 800 °C utilizando como combustible un 97 % H<sub>2</sub> y un 3 % H<sub>2</sub>O, que se corresponde con las condiciones estándar de operación de una SOFC. En la Tabla 4.9 aparecen los valores de resistencia óhmica de estas celdas, obtenida de los diagramas de Nyquist mostrados en la Figura 4.13. Los resultados ponen de manifiesto que en las celdas adelgazadas se produce un ligero descenso estas pérdidas, pero muy inferior al esperado. La resistencia de polarización de las celdas mecanizadas sí es sensiblemente inferior a la de las celdas sin mecanizar, pero en cualquier caso los valores obtenidos son muy elevados. Del mismo modo, a partir de las curvas de polarización, determinamos la corriente y la potencia que proporcionan las celdas a una tensión de 0.7 V. En la Tabla 4.10 se muestran estos resultados, pudiendo observar que la potencia de salida mejora en las celdas adelgazadas, aunque con unos resultados globales netamente inferiores a los previamente obtenidos [25]. En la Figura 4.14 podemos ver representadas estas curvas  $j-V$  y  $P-V$ .

Tabla 4.8 Valores de tensión de circuito abierto  $V_{OCV}$ , teóricos y experimentales, para distintas composiciones de gases en el ánodo y diferentes temperaturas de operación, alimentando el cátodo con oxígeno puro.

Temperatura y gases en ánodo	$V_{OCV}$ teórico (V)	$V_{OCV}$ celda no adelgazada (V)	$V_{OCV}$ celda adelgazada (V)
800 °C, 9.7 % H <sub>2</sub>	1.03	0.91	0.97
850 °C, 9.7 % H <sub>2</sub>	1.02	0.96	0.96
800 °C, 97 % H <sub>2</sub>	1.14	1.01	1.11

Tabla 4.9 Resistencia óhmica ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) de celdas completas de Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ con el electrolito sin mecanizar y con el electrolito adelgazado, en función de la temperatura de operación y la composición de gases del ánodo.

Temperatura y gases en ánodo	Celda no adelgazada	Celda adelgazada	Diferencia (%)
800 °C, 10 % H <sub>2</sub>	1.58	1.38	-13
850 °C, 10 % H <sub>2</sub>	1.48	1.25	-16
800 °C, 100 % H <sub>2</sub>	1.74	1.59	-9
Diferencia promedio (%)			-12

Tabla 4.10 Intensidad (mA) y potencia (mW) de celdas completas de Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ con el electrolito sin mecanizar y con el electrolito adelgazado, a una tensión de 0.7 V, en función de la temperatura de operación y la composición de gases del ánodo.

Temperatura y gases en ánodo	Celda no adelgazada		Celda adelgazada		Diferencia (%)
	I(mA)	P(mW)	I(mA)	P(mW)	
800 °C, 10 % H <sub>2</sub>	24	17	29	20	+18
850 °C, 10 % H <sub>2</sub>	35	25	46	32	+31
800 °C, 100 % H <sub>2</sub>	41	29	60	42	+48
Diferencia promedio (%)					+32

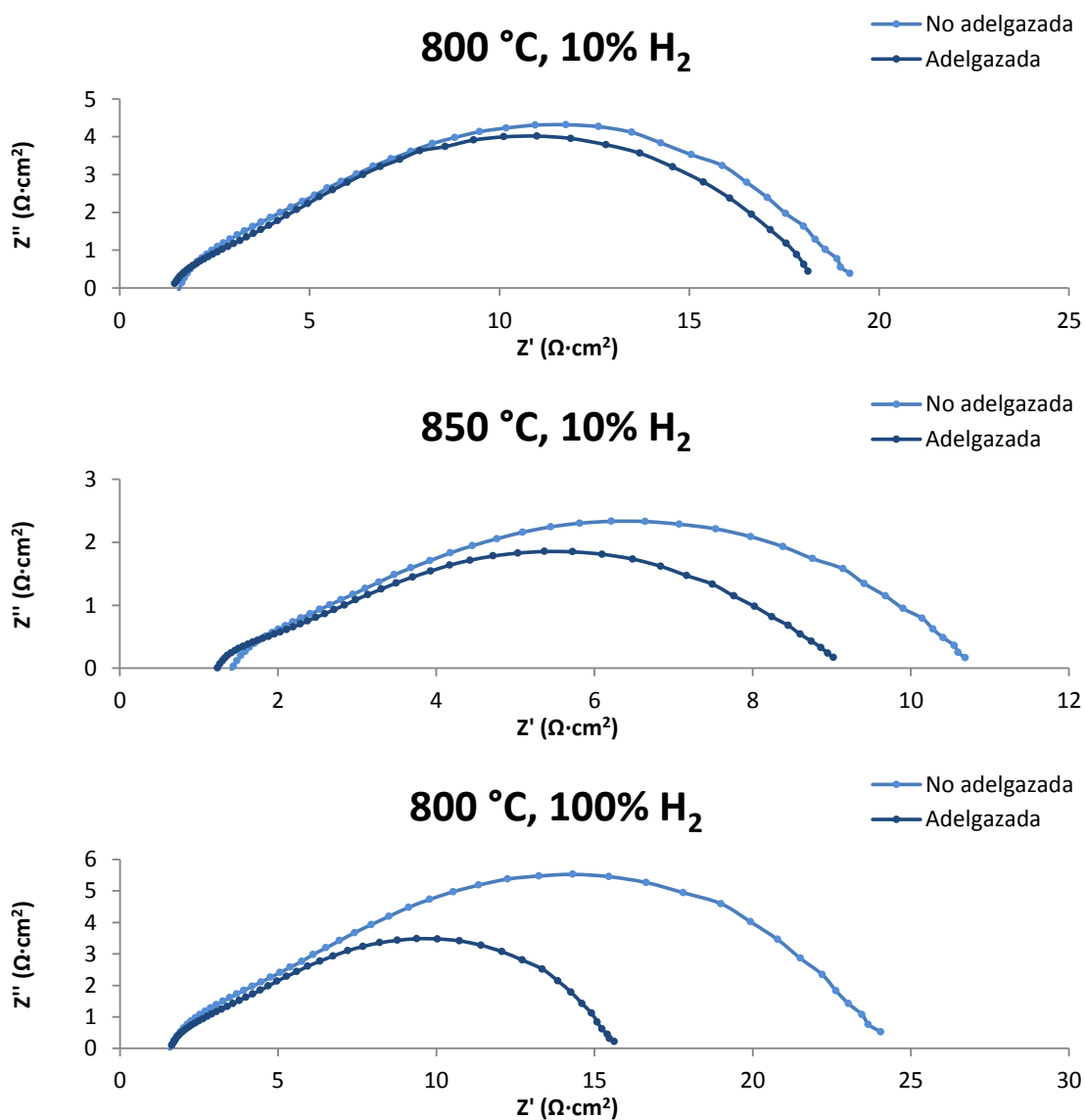


Figura 4.13 Diagramas de Nyquist de celdas completas de Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ con el electrolito sin mecanizar y con el electrolito adelgazado, en función de la temperatura de operación y la composición de gases del ánodo.

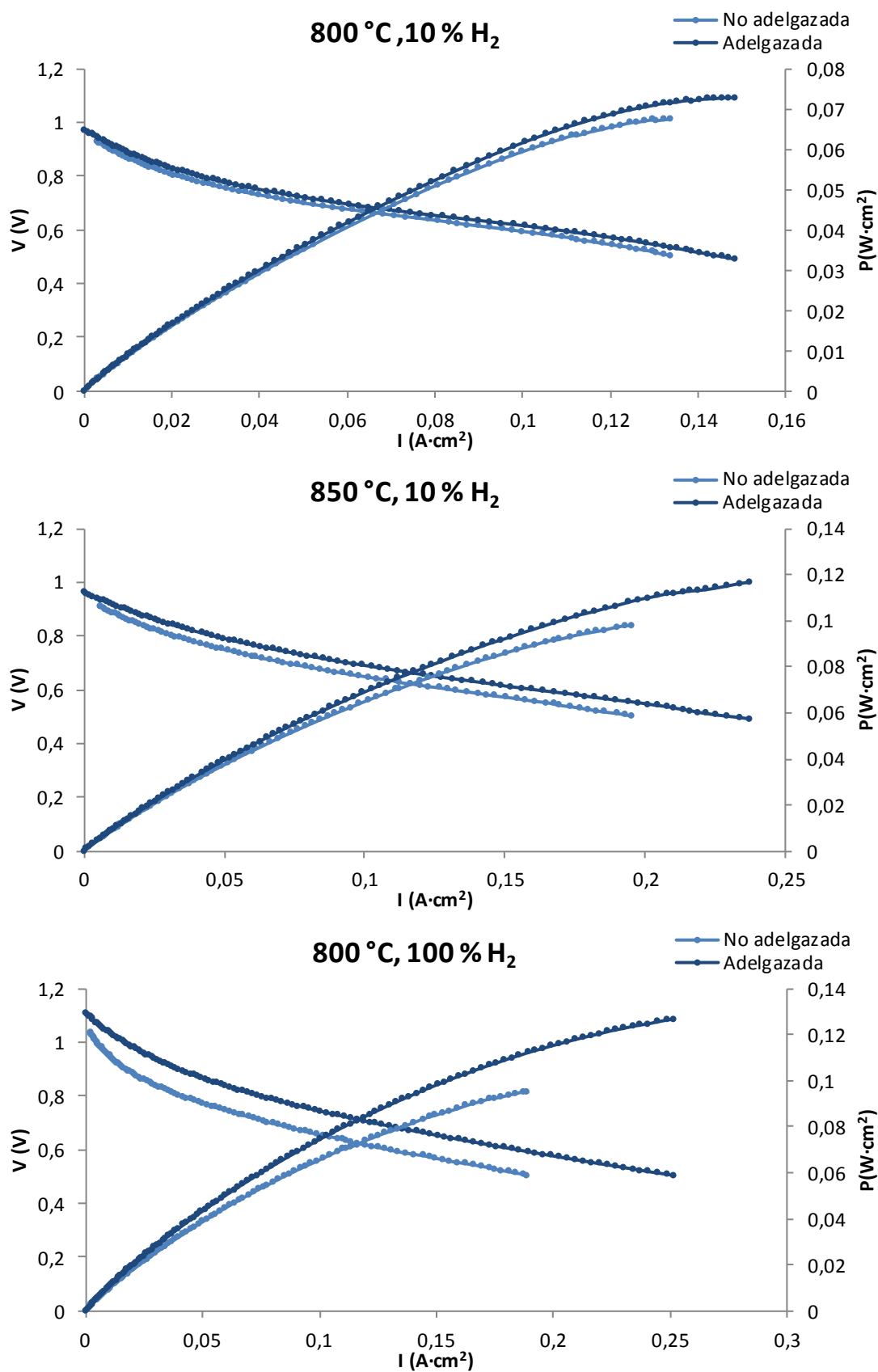


Figura 4.14 Curvas  $j$ - $V$  y  $P$ - $V$  de celdas completas de Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ con el electrolito sin mecanizar y con el electrolito adelgazado, en función de la temperatura de operación y la composición de gases del ánodo.

La explicación de este comportamiento se encuentra en el análisis microestructural de las celdas. En la Figura 4.15 y la Figura 4.16 se muestran imágenes SEM de la interfase electrolito-cátodo y electrolito-ánodo, respectivamente; mientras que en la Tabla 4.11 y la Tabla 4.12 se recogen los valores de espesor y porosidad, determinados mediante análisis de imágenes. Podemos observar que los cátodos presentan un aspecto adecuado en cuanto a adhesión, microestructura y espesor, independientemente del tipo de celda dado que este electrodo se deposita sobre el lado liso de los electrolitos adelgazados. Sin embargo, sí observamos problemas en los ánodos de las celdas con el electrolito adelgazado. Su espesor no es homogéneo, es mucho más grueso en el interior de los círculos escarbados que en las zonas sin mecanizar, debido probablemente a efectos de tensión superficial. Del mismo modo, la adherencia entre el ánodo y el electrolito en las celdas mecanizada no siempre es la adecuada.

Tabla 4.11 Espesores de los electrodos de las celdas SOFC fabricadas.

Propiedad	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
Cátodo funcional	$25 \pm 5$
Cátodo colector de corriente	$17 \pm 4$
Ánodo reducido (zona no adelgazada)	$7 \pm 1$
Ánodo reducido (zona adelgazada)	$22 \pm 5$

Tabla 4.12 Porosidad de los electrodos de las celdas SOFC fabricadas.

Electrodo	Porosidad (vol.%)
Cátodo funcional	$41 \pm 1$
Ánodo reducido	$18 \pm 1$

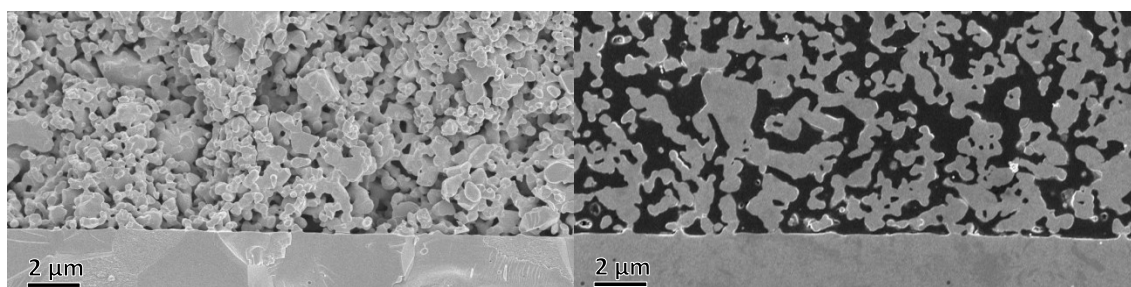


Figura 4.15 Imágenes SEM de sección transversal de cátodo de LSM-YSZ sinterizado, obtenidas de una celda fracturada con el detector de electrones secundarios (izda.); y de una celda pulida embutida en resina con el detector de electrones retrodispersados (dcha.).

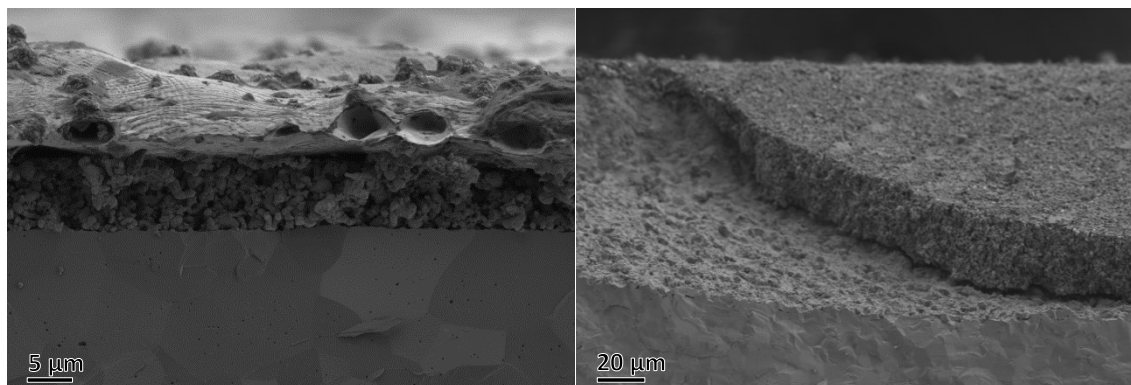


Figura 4.16 Imágenes SEM de sección transversal de ánodo de Ni-YSZ sobre electrolito sin adelgazar (izda.) y sobre electrolito adelgazado (dcha.), obtenidas de celdas fracturadas con el detector de electrones secundarios.

El insuficiente espesor del ánodo en las zonas no adelgazadas y los problemas de delaminación en las zonas adelgazadas explicarían que la resistencia óhmica de esta serie de celdas sea bastante superior a la esperada. Asimismo, el mayor espesor del ánodo sobre las zonas adelgazadas explicaría que estas celdas mecanizadas tengan una resistencia de polarización más reducida. En cualquier caso, los valores son muy elevados, debido en parte a la insuficiente porosidad del ánodo.

En consecuencia, es necesario ajustar el procedimiento de deposición del electrolito sobre membranas con espesor variable, con el objetivo de obtener electrodos con espesores homogéneos y una buena adherencia. La parte positiva de estos experimentos es que hemos demostrado que las membranas adelgazadas por láser, diseñadas en base al análisis de sollicitaciones mecánicas expuesto en los apartados 4.1 y 4.2, son aptas para preparar con ellas celdas SOFC soportadas en el electrolito.

#### 4.5 Conclusiones

Para determinar la geometría adecuada con la que fabricar membranas electrolíticas de YSZ adelgazadas que puedan ser utilizadas como soporte de celdas SOFC, hemos realizado un análisis de los esfuerzos que van a tener que soportar durante la fabricación y la operación de las celdas. De este modo, hemos determinado que los de mayor magnitud son los producidos durante el ciclo de enfriamiento tras la sinterización del ánodo, de aproximadamente 300 MPa. Acumulando las tensiones debidas a los distintos procesos, obtendríamos valores próximos a 400 MPa. Al tratarse de esfuerzos de compresión sobre secciones delgadas, el factor limitante es el fallo por pandeo. En consecuencia, la relación entre el espesor de la membrana y su diámetro debe estar por encima del valor crítico de pandeo para las tensiones que hemos



estimado. Por esto, hemos optado por una configuración formada por zonas circulares de 0.5 mm de radio y 20  $\mu\text{m}$  de espesor, distribuidas en red hexagonal, manteniendo la zona circundante con el espesor original de 150  $\mu\text{m}$  para que actúe como soporte mecánico.

Utilizando estas membranas como soporte, hemos fabricado celdas SOFC completas. Tanto el ánodo de Ni-YSZ como el cátodo de LSM-YSZ se han depositado por *dip coating*. Estas membranas, diseñadas teniendo en cuenta el análisis de esfuerzos, han sido capaces de resistir los ciclos de sinterización sin agrietarse. Esto ha quedado demostrado en base a que la tensión de circuito abierto de las celdas adelgazadas ha alcanzado valores experimentales cercanos a los teóricos, lo que descarta que se haya producido intercambio gaseoso entre las cámaras anódicas y catódicas. Sin embargo, el espesor y la adherencia del ánodo sobre la zona mecanizada son insuficientes. En consecuencia, los valores de resistencia óhmica y de resistencia de polarización de estas celdas han sido mayores a los esperados, teniendo en cuenta la geometría utilizada. Por lo tanto, es necesario modificar los procedimientos de deposición de electrodos al fabricar celdas con membranas electrolíticas adelgazadas, ya que los habitualmente empleados sobre superficies lisas no han ofrecido resultados satisfactorios.

## 4.6 Referencias

- [1] A. Atkinson, A. Selcuk, *Mechanical behaviour of ceramic oxygen ion-conducting membranes*, Solid State Ionics, 134, pp. 59-66 (2000)
- [2] B. F. Sørensen, H. Toftgaard, S. Linderøth, M. Lundberg, S. Feih, *Strength and failure modes of ceramic multilayers*, Journal of the European Ceramic Society, 32, pp. 4165-4176 (2012)
- [3] A. Selcuk, A. Atkinson, *Elastic properties of ceramic oxides used in solid oxide fuel cells (SOFC)*, Journal of the European Ceramic Society, 17, pp. 1523-1532 (1997)
- [4] M. Mogensen, P. Holtappels, *Ni-Based Solid Oxide Cell Electrodes*, en *Solid Oxide Fuels Cells: Facts and Figures*, pp. 25-45, Springer (2013)
- [5] A. Atkinson, A. Selcuk, *Mechanical properties of ceramic materials for solid oxide fuel cells*, en *Proceedings of the 5th international symposium on solid oxide fuel cells, Electrochemical society proceedings*, pp. 671-680 (1997)
- [6] A. Nakajo, Z. Wuillemin, J. Van herle, D. Favrat, *Simulation of thermal stresses in anode-supported solid oxide fuel cell stacks. Part I: Probability of failure of the cells*, Journal of Power Sources, 193, pp. 203-215 (2009)
- [7] A. Selcuk, G. Merere, A. Atkinson, *The influence of electrodes on the strength of planar zirconia solid oxide fuel cells*, Journal of Materials Science, 36, pp. 1173-1182 (2001)
- [8] W. D. Callister, *Deformación elástica*, en *Introducción a la Ciencia e Ingeniería de los Materiales*, pp. 118-124, Editorial Reverté, S.A. (2003)
- [9] W. F. Hosford, *Elasticity*, en *Mechanical behavior of materials*, pp. 20-35, Cambridge University Press (2010)
- [10] S. Ho, C. Hillman, F. Lange, Z. Suo, *Surface cracking in layers under biaxial, residual compressive stress*, Journal of the American Ceramic Society, 78, pp. 2353-2359 (1995)
- [11] D. J. Green, O. Guillon, J. Rödel, *Constrained sintering: A delicate balance of scales*, Journal of the European Ceramic Society, 28, pp. 1451-1466 (2008)
- [12] O. Guillon, R. Bordia, C. Martin, *Sintering of thin films/constrained sintering*, en *Sintering of Advanced Materials*, pp. 415-434, Elsevier (2010)
- [13] R. Bordia, R. Raj, *Sintering behavior of ceramic films constrained by a rigid substrate*, Journal of the American Ceramic Society, 68, pp. 287-292 (1985)

- [14] A. Atkinson, J. S. Kim, R. Rudkin, S. Taub, X. Wang, *Stress induced by constrained sintering of 3YSZ films measured by substrate creep*, Journal of the American Ceramic Society, 94, pp. 717-724 (2011)
- [15] T. Ikegami, N. Iyi, I. Sakaguchi, *Evaluation of sintering stresses of an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> powder with a self-loading apparatus*, Ceramics International, 35, pp. 3185-3194 (2009)
- [16] S. Giraud, J. Canel, *Young's modulus of some SOFCs materials as a function of temperature*, Journal of the European Ceramic Society, 28, pp. 77-83 (2008)
- [17] A. Atkinson, A. Selcuk, *Residual stress and fracture of laminated ceramic membranes*, Acta Materialia, 47, pp. 867-874 (1999)
- [18] S. P. Timoshenko, *Buckling of thin plates*, en *Theory of Elastic Stability*, pp. 348-439, McGraw-Hill Book Company, Incorporated (1936)
- [19] W. C. Young, R. G. Budynas, *Formulas for elastic stability of plates and shells*, en *Roark's formulas for stress and strain*, pp. 730-738, McGraw-Hill New York (2002)
- [20] J.A. Kilner, J. Druce, T. Ishihara, *Electrolytes*, en *High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century*, pp. 85-132, Academic Press (2016)
- [21] J.-D. Kim, G.-D. Kim, J.-W. Moon, Y.-i. Park, W.-H. Lee, K. Kobayashi, M. Nagai, C.-E. Kim, *Characterization of LSM-YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy*, Solid State Ionics, 143, pp. 379-389 (2001)
- [22] L. Schwartz, L. White, *Modelling of the dip-coating process*, SOLA Optical Study Group Report, pp. 109-123 (1994)
- [23] S. Primdahl, B. F. Sørensen, M. Mogensen, *Effect of Nickel Oxide/Yttria-Stabilized Zirconia Anode Precursor Sintering Temperature on the Properties of Solid Oxide Fuel Cells*, Journal of the American Ceramic Society, 83, pp. 489-494 (2000)
- [24] H. Monzón, M. A. Laguna-Bercero, *The influence of the reducing conditions on the final microstructure and performance of nickel-yttria stabilized zirconia cermets*, Electrochimica Acta, 221, pp. 41-47 (2016)
- [25] A. Larrea, D. Sola, M. A. Laguna-Bercero, J. I. Peña, R. I. Merino, V. Orera, *Self-supporting thin yttria-stabilised zirconia electrolytes for solid oxide fuel cells prepared by laser machining*, Journal of The Electrochemical Society, 158, pp. B1193-B1197 (2011)



## 5. Preparación y caracterización de interfaces corrugadas electrodo-electrolito mediante mecanizado láser

---

Una vez que la impedancia óhmica del electrolito se ha reducido, la principal contribución a las pérdidas eléctricas la constituye la polarización catódica. En este capítulo vamos a describir cómo podemos modificar la estructura de la interfase electrolito-cátodo para reducir estas pérdidas. En primer lugar, realizaremos una prospectiva de las posibles superficies electrolito-cátodo, consistentes en un patrón periódico, que podemos estructurar mediante mecanizado láser. Seguidamente ajustaremos este procedimiento para poder obtener superficies de contacto con perfiles de rugosidad moderada, construiremos celdas simétricas y evaluaremos sus prestaciones electroquímicas. Finalmente prepararemos interfaces con perfiles de rugosidad profundos, ajustaremos el procedimiento de deposición del electrodo para asegurar un buen contacto y fabricaremos de nuevo celdas simétricas.

### 5.1 Motivación y estado del arte

La idea de aumentar la superficie de contacto electrodo-electrolito de las celdas de combustible no es nueva, ya que ha sido abordada previamente por otros grupos utilizando distintas metodologías [1]. Nuestra principal aportación en este campo consiste en la utilización del mecanizado láser para este propósito. La metodología que desarrollamos consiste en, partiendo de láminas electrolíticas de 8YSZ sinterizadas, grabar sobre las mismas un patrón mediante mecanizado láser y depositar por *dip-coating* cátodos de LSM-YSZ para construir las celdas SOFC simétricas que analizaremos.

La resistencia de polarización de los cátodos de LSM-YSZ depende de la capacidad de la celda para llevar a cabo las reacciones de reducción de oxígeno (ORR) en la interfase electrolito-cátodo, así como la posterior incorporación de los iones oxígeno al electrolito [2,3]. Mizusaki demostró que cuando están formados por una fase conductora iónica y otra fase conductora electrónica, la zona de reacción es únicamente la línea unidimensional en la que esta interfase coincide con los poros que contienen el gas reactante (TPB). Del mismo modo, demostraron con cátodos de

$\text{La}_{0.6}\text{Ca}_{0.4}\text{MnO}_3\text{-YSZ}$  (LCM) que la cinética de esta reacción es directamente proporcional a la longitud de esta frontera triple [4]. Si utilizásemos como electrodo un material MIEC, la zona de reacción pasaría a ser toda la superficie bidimensional correspondiente a la frontera de este material con los poros internos [5]. En cualquier caso, como ya se ha explicado anteriormente, las zonas del electrodo con mayor actividad electroquímica son aquellas más próximas al electrolito, y dicha actividad decrece significativamente a partir de una distancia de 10-20  $\mu\text{m}$  [6-9]. Entonces, el aumento de la superficie de contacto electrodo-electrolito permite mejorar la resistencia de polarización de celdas con todo tipo de electrodos, y no solo la de cátodos compuestos.

Mediante la ecuación de Butler-Volmer (1.27), ya explicada en el capítulo 1, podemos deducir que un incremento de la densidad de corriente de intercambio  $j_0$  implica una reducción en las pérdidas de polarización del cátodo  $\eta_{act,c}$ . La densidad de corriente de intercambio depende, entre otros parámetros, de la densidad de TPB. Una forma de aumentarla consiste en impregnar la superficie del electrolito con nanopartículas [10,11]. Sin embargo, normalmente estas nanopartículas no son muy estables, por lo que la mejora obtenida en la resistencia de polarización de la pila suele desaparecer tras unas pocas horas en operación [12]. Otro modo de incrementar la densidad de corriente de intercambio consiste en modificar la interfase, aumentando la superficie efectiva de contacto electrodo-electrolito. Esto se puede expresar mediante la ecuación (5.1), que relaciona la corriente de intercambio de la superficie modificada  $j_0$  respecto del valor  $j_0'$  que tendría si la superficie fuera completamente lisa, siendo  $A$  el área de la superficie lisa y  $A'$  el área efectiva de la superficie corrugada [13].

$$j_0 = j_0' \frac{A}{A'} \quad (5.1)$$

Existen diversos modos de generar rugosidad sobre una superficie, pero no todos ellos son aplicables a los materiales cerámicos que se utilizan en esta tecnología. A continuación mostramos una revisión bibliográfica de los avances que se han logrado hasta el momento en este campo.

En primer lugar mencionamos varios tipos de propuestas en la escala nanométrica que se han utilizado para desarrollar ensamblajes membrana-electrodo con elevados factores de aumento de superficie de contacto. Por ejemplo, Chao *et al.*, [14] fabricaron interfases corrugadas recubriendo una superficie creada mediante litografía de

nanoesferas con una capa nanométrica de YSZ. De este modo, lograron reducir la resistencia de polarización un 30 %. De un modo similar, Motoyama *et al.* [15] crearon una interfase formada por nanotubos, que permite multiplicar la superficie efectiva por un factor 20. En cualquier caso, ambas posibilidades solo han podido aplicarse en pilas de muy pequeño tamaño, denominadas micro-SOFC. Estos dispositivos están fabricados utilizando sistemas microelectromecánicos basados en silicio, aprovechando la tecnología existente para la fabricación de circuitos electrónicos integrados. Presentan elevados valores de densidad de potencia, pero su potencia total es del orden de mW, y no se han conseguido escalar hasta valores comparables a los de las celdas tradicionales. Sus valores de tensión de circuito abierto también son inferiores, y además presentan serios problemas de estabilidad a largo plazo por la degradación de los electrodos [16].

Centrándonos en celdas SOFC de tamaño convencional, también se han encontrado formas de añadir rugosidad en la interfase entre electrolito y electrodo para incrementar la superficie de contacto efectiva. El grupo de investigación de Herbristrit *et al.* [17] lo realizó depositando partículas de YSZ de unas 10  $\mu\text{m}$  de tamaño sobre el electrolito del mismo material mediante screen printing. A partir de estos sustratos fabricaron celdas simétricas con cátodos de LSM, consiguiendo reducir la resistencia de polarización. Por otro lado, Gao *et al.* [18-20] aumentaron la superficie de electrolitos de YSZ añadiendo rugosidad mediante proyección térmica por plasma atmosférico. Con esta técnica consiguieron reducir las pérdidas de polarización de celdas con cátodo de LSM y ánodo de Pt. Xu *et al.* [21-23] fabricaron electrolitos con una superficie microestructurada mediante moldes. Realizaron dos geometrías, una consistente en escalones planos y otra con huecos de forma cónica. Con ellos, fabricaron celdas simétricas de Ni-YSZ/YSZ/LSM-YSZ y observaron que la potencia obtenida aumentó en ambos casos. Comprobaron igualmente que proporcionó mejores resultados la superficie de huecos cónicos, a pesar de su menor incremento de área. Igualmente, Dai *et al.* [24] utilizaron la técnica de proyección para crear distintos perfiles de rugosidad sobre la superficie de electrolitos de YSZ. Consiguieron disminuir la resistencia de polarización de celdas con ánodo de NiO-YSZ y cátodo de  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (LBCO) en un factor proporcional al aumento de superficie.

Konno *et al.* han estudiado teórica y experimentalmente el efecto de corrugar en la mesoescala la interfase entre electrolito y electrodo de celdas SOFC. Hasta el momento la parte teórica ha incluido simulaciones de perfiles bidimensionales, con las que determinaron los gradientes que se producen en la actividad electroquímica, en el

potencial eléctrico y en la concentración de gas debido a la interfase corrugada [25,26]. Para la parte experimental corrugaron la superficie de electrolitos realizando manualmente una serie de surcos, dado que este perfil es compatible con sus simulaciones bidimensionales [27]. Afirman que para minimizar la resistencia de polarización, la microestructuración debe realizarse en una escala de entre 10  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ , mayor que la zona de reacción efectiva de los electrodos que como hemos explicado tiene un espesor de unas 10  $\mu\text{m}$ . Por otro lado, Delloro *et al.* [28] también han realizado modelos teóricos que permiten determinar los efectos de la geometría en las interfases electrolito-electrodo.

Por último, señalar que se está empezando a utilizar exitosamente la impresión de inyección 3D para depositar electrolitos de YSZ. Esta técnica permite microestructurar la interfase con una gran variedad de patrones, pero con menor resolución espacial que el mecanizado láser [29,30].

## 5.2 Estudios iniciales de rugosidad

En el capítulo 3 ya demostramos que el aumento de rugosidad producido por el mecanizado láser, con la configuración de adelgazamiento, ocasionaba una pequeña disminución de la resistencia catódica de polarización. En este apartado vamos a estudiar cómo realizar un mecanizado específico que genere un perfil de rugosidad adecuado para este propósito, teniendo en cuenta las posibilidades del láser utilizado. La idea es generar un patrón sobre la superficie de las membranas de YSZ en la mesoescala, es decir, entre la micra y el milímetro.

Como primera aproximación optamos por estudiar dos nuevas geometrías, una de ellas consistente en un patrón de surcos paralelos y otra en una matriz de puntos que proporciona una estructura de tipo huevera. Para realizarlas mediante láser utilizamos el modo vectorial, partiendo de la configuración de adelgazamiento ( $v = 150$  mm/s y  $a = 10$   $\mu\text{m}$ ), pero variando la distancia entre pulsos y el ancho de línea para modificar el solapamiento entre pulsos. La geometría de surcos se realiza con  $v = 150$  mm/s y  $a = 20$   $\mu\text{m}$ , de modo que los pulsos quedan separados 20  $\mu\text{m}$  en una dirección y 10  $\mu\text{m}$  en la perpendicular. La geometría de puntos se realiza con  $v = 300$  mm/s y  $a = 20$   $\mu\text{m}$ , con estos valores los pulsos quedan distanciados 20  $\mu\text{m}$  en ambas direcciones. Ambos perfiles los ejecutamos aplicando una única repetición láser y con el sustrato en la posición de foco. En la Figura 5.1 podemos observar imágenes de perfilometría confocal de los cuatro tipos de superficie: sin mecanizar, mecanizada con la configuración



estándar de adelgazamiento, con el perfil de líneas separadas 20  $\mu\text{m}$  y con el perfil de puntos separados 20  $\mu\text{m}$ .

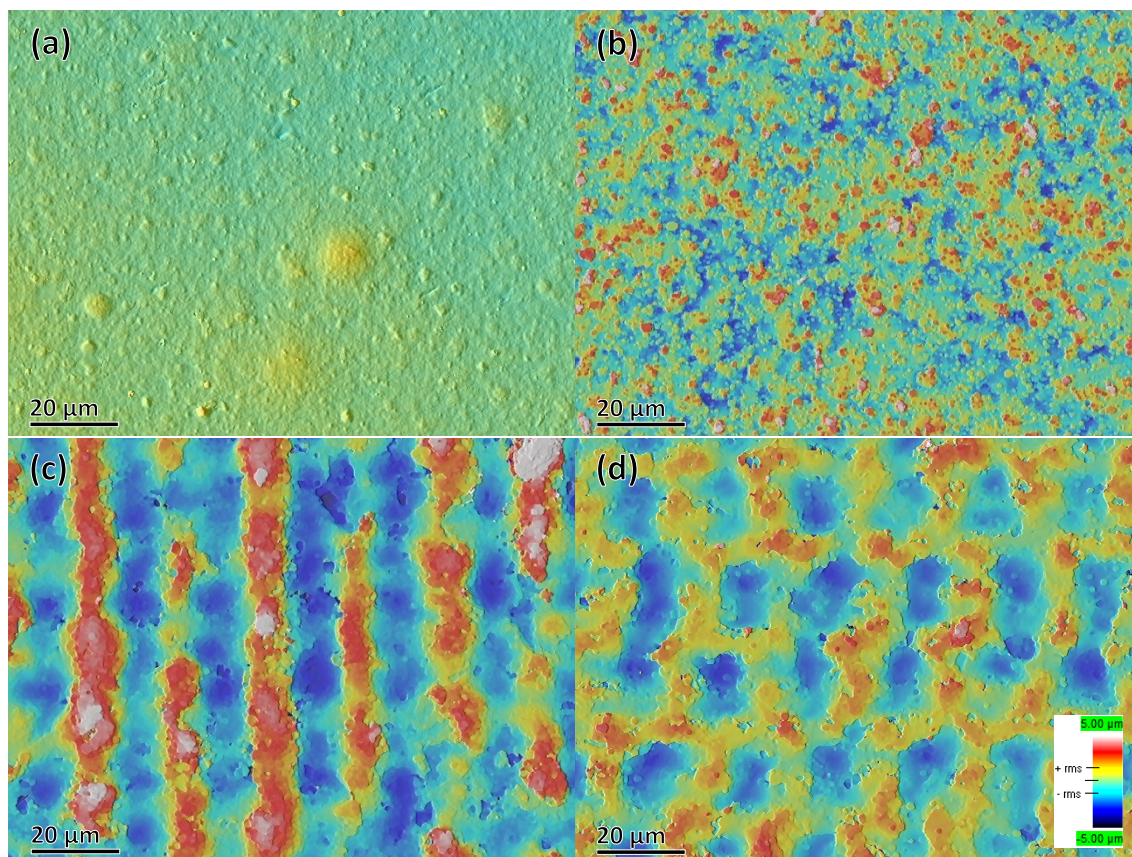


Figura 5.1 Topografías de diversos tipos de superficie, obtenidos mediante perfilometría confocal: (a) sin mecanizar, (b) mecanizado estándar de adelgazamiento, (c) líneas separadas 20  $\mu\text{m}$ , (d) puntos separados 20  $\mu\text{m}$ .

A partir de estos electrolitos, fabricamos celdas simétricas de LSM-YSZ/YSZ/LSM-YSZ siguiendo el procedimiento ya explicado en el capítulo 3. Posteriormente las caracterizamos mediante medidas de espectroscopia de impedancia electroquímicas, siguiendo la metodología descrita en este mismo capítulo. Los resultados, que aparecen en la Tabla 5.1, nos permitieron comprobar que los mejores rendimientos electroquímicos se obtienen con el perfil de puntos 20  $\mu\text{m}$  y el de líneas 20  $\mu\text{m}$ , sin existir mucha diferencia entre ellos. En la Figura 5.2 podemos ver los diagramas de Nyquist para estos 4 tipos de superficie, a la temperatura de 700  $^{\circ}\text{C}$ .

Tabla 5.1 Resistencia de polarización ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) de las celdas simétricas, con distintos tipos de mecanizado superficial.

Temperatura (°C)	Sin mecanizar	Mecanizado de adelgazamiento	Líneas 20 $\mu\text{m}$	Puntos 20 $\mu\text{m}$
650	4.03	3.85	3.81	3.68
700	1.94	1.80	1.69	1.65
750	0.98	0.92	0.81	0.79
800	0.53	0.50	0.41	0.41
850	0.29	0.28	0.20	0.21
Diferencia promedio (%)		-5	-18	-19

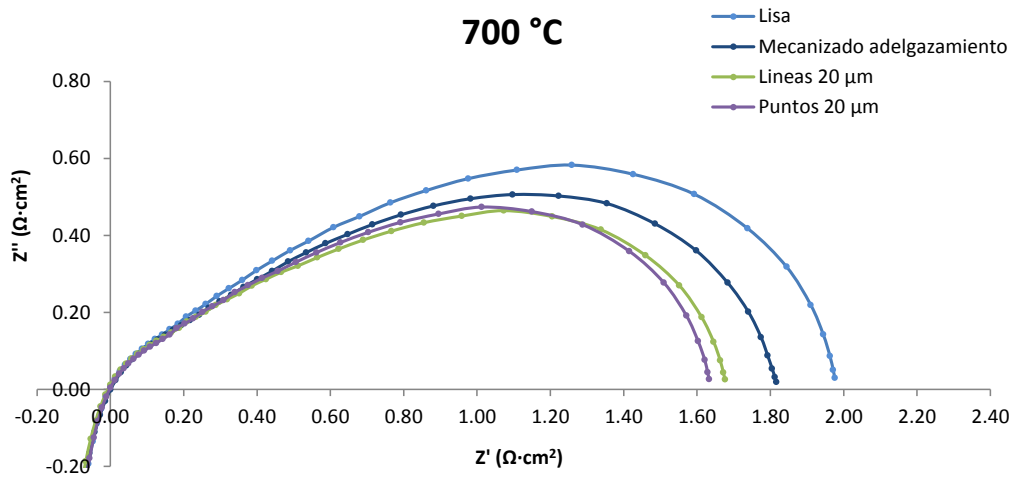


Figura 5.2 Diagramas de Nyquist de las celdas simétricas con distintos tipos de mecanizado superficial, a una temperatura de operación de 700 °C.

A la vista de estos resultados, decidimos que la mejor opción es corrugar los electrolitos con una geometría consistente en puntos. Además de presentar valores de resistencia de polarización ligeramente inferiores, se trata de una distribución más regular e isotrópica que las líneas, en las que se originan planos débiles más propensos a la fractura. Entonces, habiendo decidido utilizar esta geometría, estudiamos la configuración del láser más adecuada para llevar a cabo este tipo de mecanizado cuyo objetivo es generar rugosidad superficial.

### 5.3 Selección de parámetros para el mecanizado láser

Para el anterior estudio mecanizamos las celdas con una configuración basada en la de adelgazamiento, modificando los parámetros que afectan a la separación entre pulsos (la velocidad  $v$  y el ancho de línea  $a$ ). Sin embargo, una vez que decidimos

centrarnos en esta tarea, estudiamos de nuevo los parámetros de procesado con los que conseguir los mejores resultados posibles.

La frecuencia y la corriente de bombeo no nos planteamos modificarlas, por lo que mantuvimos los valores utilizados para el adelgazamiento de las membranas:  $f = 15$  kHz y  $B = 7$  A. Esto se debe a que estos valores proporcionan el menor ancho de pulso (5 ns), minimizando los efectos térmicos sobre el material. En cuanto a la supresión de pulso inicial y final, desactivamos ambas opciones, ya que en este caso no aportan ningún beneficio. Respecto a la distancia de trabajo, para esta tarea consideramos conveniente mecanizar en la posición de foco. Ahora el objetivo ya no es rebajar el espesor de un modo eficiente obteniendo una superficie plana y uniforme, sino todo lo contrario, generar una microestructura fina y con elevados valores de rugosidad superficial. Entonces, cuanto menor sea el tamaño del haz mayor será el nivel de detalle que seremos capaces de imprimir sobre el sustrato. En cuanto al tipo de mecanizado, para realizar la microestructuración controlada de la superficie necesitamos de un modo que permita distribuir los pulsos láser de acuerdo a nuestros intereses. Además, debe garantizar que en sucesivas repeticiones los pulsos van a realizarse exactamente en el mismo lugar. Por esto, entre las posibilidades que nos ofrece el *software VisualLaserMaker*, escogimos el mecanizado de *bitmap*. Este modo permite importar ficheros de imagen en formato *bmp*, los cuales deben crearse con otro programa informático, e imprimirlos en una zona cuyo tamaño se selecciona independientemente. Para ejecutarlos, el *software* aplica un pulso láser por cada uno de los píxeles negros de la imagen, dejando sin mecanizar los píxeles blancos.

Con este modo, la opción más sencilla para distribuir pulsos en geometría cuadrada consiste en utilizar imágenes completamente negras. De este modo, la distancia entre pulsos en cada eje es directamente la dimensión de la imagen dividido por su resolución. Por ejemplo, para mecanizar un área de 1 mm x 1 mm con pulsos separados 100  $\mu$ m en ambos ejes, podría utilizarse un objeto *bitmap* de estas dimensiones con una imagen completamente negra de 10 x 10 píxeles. Hay que destacar que no existe ninguna relación entre el tamaño que corresponde a cada uno de los píxeles de la imagen con el tamaño del haz láser ni con la huella que genera cada pulso sobre el sustrato, que depende de las propiedades ópticas del láser y de las propiedades del material. Esto significa que podríamos conseguir el mismo resultado utilizando una imagen del doble de resolución en la que los píxeles negros estén separados por un píxel blanco, como se muestra en la Figura 5.3.

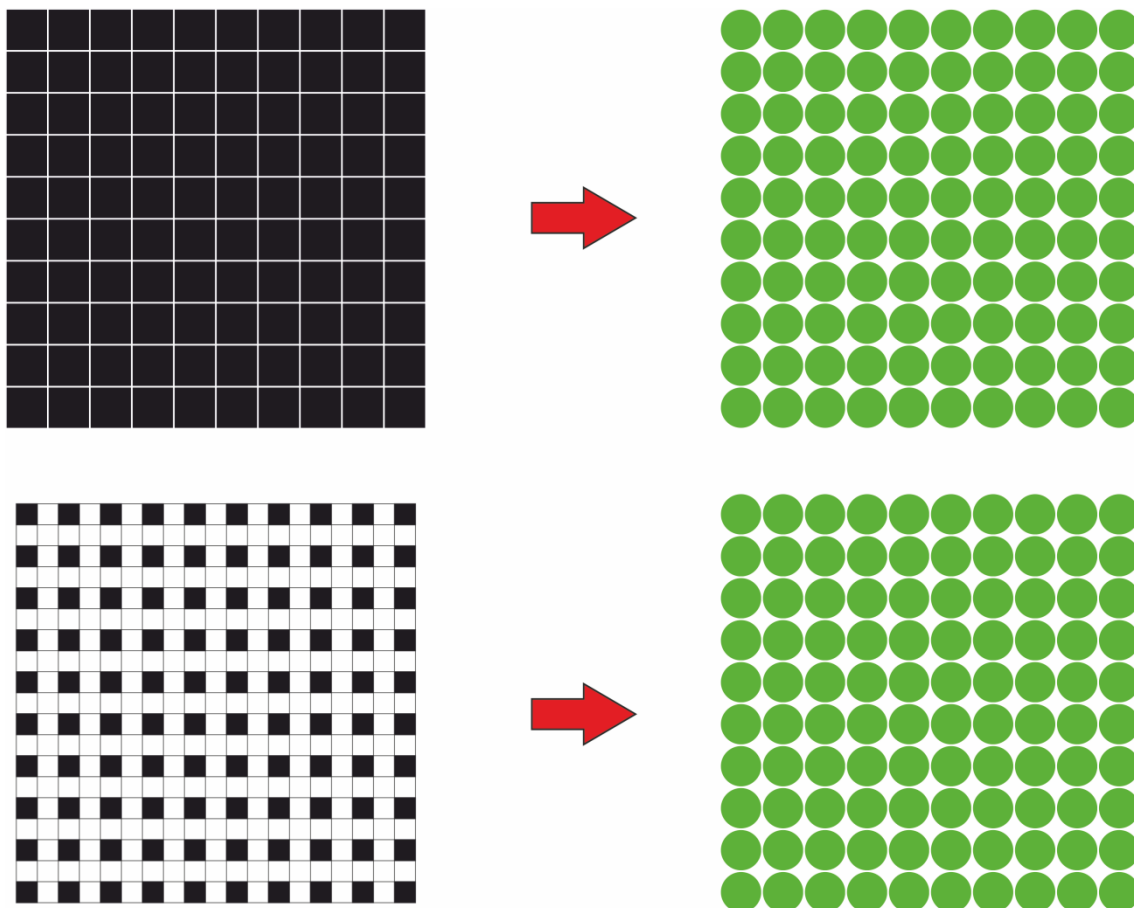


Figura 5.3 Ejemplo de dos imágenes diferentes con las que se obtiene una distribución de pulsos similar, en red cuadrada.

Para distribuir pulsos en geometría hexagonal mediante elementos *bitmap*, existen varias posibilidades. Una de ellas consiste en utilizar imágenes de muy alta resolución, en la que solo sean negros determinados píxeles en las posiciones adecuadas. Sin embargo, esto requiere de ficheros de gran tamaño, lo que afecta al rendimiento del software del láser. Otra opción, que finalmente ha sido la utilizada, consiste en utilizar imágenes de tipo damero (un punto blanco y uno negro alternos). Estas imágenes, con su relación de aspecto original producen una distribución de pulsos en red cuadrada girada  $45^\circ$ , tal y como se muestra en la Figura 5.4 (arriba). Sin embargo, si estas imágenes se comprimen en un eje un factor de  $\sqrt{3}$ , es posible obtener una distribución en red hexagonal, como podemos ver en la Figura 5.4 (abajo).

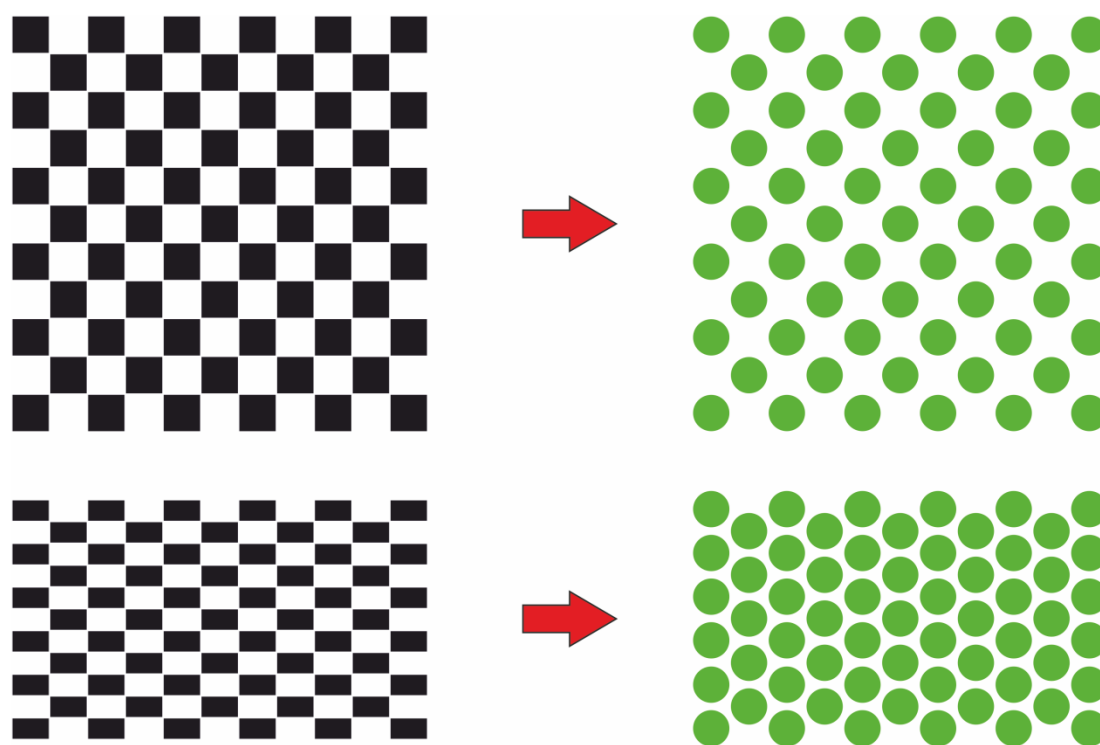


Figura 5.4 Mecanizado de imagen de tipo damero, con la relación de aspecto original (arriba) y comprimida en un eje para obtener una distribución en red hexagonal (abajo).

#### 5.4 Preparación de perfiles de rugosidad moderada

Como ya hemos explicado, escogimos un perfil de tipo puntos para corrugar la superficie de los electrolitos. En primer lugar optamos por realizar un perfil de rugosidad moderada, que nos permitiese fabricar celdas SOFC sin modificar en gran medida los procedimientos ya establecidos para la deposición de los electrodos.

El primer paso fue determinar los parámetros geométricos de este perfil corrugado, así como la forma de producirlo mediante mecanizado láser. Los parámetros geométricos más relevantes son la separación y la profundidad pico-valle de los pozos que deja cada pulso sobre el sustrato. Para realizar un perfil de rugosidad moderada, buscamos una separación lo suficientemente grande, evitando que se produzca solapamiento, así como una profundidad pico-valle no muy elevada, inferior a esta separación entre los pulsos. Determinamos experimentalmente que cada pulso láser, con el sustrato en foco, da lugar a un pozo con forma aproximadamente cónica de en torno a 25  $\mu\text{m}$  de diámetro y 2  $\mu\text{m}$  de profundidad.

Con estas premisas, finalmente optamos por pulsos distribuidos en red cuadrada con un parámetro de red de 28  $\mu\text{m}$ . Realizamos este perfil a partir de un archivo de imagen en mapa de bits, con la configuración de damero mostrada en la Figura 5.4.

Con esta configuración, el ritmo de mecanizado es de  $2.8 \text{ mm}^2/\text{s}$  por cada repetición. Realizamos tres repeticiones, con las que se consigue una profundidad pico-valle de unas  $7 \text{ }\mu\text{m}$ , tal y como podemos ver en la Figura 5.5. En la Figura 5.6 podemos apreciar con más detalle esta superficie, incluyendo las microgrietas debidas al fundido y resolidificación del material. Puede observarse una ligera cresta alrededor de cada uno de los pozos, originada por la expulsión de material fundido que tiene lugar durante el procesado láser.

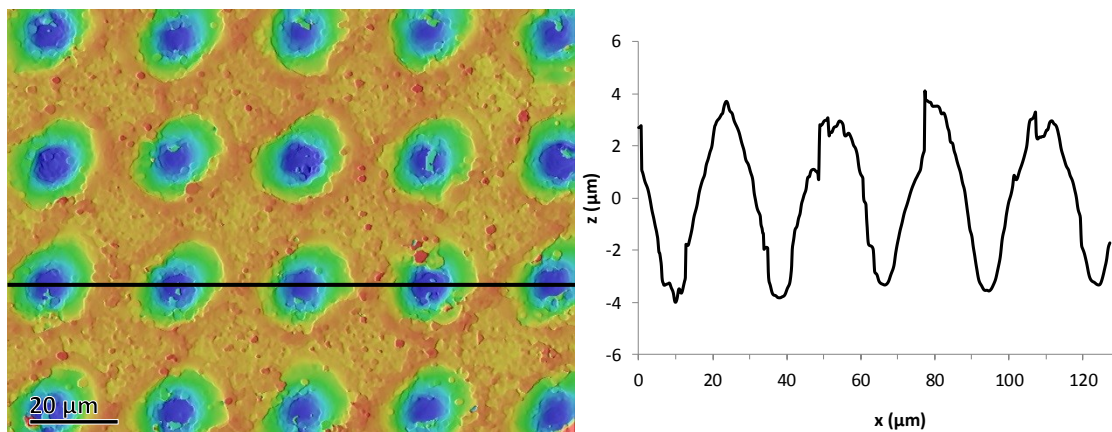


Figura 5.5 Topografía y perfil de superficie de membrana de YSZ mecanizada con el perfil de rugosidad moderada, obtenidos mediante perfilometría confocal.

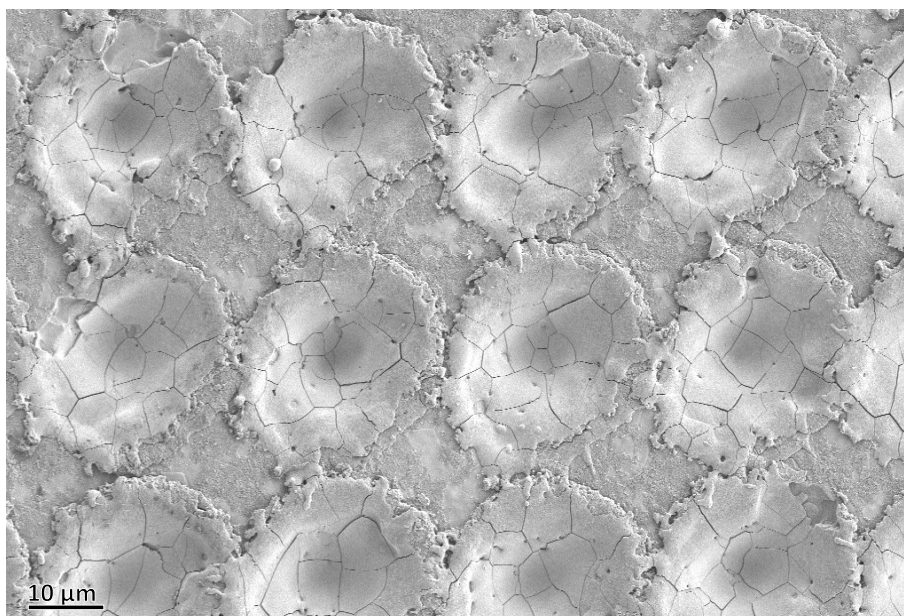


Figura 5.6 Imagen de vista superficial de membrana de YSZ mecanizada con el perfil de rugosidad moderada, obtenida mediante microscopía electrónica de barrido.

### 5.4.1 Estimación del aumento de superficie

Para determinar el aumento de superficie que se obtiene con este perfil de rugosidad, diseñamos un algoritmo en MATLAB que permite estimarlo a partir de los archivos de perfilometría óptica de la superficie. Estas topografías consisten en un registro de las coordenadas  $(x,y,z)$  de la superficie. Sin embargo, como los puntos  $(x,y)$  se encuentran equiespaciados con una distancia que depende del objetivo utilizado, los archivos almacenan únicamente una matriz bidimensional con los valores de  $z$ . El algoritmo implementado para calcular el área de la superficie genera dos triángulos por cada grupo de 4 puntos, del modo que se muestra en la Figura 5.7. Conociendo la altura  $z$  de cada uno de estos puntos, así como las distancias en los ejes  $d_x$  y  $d_y$ , podemos obtener la distancia de los lados  $a$ ,  $b$  y  $c$  de estos triángulos, y a partir de las mismas su área  $A$  mediante la fórmula de Herón:

$$A = \sqrt{s(s-a)(s-b)(s-c)} \quad (5.2)$$

$$s = \frac{a+b+c}{2} \quad (5.3)$$

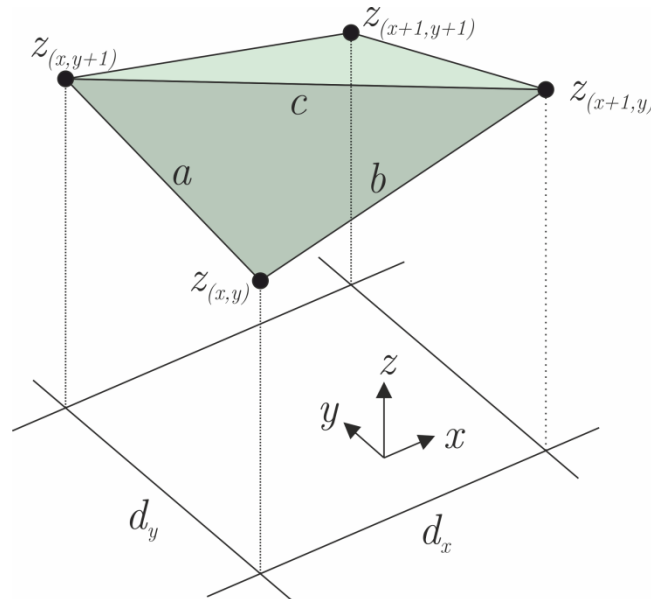


Figura 5.7 Representación de triángulo de lados  $a,b,c$  formado por 3 puntos a diferentes alturas.

Desafortunadamente la perfilometría confocal de materiales transparentes como la YSZ presenta un ruido excesivo, al nivel del límite de difracción de la luz ( $0.2-0.3 \mu\text{m}$ ). Este ruido provoca una enorme contribución a la estimación del área efectiva por parte del algoritmo de triangulación, como podemos ver en la Figura 5.8.

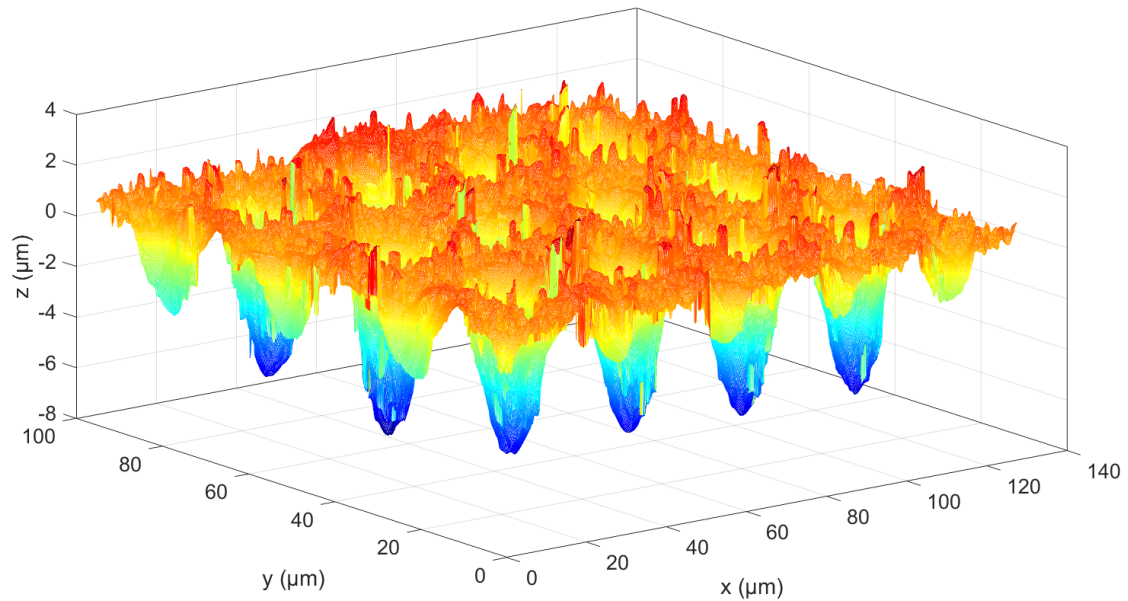


Figura 5.8 Representación de topografía superficial, obtenida mediante perfilometría confocal.

Este problema puede mitigarse aplicado un filtrado a estas superficies, de modo que se minimice el ruido sin alterar el perfil corrugado en la mesoescala. Estudiamos diversas técnicas de filtrado, decantándonos finalmente por las de tipo gaussiano [31]. Un filtro gaussiano digital suaviza una imagen promediando el valor de cada píxel con el de sus píxeles adyacentes. El peso de cada uno de ellos viene dado por una distribución gaussiana, con un determinado valor de desviación típica  $\sigma$ . Por consiguiente, el tamaño de la máscara (*kernel*) está vinculado a este valor de desviación típica, debiendo ser lo suficientemente grande para que aparezcan todos los elementos con un peso relevante. La matriz (5.4) corresponde a la máscara de un filtro gaussiano bidimensional para un valor de  $\sigma = 2$ . En este caso el tamaño de la matriz es  $5 \times 5$ , ya que se descartan los valores con un peso relativo inferior a 0.024.

$$\begin{bmatrix} 0.024 & 0.034 & 0.038 & 0.034 & 0.024 \\ 0.034 & 0.049 & 0.055 & 0.049 & 0.038 \\ 0.038 & 0.055 & 0.063 & 0.055 & 0.038 \\ 0.034 & 0.049 & 0.055 & 0.049 & 0.034 \\ 0.024 & 0.034 & 0.038 & 0.034 & 0.024 \end{bmatrix} \quad (5.4)$$

En la Figura 5.9 podemos ver los efectos de aplicar un filtrado gaussiano con diferentes valores de desviación típica a la topografía de perfilometría confocal mostrada en la Figura 5.8. Finalmente elegimos un valor de  $\sigma = 2$ , porque filtra las componentes de ruido con un tamaño inferior al tamaño de grano de los componentes del electrodo, YSZ y LSM, del orden de  $1 \mu\text{m}$ . Para el objetivo x100, el paso entre dos



píxeles consecutivos es de  $0.166 \mu\text{m}$ , entonces la anterior matriz  $5 \times 5$  corresponde a un área de  $0.83 \mu\text{m} \times 0.83 \mu\text{m}$ . Tras aplicar este filtrado, estimamos que el aumento de área que proporciona el corrugado está en torno a un factor 1.2, es decir, un 20 %.

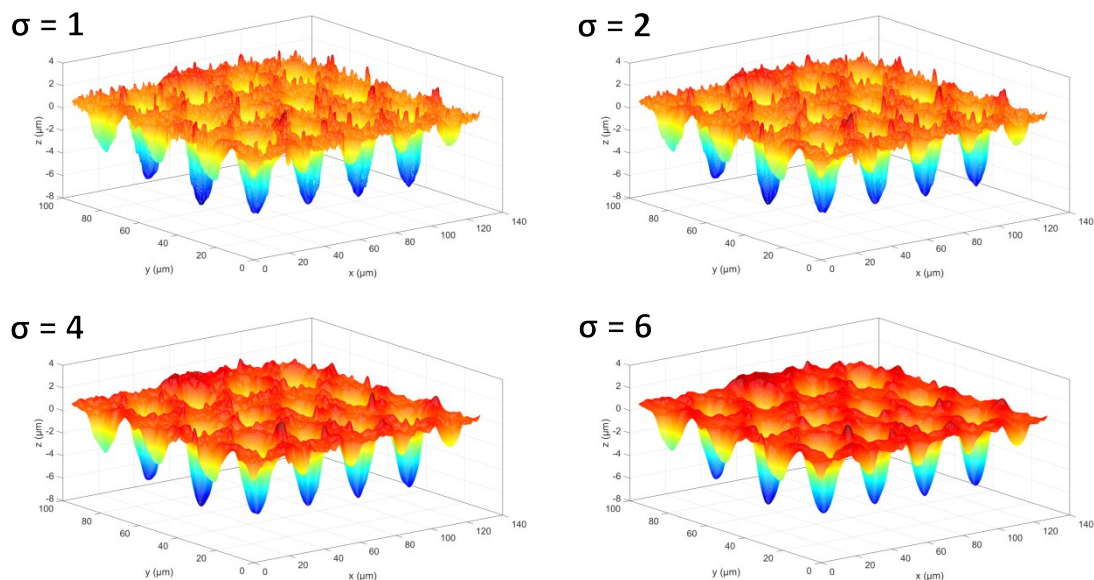


Figura 5.9 Representación de la topografía superficial obtenida mediante perfilometría confocal, tras la aplicación de filtrado gaussiano con valores de desviación típica  $\sigma = 1$ ,  $\sigma = 2$ ,  $\sigma = 4$  y  $\sigma = 6$ .

#### 5.4.2 Deposición de cátodos

Para comprobar cómo funciona esta geometría de corrugado, fabricamos una serie de celdas simétricas de LSM-YSZ/YSZ/LSM-YSZ con el objetivo de caracterizarlas electroquímicamente. Para ello partimos de electrolitos circulares de 15 mm de diámetro corrugados, sobre los que depositamos el material del cátodo a ambos lados. Realizamos el recubrimiento y la sinterización de los electrodos siguiendo el procedimiento explicado en el capítulo 3. Sin embargo, las imágenes de la interfase entre electrolito y electrodo revelaron problemas de pérdida de contacto en el fondo de los pozos. Este efecto no se observa en las muestras en verde, que presentan un mojado adecuado como puede verse en la Figura 5.10.

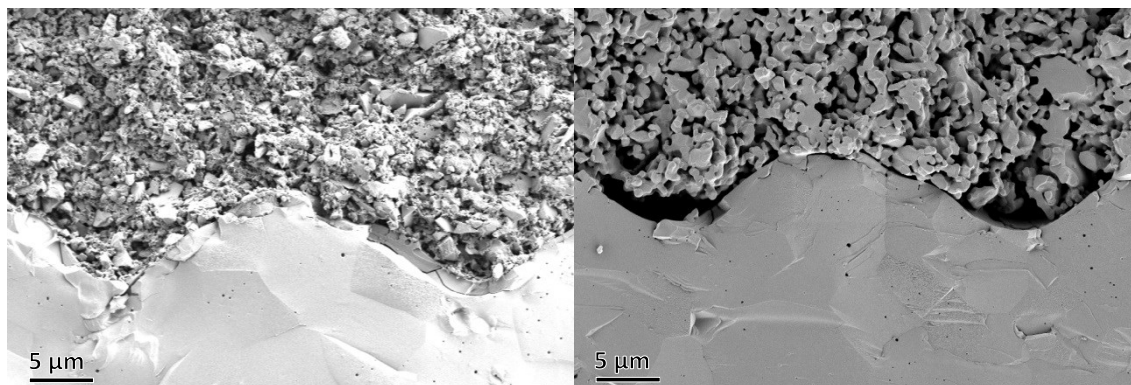


Figura 5.10 Imágenes SEM de la sección transversal de electrolitos corrugados con cátodo depositado, antes (izda.) y después (dcha.) de la sinterización.

En la sinterización de electrodos sobre superficies planas, la densificación en el plano perpendicular  $z$  provoca la reducción del espesor del electrodo, mientras que en las otras dos direcciones  $(x,y)$  lo que se producen son tensiones biaxiales compresivas sobre la membrana, por efecto de la densificación. En cualquier caso, a pesar de estos procesos, se mantiene un buen contacto electrodo-electrolito. Sin embargo, en superficies corrugadas la contracción puede provocar una combinación de fuerzas verticales y laterales, como se muestra en la Figura 5.11, que provocan la pérdida de adherencia en el fondo de los pozos.

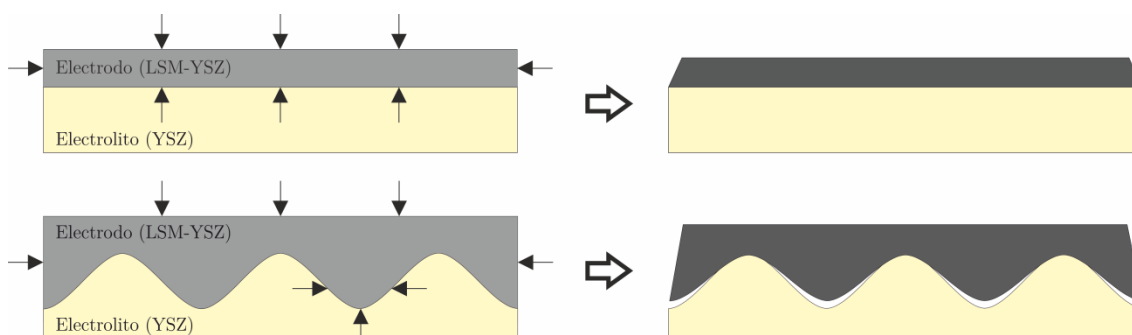


Figura 5.11 Representación de la contracción producida durante la sinterización.

Para evitar estos problemas probamos, en primer lugar, a sinterizar con temperaturas menores y rampas de calentamiento más lentas, pero no obtuvimos resultados positivos. Por esto, decidimos ensayar el uso de sinterización asistida por presión. Esta técnica se ha usado ampliamente en materiales cerámicos, sobre todo para reducir la temperatura de densificación y el tamaño de grano final [32]. En nuestro caso, la idea es utilizar presiones moderadas que únicamente eviten la delaminación sin afectar a la microestructura ni la porosidad de los electrodos [33,34]. Entonces, en primer lugar, probamos con presiones de 2.45 kPa ( $25 \text{ g/cm}^2$ ) y de 4.9 kPa ( $50 \text{ g/cm}^2$ ). Aplicamos la carga colocando una barquilla de alúmina sobre la celda durante la sinterización, con el peso adecuado para que ejerza la presión deseada [35].

Como se ha explicado en el capítulo 3, al depositar los cátodos mediante *dip coating* realizamos un total de tres inmersiones para conseguir el espesor deseado. Anteriormente efectuábamos todas las inmersiones seguidas, esperando unos cinco minutos tras cada extracción para que se evaporase totalmente el orgánico de la pasta depositada, y luego sinterizábamos el cátodo completo. Sin embargo, el uso de la sinterización asistida por presión nos ha hecho cambiar esta metodología. Ahora realizamos en primer lugar una inmersión en la que depositamos la primera capa del cátodo funcional (LSM-YSZ 50-50 vol.%), que está en contacto con la interfase corrugada. Luego la sinterizamos colocando una barquilla de alúmina, con el peso adecuado. Sinterizamos individualmente la primera capa del cátodo ya que probablemente la aplicación de presión será más efectiva cuanto menor sea el espesor del electrodo. Luego realizamos las dos inmersiones restantes, en las que depositamos la segunda capa del cátodo funcional y la capa de colección de corriente (LSM-YSZ 80-20 vol.%). Tras ello volvemos a sinterizar, ya de modo convencional sin aplicar ningún tipo de carga, dado que la superficie exterior de la capa inicial es lo suficientemente lisa y no hay problemas de adherencia. El ciclo de sinterización es en ambos casos el correspondiente al cátodo, de 2 horas a 1150 °C con una rampa de 2 °C/min.

En la Figura 5.12 mostramos micrografías comparativas de la interfase electrodo-electrolito de distintas muestras: sin mecanizar sinterizada sin presión, sin mecanizar sinterizada con presión de 4.9 kPa, corrugada sinterizada sin presión, corrugada sinterizada con presión de 2.45 kPa y corrugada sinterizada con presión de 4.9 kPa. Observamos que gracias a la aplicación de presión, el contacto mejora apreciablemente para las muestras mecanizadas. Además, realizamos análisis de imagen para determinar la porosidad de los electrodos. Para ello, utilizamos imágenes de SEM capturadas mediante el detector de electrones retrodispersados, como las mostradas en la Figura 5.13, obtenidas en celdas embutidas en resina epoxi con la sección transversal pulida. El valor de porosidad lo determinamos con el programa *ImageJ*, aprovechando el contraste entre el área de poro (completamente negra) y el área de material cerámico (con mayor brillo). Los resultados confirman que las celdas sinterizadas con y sin presión presentan el mismo valor de porosidad:  $41 \pm 1$  %. Asimismo, caracterizamos la distribución de fases mediante EDS en SEM, utilizando estas mismas muestras embutidas en resina. Los mapas elementales obtenidos, como los mostrados en la Figura 5.14, confirman que la distribución de fases en estos cátodos bi-componentes tampoco se modifica apreciablemente, gracias a las bajas cargas aplicadas.

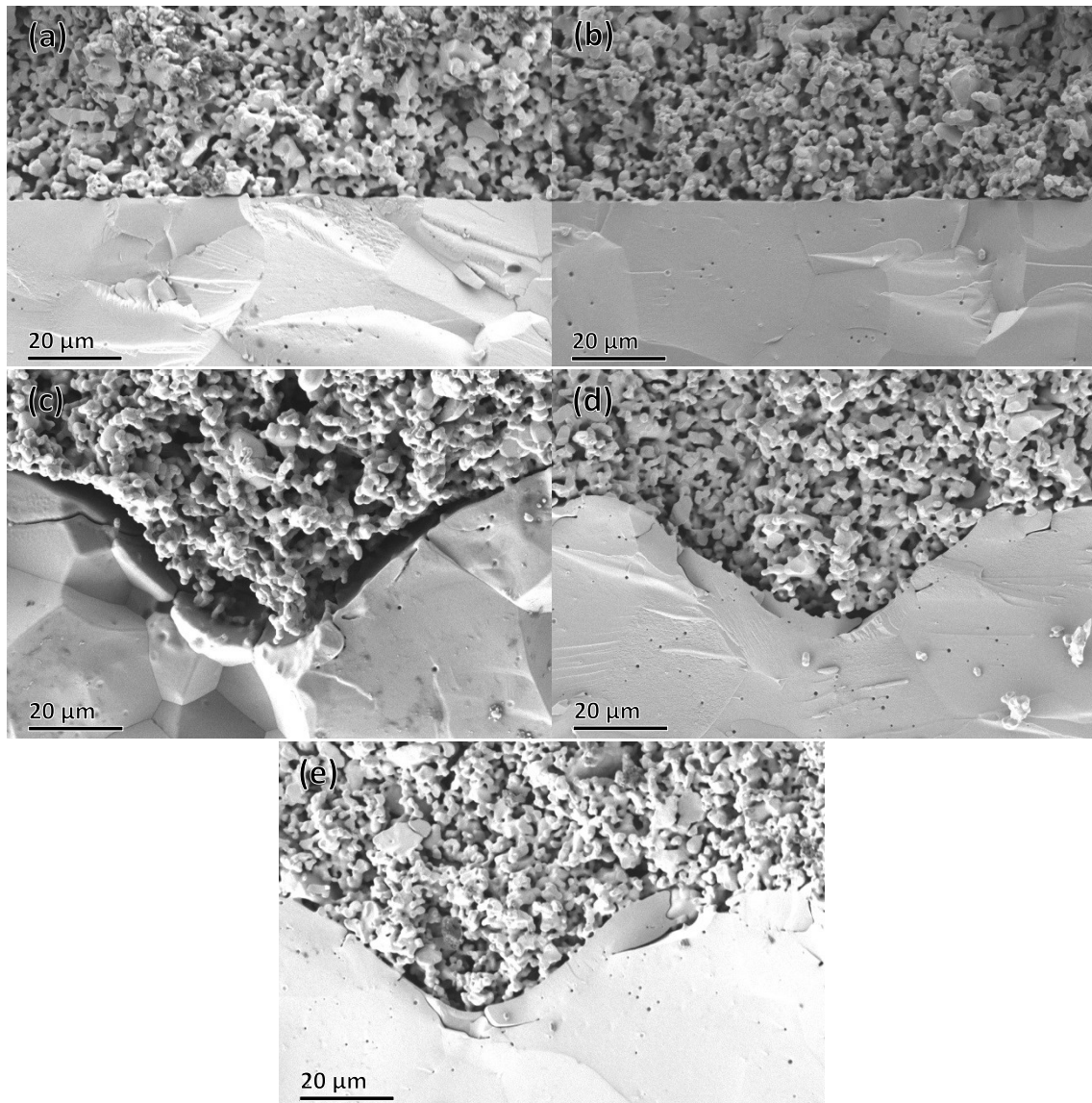


Figura 5.12 Imágenes SEM de interfase electrolito-cátodo de celdas SOFC: (a) lisa, sinterizada sin presión, (b) lisa, sinterizada con 4.9 kPa, (c) corrugada sinterizada sin presión, (d) corrugada sinterizada con 2.45 kPa, (e) corrugada sinterizada con 4.9 kPa.

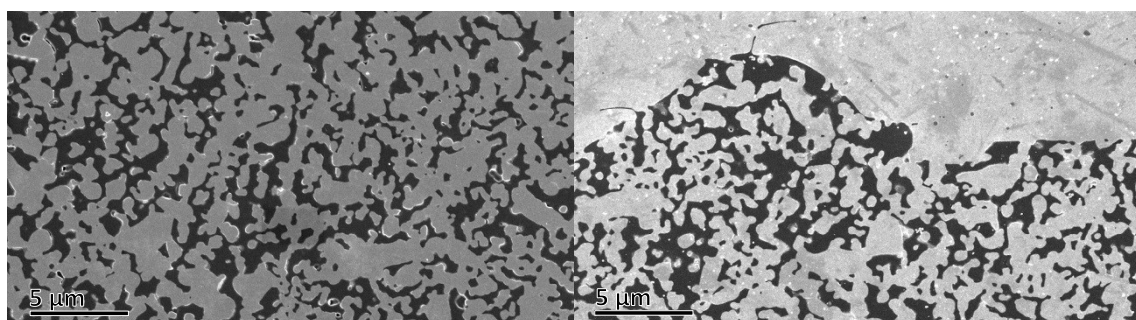


Figura 5.13 Imágenes SEM en las que se observa la distribución de poros de una celda lisa sinterizada sin presión (izda.) y de una muestra corrugada sinterizada con presión (dcha.).

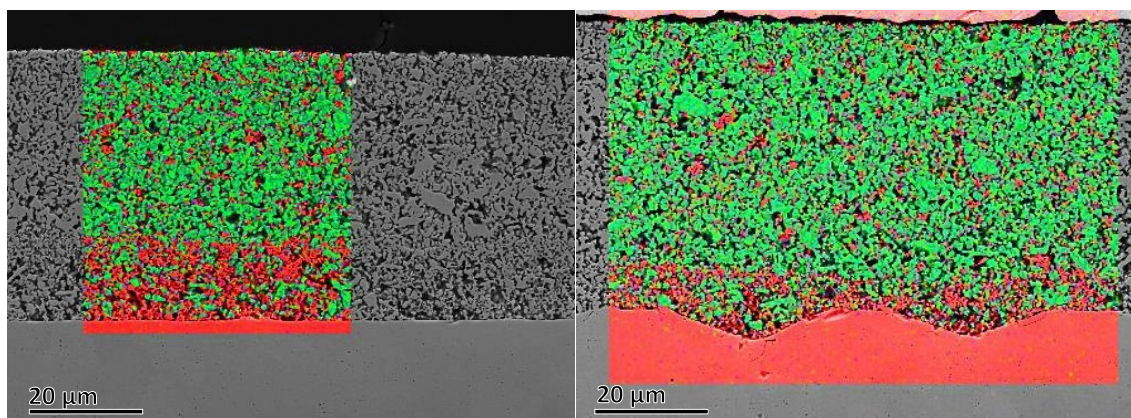


Figura 5.14 Mapas elementales obtenidos en SEM en los que se observa la microestructura de una celda lisa sinterizada sin presión (izda.) y de una muestra corrugada sinterizada con presión (dcha.).

### 5.4.3 Caracterización electroquímica

Utilizamos la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) para caracterizar la serie de celdas simétricas, y de este modo poder discriminar el efecto combinado del mecanizado de la superficie y de la presión durante la sinterización. Esta técnica permite determinar la resistencia de polarización de cada celda, e identificar los procesos que contribuyen a la misma. En la Tabla 5.2 podemos ver los valores de resistencia de polarización que obtuvimos para cada una de estas cinco celdas, en un rango de temperaturas comprendido entre 700-900 °C. Del mismo modo, en la Figura 5.15 podemos observar los diagramas de Nyquist de las tres celdas que consideramos más representativas.

Tabla 5.2 Resistencia de polarización ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) de celdas simétricas, en función del mecanizado superficial y la presión de sinterización, para diferentes temperaturas de operación.

Temperatura (°C)	Lisa (0 kPa)	Lisa (4.9 kPa)	Corrugada (0 kPa)	Corrugada (2.45 kPa)	Corrugada (4.9 kPa)
700	2.47	2.61	5.05	2.09	1.70
750	1.17	1.27	2.92	1.00	0.91
800	0.54	0.55	1.87	0.43	0.41
850	0.28	0.25	1.31	0.19	0.18
900	0.14	0.13	1.03	0.10	0.10
Diferencia promedio (%)		-0.4	+301	-22	-28

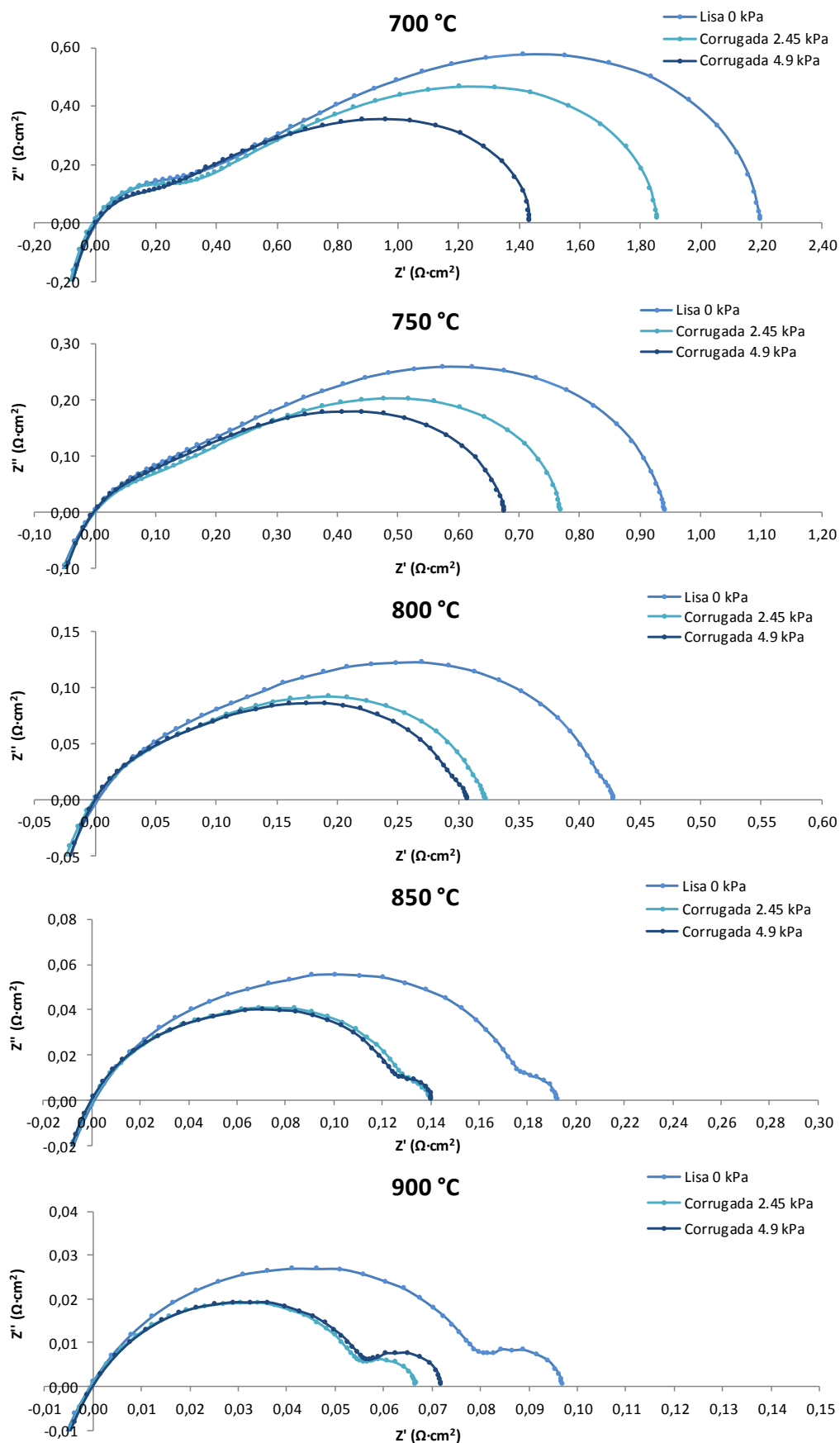


Figura 5.15 Diagramas de Nyquist de las celdas simétricas, en función del mecanizado superficial y la presión de sinterización, para diferentes temperaturas de operación.

Observando estos resultados, en primer lugar podemos destacar que la resistencia de polarización de las dos celdas con el electrolito corrugado sinterizadas con presión es inferior a la de la celda con el electrolito liso, en todo el rango de temperaturas. Del mismo modo, podemos observar una tendencia decreciente de la resistencia de polarización en las celdas corrugadas con la presión aplicada en la sinterización. Esto es debido a que esta presión realmente ayuda a conseguir una buena unión entre electrolito y electrodo, sin modificar la microestructura y por lo tanto sin efectos secundarios negativos. Sin embargo, sobre las celdas sin corrugar la aplicación de presión no afecta a los resultados electroquímicos. Esto ocurre porque la adhesión de los electrodos sobre los electrolitos lisos, antes y después de la sinterización, es lo suficientemente buena sin ninguna ayuda adicional.

Esta disminución de la resistencia de polarización puede interpretarse en función de la aproximación de la ecuación de Butler-Volmer para bajas corrientes (ecuación (1.28)). Como hemos comentado anteriormente, el parámetro  $j_0$  es directamente proporcional al área de contacto entre electrolito y electrodo según la expresión (5.1). Entonces, una disminución de la resistencia de polarización del 28 % debería provenir de un incremento de área de la misma magnitud. Previamente habíamos estimado que con la geometría utilizada este incremento es de aproximadamente un 20 %. Por lo tanto, parece que la disminución obtenida en la resistencia de polarización es algo superior a la que se podría esperar. En cualquier caso, para entender completamente la fenomenología que tiene lugar, son necesarios análisis y simulaciones con mayor profundidad.

Para comprender los fenómenos físicos que determinan el comportamiento electroquímico de las celdas, procedimos al análisis de las curvas de EIS. Dicho análisis no es sencillo dado que todavía no existe un pleno conocimiento acerca de la cinética y los mecanismos de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) que tiene lugar. Además no siempre es posible identificar individualmente todos los procesos, ya que pueden solaparse si sus frecuencias características son muy próximas. Para este caso particular, celdas simétricas de LSM-YSZ/YSZ/LSM-YSZ, los mecanismos de esta reacción son muy dependientes de la microestructura del electrodo y de la interfase electrolito-electrodo.

En nuestro caso, el análisis de los diagramas puso de manifiesto la existencia de hasta 4 procesos diferentes, por lo que utilizamos para su modelado el circuito equivalente que ya hemos mostrado en la Figura 2.23. Está formado por una resistencia

en serie  $R_{ohm}$  que representa las pérdidas óhmicas, una inductancia  $L_s$  en serie que representa el cableado del equipo de medida, tres elementos R||CPE, asociados a los distintos procesos electroquímicos y un elemento FLW utilizado para modelar la difusión en fase gas. La identificación de los procesos se realizó en base a su frecuencia característica y su capacitancia.

En la Tabla 5.3, la Tabla 5.4, la Tabla 5.5 y la Tabla 5.6 se muestran los valores ajustados de los componentes  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$  y  $R_4$ , respectivamente, para la celda lisa sinterizada sin presión y para las dos celdas corrugadas sinterizadas con presión, en función de la temperatura.

Tabla 5.3 Valores de resistencia ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) de la componente  $R_1$ .

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Lisa (0 kPa)	Corrugada (2.45 kPa)	Corrugada (4.9 kPa)
700	$0.59 \pm 0.02$	$0.54 \pm 0.02$	$0.50 \pm 0.03$
750	$0.35 \pm 0.02$	$0.34 \pm 0.02$	$0.32 \pm 0.03$
800	$0.11 \pm 0.02$	$0.12 \pm 0.01$	$0.09 \pm 0.01$
850	-	-	-
900	-	-	-

Tabla 5.4 Valores de resistencia ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) de la componente  $R_2$ .

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Lisa (0 kPa)	Corrugada (2.45 kPa)	Corrugada (4.9 kPa)
700	$0.88 \pm 0.10$	$0.80 \pm 0.10$	$0.64 \pm 0.06$
750	$0.34 \pm 0.04$	$0.32 \pm 0.02$	$0.28 \pm 0.03$
800	$0.27 \pm 0.02$	$0.16 \pm 0.01$	$0.21 \pm 0.01$
850	$0.14 \pm 0.01$	$0.10 \pm 0.01$	$0.09 \pm 0.01$
900	$0.08 \pm 0.01$	$0.06 \pm 0.01$	$0.05 \pm 0.01$



Tabla 5.5 Valores de resistencia ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) de la componente  $R_3$ .

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Lisa (0 kPa)	Corrugada (2.45 kPa)	Corrugada (4.9 kPa)
700	$1.00 \pm 0.06$	$0.75 \pm 0.06$	$0.56 \pm 0.05$
750	$0.43 \pm 0.04$	$0.33 \pm 0.04$	$0.31 \pm 0.03$
800	$0.16 \pm 0.01$	$0.15 \pm 0.01$	$0.11 \pm 0.01$
850	$0.140 \pm 0.002$	$0.080 \pm 0.002$	$0.09 \pm 0.01$
900	$0.040 \pm 0.003$	$0.030 \pm 0.005$	$0.04 \pm 0.01$

Tabla 5.6 Valores de resistencia ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) de la componente  $R_4$ .

Temperatura ( $^{\circ}\text{C}$ )	Lisa (0 kPa)	Corrugada (2.45 kPa)	Corrugada (4.9 kPa)
700	-	-	-
750	-	-	-
800	-	-	-
850	$0.009 \pm 0.001$	$0.005 \pm 0.001$	$0.010 \pm 0.001$
900	$0.014 \pm 0.001$	$0.009 \pm 0.001$	$0.013 \pm 0.001$

La atribución de las 4 componentes la llevamos a cabo de acuerdo con la bibliografía consultada [36-51]. Para este caso particular, celdas simétricas con electrolito de YSZ y electrodos de LSM-YSZ, Jørgensen *et al.* [36] encontraron al menos 5 procesos, que ordenados por su frecuencia característica de mayor a menor son: transporte a través de las interfases LSM/YSZ, transporte a través de la YSZ del composite, difusión superficial, difusión en fase gas y activación en los TPB. Por otro lado, Kim *et al.* [37] propusieron que la reacción de reducción está limitada por la transferencia de iones  $\text{O}^{2-}$  y la difusión superficial. Murray *et al.* [38] publicaron que esta reacción está limitada por la adsorción del oxígeno y la disociación. Jiang *et al.* [39] afirmaron que el proceso de alta frecuencia tiene una energía de activación propia de la conducción de iones  $\text{O}^{2-}$  a través de la YSZ, por lo que no puede estar relacionado con transferencia de carga, sino con la migración de iones desde los TPB hasta el seno del material. Nielsen *et al.* [40] añadieron que puede aparecer un arco adicional a elevadas frecuencias que indica la formación de fases secundarias resistivas en la interfase LSM/YSZ, normalmente debidas a la disolución del manganeso en la YSZ. En

base a toda esta información, la atribución de cada una de las cuatro contribuciones que detectamos en nuestras medidas de EIS es la siguiente:

- Contribución de muy alta frecuencia  $R_1$ . Es sobre la que menos información existe, dado que en la bibliografía no es detectada habitualmente. Su frecuencia característica es elevada, de entre 10000-20000 Hz. Creemos convincente la hipótesis de Nielsen *et al.*, que lo atribuyen a la formación de fases secundarias cerca de la interfase electrolito-electrodo, especialmente circonatos causados por la pérdida de manganeso de la estructura del LSM. Esto puede deberse a que sinterizamos los cátodos a 1150 °C, una temperatura relativamente elevada. Su capacitancia es muy reducida, del orden de  $10^{-5}$  F·cm<sup>2</sup>.
- Contribución de alta frecuencia  $R_2$ . La atribuimos al transporte de iones O<sup>2-</sup> en el seno de la YSZ, desde los TPB hasta la interfase electrodo-electrolito. Se manifiesta a frecuencias torno a 100-5000 Hz. Su capacitancia es reducida, en torno a  $10^{-3}$  F·cm<sup>2</sup>. Su energía de activación también es baja, aproximadamente 1 eV.
- Contribución de baja frecuencia  $R_3$ . Pensamos que está relacionada con el proceso acoplado de adsorción disociativa y difusión superficial de especies de oxígeno a lo largo de la superficie del LSM. Se manifiesta a frecuencias en torno a 10-500 Hz. Su capacitancia está en torno a  $10^{-2}$  F·cm<sup>2</sup>, y su energía de activación en torno a 1.5-2 eV.
- Contribución de muy baja frecuencia  $R_4$ . La atribuimos con casi total seguridad a la difusión en fase gas, es decir, a las limitaciones que tiene la celda para renovar los gases en la zona de reacción. Es un proceso sencillo de identificar porque suele producirse a frecuencias muy bajas, del orden de 3 Hz, y con una capacitancia elevada, de unos 5 F·cm<sup>2</sup>. Además su valor es independiente de la temperatura de operación, por lo que su energía de activación es nula. Es más relevante a temperaturas elevadas porque la resistencia de polarización debida al resto de procesos es menor y no lo enmascaran. Suele aparecer en cátodos con una elevada actividad electrocatalítica, como los que hemos analizado.

Podemos ver que  $R_1$  no varía significativamente entre celdas lisas y celdas corrugadas. Esto tiene sentido si, tal y como hemos explicado, esta contribución tiene

su origen en la presencia de fases secundarias en la interfase, circunstancia que en principio no se debe al mecanizado superficial. Esta componente de muy alta frecuencia desaparece en las medidas a 850 °C y a 900 °C, ya que la fase resistiva queda enmascarada por la componente inductiva a elevadas temperaturas. Por otro lado  $R_2$  y  $R_3$ , ambas relacionadas con los procesos de activación, sí decrecen en las celdas corrugadas respecto de las lisas gracias al aumento de la superficie efectiva de contacto. Además, el valor de estas componentes decrece conforme aumenta la presión de sinterización, como consecuencia del mejor contacto entre electrodo y electrolito. Muestra de ello son los excesivos valores de resistencia de polarización de la celda corrugada sinterizada sin presión, debido a la deficiente adherencia de los electrodos. En cuanto a  $R_4$ , tampoco varía significativamente entre celdas lisas y celdas corrugadas, lo que refuerza la atribución del proceso a la difusión en fase gas. Esta componente de muy baja frecuencia no llega a ser identificada a temperaturas iguales o inferiores a 800 °C, ya que se mantiene constante mientras el resto de procesos aumentan exponencialmente al disminuir esta variable.

De este análisis podemos concluir que la reducción de la resistencia de polarización catódica se debe a la mejora de los procesos de activación, particularizados en las componentes  $R_2$  y  $R_3$  del circuito equivalente. Es decir, está propiciada efectivamente por el aumento de la superficie de contacto electrodo-electrolito.

### 5.5 Preparación de perfiles de rugosidad profunda

Los alentadores resultados obtenidos en las medidas con el perfil de rugosidad moderada nos confirmaron la viabilidad de esta técnica para mejorar la resistencia de polarización de las celdas SOFC, por lo que decidimos continuar con esta línea de investigación. Entones, como siguiente paso, probamos a corrugar los electrolitos con un perfil que proporcione un mayor aumento de la superficie efectiva de contacto. De este modo esperamos reducir todavía más las pérdidas de polarización.

Para crear un perfil de mayor superficie de contacto que el anterior, con el mismo equipo láser, valoramos las siguientes posibilidades:

- Pasar de una distribución de los pulsos en red cuadrada a una distribución en red hexagonal. Esta última forma es más eficiente, consiguiendo aumentar el factor de empaquetamiento desde un 79 % ( $\pi/4$ ) hasta un 91 % ( $\pi/\sqrt{12}$ ) [52].

- Reducir la separación entre los pulsos, hasta la distancia mínima con la que no se produzca solapamiento.
- Aumentar la profundidad pico-valle, es decir, hacer los pozos más profundos.

Para determinar la separación entre pulsos adecuada, además del tamaño del haz que determinamos experimentalmente en el capítulo 3, influye también la repetitividad en el posicionamiento del haz sobre la superficie de la muestra. Por esto, determinamos el límite de solapamiento de forma experimental, mecanizando sobre una lámina de YSZ una serie de áreas con pulsos distribuidos en red hexagonal cada vez más separados. En esta serie se pasa de una separación de 16  $\mu\text{m}$  hasta 30  $\mu\text{m}$ , en pasos de 2  $\mu\text{m}$ , realizando cada caso para un número de repeticiones de entre 1 y 10. Posteriormente, caracterizamos todas estas áreas mediante perfilometría confocal. En la Tabla 5.7 se muestra la profundidad pico-valle que obtenemos en función del número de repeticiones y de la distancia de separación. La evolución de la profundidad en función de la separación entre pulsos es un buen indicador de la existencia o no de solapamiento. Para separaciones bajas, se obtiene muy poca profundidad incluso con un gran número de repeticiones láser, puesto que los pulsos se solapan. Conforme esta separación entre pulsos va aumentando, la profundidad también crece, hasta alcanzar un valor a partir del cual se estabiliza e incluso decrece ligeramente. Esto se debe a que en el límite de solapamiento las crestas que se forman alrededor de los pozos se juntan, formando picos aún de mayor altura. En la Figura 5.16, podemos ver la vista plana así como el perfil transversal de la serie de áreas realizada con 3 repeticiones láser.

Tabla 5.7 Valores de profundidad pico-valle ( $\mu\text{m}$ ), obtenidos al mecanizar sobre una membrana de YSZ un patrón de pulsos distribuidos en red hexagonal, en función de la separación entre pulsos y del número de repeticiones láser.

Número de repeticiones	16 $\mu\text{m}$	18 $\mu\text{m}$	20 $\mu\text{m}$	22 $\mu\text{m}$	24 $\mu\text{m}$	26 $\mu\text{m}$	28 $\mu\text{m}$	30 $\mu\text{m}$
1	1	2	2	2	2	2	2	2
2	2	4	4	5	6	6	6	5
3	3	5	6	6	8	8	8	7
4	4	5	7	8	9	10	9	9
5	5	7	8	11	13	13	11	11
6	6	7	9	13	15	15	13	13
10	8	9	17	22	24	24	24	24

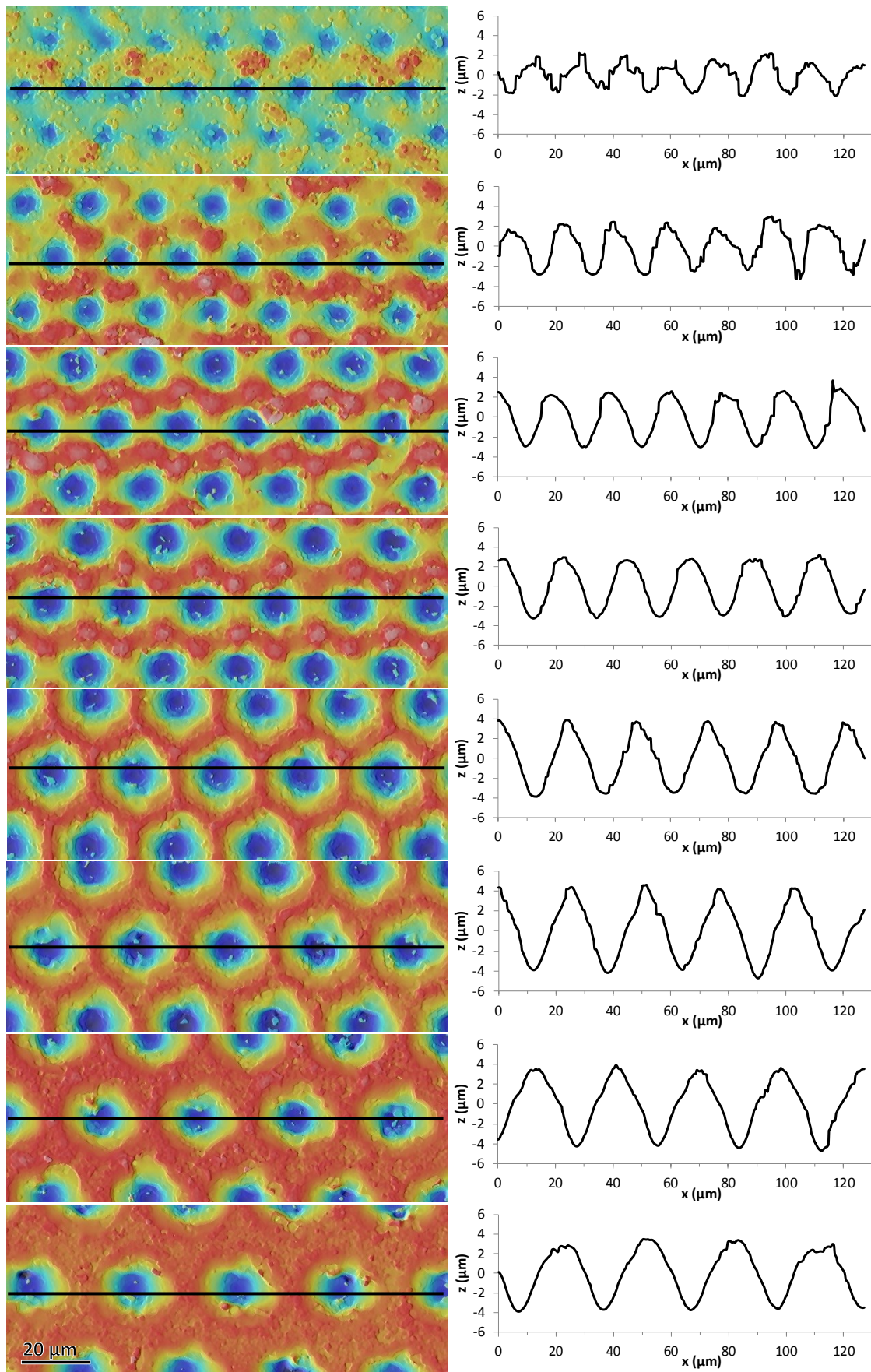


Figura 5.16 Topografía y perfil de perfilometría confocal de superficies mecanizadas, para 3 repeticiones láser, red hexagonal y separación de 16, 18, 20, 22, 24, 26, 28 y 30  $\mu\text{m}$ .

A la vista de estos resultados determinamos que, con la configuración del láser utilizada, la mínima separación de pulsos es de 24  $\mu\text{m}$ . Si la separación es inferior a este valor, la profundidad de los pozos no aumenta proporcionalmente con el número de repeticiones debido al solapamiento. En la Figura 5.17 se muestran imágenes SEM en vista plana y sección transversal de superficies de YSZ mecanizadas en estas condiciones con, 3, 6 y 10 repeticiones. Las profundidades pico-valle obtenidas son, respectivamente, de 8, 15 y 24  $\mu\text{m}$ , tal y como se recoge en la Tabla 5.7. Por lo tanto, decidimos que el perfil de rugosidad profunda consistiría en pulsos distribuidos en red hexagonal, con parámetro de red de 24  $\mu\text{m}$  y con una profundidad pico-valle también de 24  $\mu\text{m}$ .

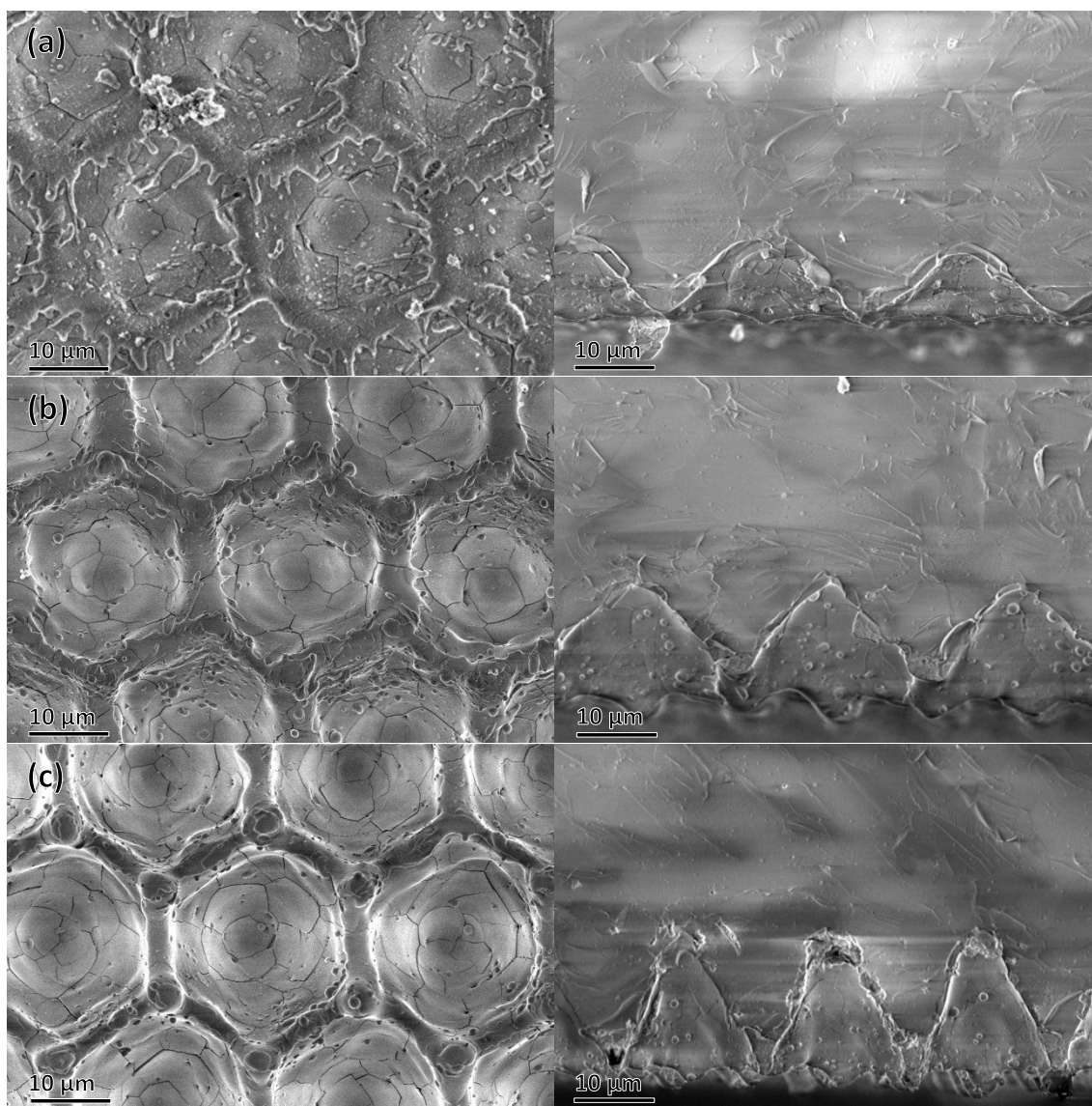


Figura 5.17 Imágenes de vista superficial y sección transversal de membrana mecanizada con pulsos separados 24  $\mu\text{m}$ , con (a) 3 repeticiones, (b) 6 repeticiones y (c) 10 repeticiones, obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido.

### 5.5.1 Estimación de aumento de superficie

Para calcular el aumento de superficie obtenido con este perfil de rugosidad profunda no fueron útiles las topografías de microscopía confocal como en el caso anterior. En este caso, el instrumento no era capaz de obtener información del interior de los pozos, dado que al ser más estrechos y profundos no reflejaban la cantidad de luz suficiente. Entonces, la estimación del aumento de superficie la abordamos a partir de imágenes SEM en sección transversal. Para ello, digitalizamos un perfil experimental y estimamos el área del pozo  $A_p$  asumiendo geometría de revolución, utilizando la ecuación (5.5). El área de cada tronco de cono depende de su radio medio  $r$  y de su generatriz  $l$ , tal y como se muestra en la Figura 5.18.

$$A_p = 2\pi \sum_i r_i l_i \quad (5.5)$$

Una vez determinado  $A_p$ , puede obtenerse el factor de aumento de superficie que proporciona cada pozo dividiendo este valor por su superficie horizontal proyectada  $A_0$ . Sin embargo, estos pozos no cubren toda la superficie. Al tener forma circular y estar distribuidos en red hexagonal, el factor de empaquetamiento es de  $\pi/\sqrt{12}$ . Esto significa que el 91 % de la superficie está cubierta por los pozos, mientras que el 9 % restante no lo está. Entonces, el incremento de superficie global que obtenemos con una distribución de pozos en red hexagonal,  $(A'/A)^H$ , puede calcularse mediante la expresión (5.6). En nuestro caso, obtuvimos un valor del 130 %.

$$\left(\frac{A'}{A_0}\right)^H = 1 + \frac{\pi}{\sqrt{12}} \cdot \left(\frac{A_p}{A_0} - 1\right) \quad (5.6)$$

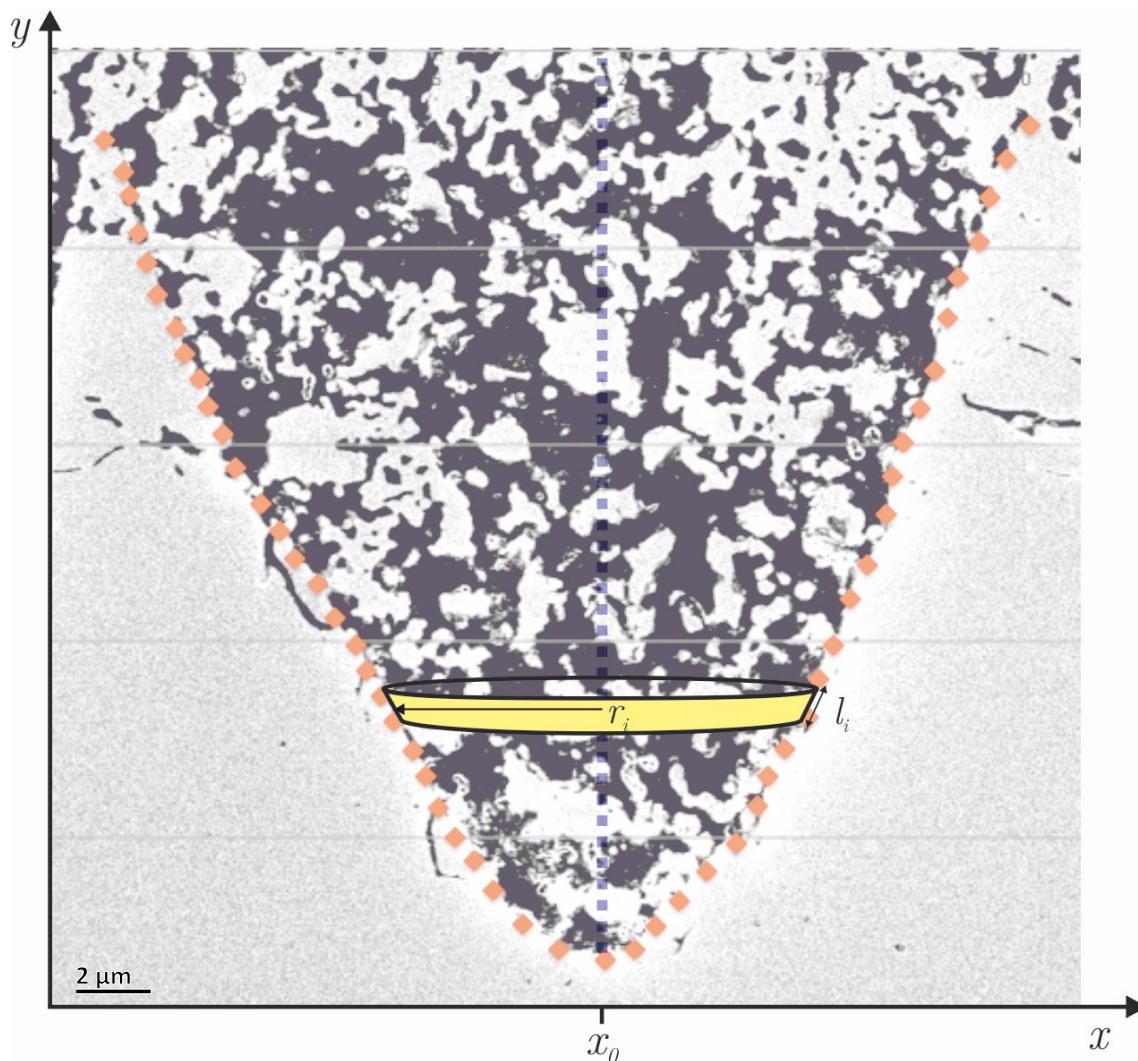


Figura 5.18 Imagen SEM de sección transversal de superficie corrugada, digitalizada para determinar las coordenadas del perfil, con la que estimamos el aumento de superficie del pozo.

### 5.5.2 Deposición de cátodos

En primer lugar, probamos a seguir el mismo procedimiento que con los sustratos de rugosidad moderada para fabricar celdas simétricas de LSM-YSZ/YSZ/LSM-YSZ a partir de estos sustratos de rugosidad profunda. Tras depositar la primera capa del electrodo, la sinterizamos igualmente aplicando presión, pero como con 4.9 kPa ( $50 \text{ g/cm}^2$ ) no obtuvimos una buena adhesión probamos a incrementarla hasta llegar a 19.6 kPa ( $200 \text{ g/cm}^2$ ). Sin embargo, como podemos ver en las imágenes SEM de la Figura 5.19, esto no solucionó el problema. Al igual que hicimos para el perfil de rugosidad moderada, comprobamos también la adhesión de la pasta antes de la sinterización. En estas imágenes podemos ver que la interfase es deficiente incluso en los electrodos en verde, antes de haber sido sinterizados. Esto significa que en esta ocasión tenemos, además de un problema de sinterización, un problema de mojado.



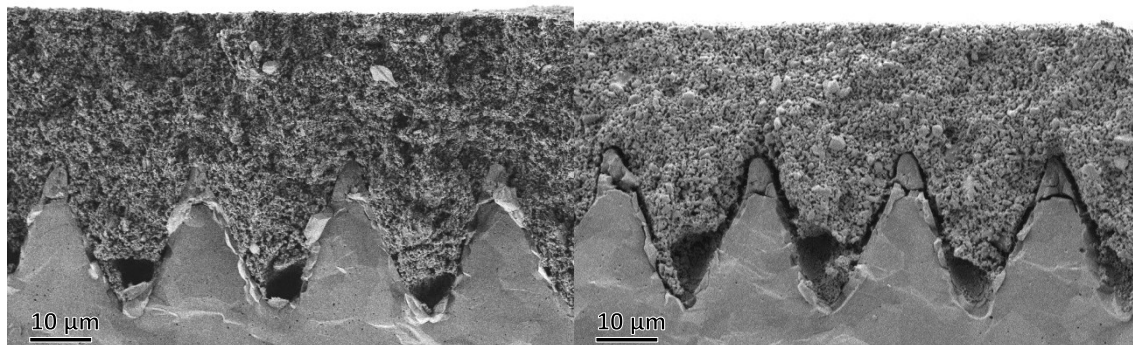


Figura 5.19 Imágenes SEM de la sección transversal de electrolito de YSZ corrugado con perfil de rugosidad profunda, con cátodo de LSM-YSZ depositado sin sinterizar (izda.) y sinterizado con una carga de 19.6 kPa (dcha.).

Pese a los problemas de adhesión detectados, llegamos a realizar medidas electroquímicas de estas celdas. En la Tabla 5.8 se muestran los valores de la resistencia de polarización en función de la temperatura, del mismo modo en la Figura 5.20 podemos ver los diagramas de Nyquist de ambas celdas a 700 °C. A pesar del deficiente contacto en la celda corrugada, se obtiene una disminución en la resistencia de polarización del 7 % frente a la lisa. Obviamente, este resultado está lejos del que podríamos esperar, teniendo en cuenta el aumento de la superficie de contacto que se logra con este perfil de rugosidad profunda. Una mejora de la unión electrolito-electrodo debería permitir acercarnos a este valor esperado.

Tabla 5.8 Resistencia de polarización de celdas simétricas ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ), en función del mecanizado superficial y la presión de sinterización, para diferentes temperaturas de operación

Temperatura (°C)	Lisa (0 kPa)	Corrugada (19.6 kPa)
700	2.14	1.97
750	0.99	0.97
800	0.45	0.40
850	0.20	0.18
900	0.10	0.10
Diferencia promedio (%)		-7

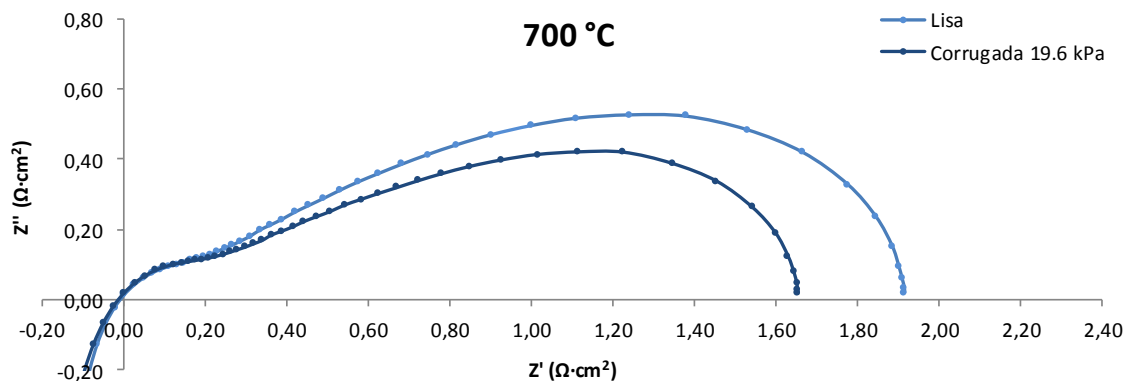


Figura 5.20 Diagramas de Nyquist de celdas simétricas, en función del mecanizado superficial y la presión de sinterización, a una temperatura de operación de 700 °C.

La solución a este problema de adherencia pasa por realizar modificaciones en la forma de depositar los electrodos. En primer lugar valoramos seguir utilizando las mismas suspensiones cerámicas, pero variando alguno de los parámetros del procedimiento de *dip coating*. Realizamos ensayos modificando las velocidades de inmersión y de extracción, manteniendo el electrolito de YSZ sumergido en la suspensión, e incluso realizando vacío y aplicando ultrasonidos a la pasta. Nada de esto tuvo éxito, por lo que llegamos a la conclusión de que era necesario mejorar las suspensiones cerámicas. La formulación original de las pastas está pensada para depositar electrodos sobre sustratos lisos, y no parecen funcionar adecuadamente con nuestros sustratos corrugados. Es posible que sus valores de reología y de tensión superficial no sean los adecuados para penetrar completamente en el fondo de los pozos, provocando una baja adherencia que afecta negativamente a la resistencia de polarización. En consecuencia, decidimos abordar la preparación de suspensiones cerámicas específicas para nuestros sustratos corrugados con perfil profundo.

### 5.5.3 Optimización de las suspensiones cerámicas

Mientras que con el perfil de rugosidad moderada la causa de los problemas era la contracción que tenía lugar durante el ciclo de sinterización, con el perfil de rugosidad profunda lo que ocurre es un problema de mojado. Entonces, decidimos abordar este proceso de optimización de las suspensiones cerámicas, en el que evaluamos íntegramente todas sus características: la carga en sólidos, el medio de dispersión, los posibles aditivos (defloculantes, dispersantes, aglomerantes), sus cantidades, etc. Por otro lado, también estudiamos el proceso de fabricación, es decir, el orden en el que se añaden los distintos componentes y los métodos con los cuales se mezclan (agitación magnética, mecánica, ultrasonidos, etc.) [53].

Las dispersiones coloidales más habituales para el procesamiento cerámico son las formadas por un sistema bifásico de sólidos en líquidos, es decir, las suspensiones. El medio de dispersión determina gran parte de las propiedades de estas suspensiones. Consideramos dos posibilidades: etanol y agua. El etanol es más práctico para la deposición por *dip coating*, porque se evapora más rápidamente tras extraer la muestra, agilizando el proceso. Sin embargo, las suspensiones en base etanol se saturan con menores valores de carga en sólidos (vol.%) que las de base agua, por lo que también consideramos utilizar agua como medio de dispersión [54].

Para mejorar la estabilidad y prolongar la durabilidad de las pastas utilizamos dispersantes. Para suspensiones en base agua decidimos utilizar un polielectrolito de tipo acrílico (PAA, *Polyacrylic Acid*), concretamente el producto comercial Duramax D3005 (Rohm & Hass, EEUU). Para determinar la cantidad óptima de este dispersante realizamos un estudio de estabilidad mediante la curva de potencial zeta, parámetro que determina las fuerzas de repulsión entre partículas [55,56]. Analizamos concentraciones de dispersante comprendidas entre un 0 wt.% y un 1.5 wt.% para los polvos de YSZ, y entre un 0 wt.% y un 1 wt.% para los polvos de LSM, mostrándose los resultados en la Figura 5.21. En ambas gráficas podemos ver que el potencial zeta se estabiliza en valores negativos lejanos a 0 mV añadiendo al menos un 0.5 wt.% de dispersante. Por esto, decidimos utilizar esta cantidad en nuestras suspensiones de LSM-YSZ de base acuosa.

Por otro lado, para las suspensiones en base etanol utilizamos el mismo dispersante que en las suspensiones originales (las utilizadas en los capítulos 3 y 4). Se trata de un éster de fosfato, concretamente el producto comercial Beycostat C213 (CECA, Francia). Al utilizar etanol como medio de dispersión, no es posible verificar la estabilidad de la suspensión a partir de las medidas de potencial zeta. Entonces, determinamos la cantidad óptima de dispersante mediante medidas reológicas. Para ello fabricamos una serie de suspensiones con una carga en sólidos del 20 vol.%, casi el límite de lo que admite este medio de dispersión, y con cantidades de dispersante crecientes.

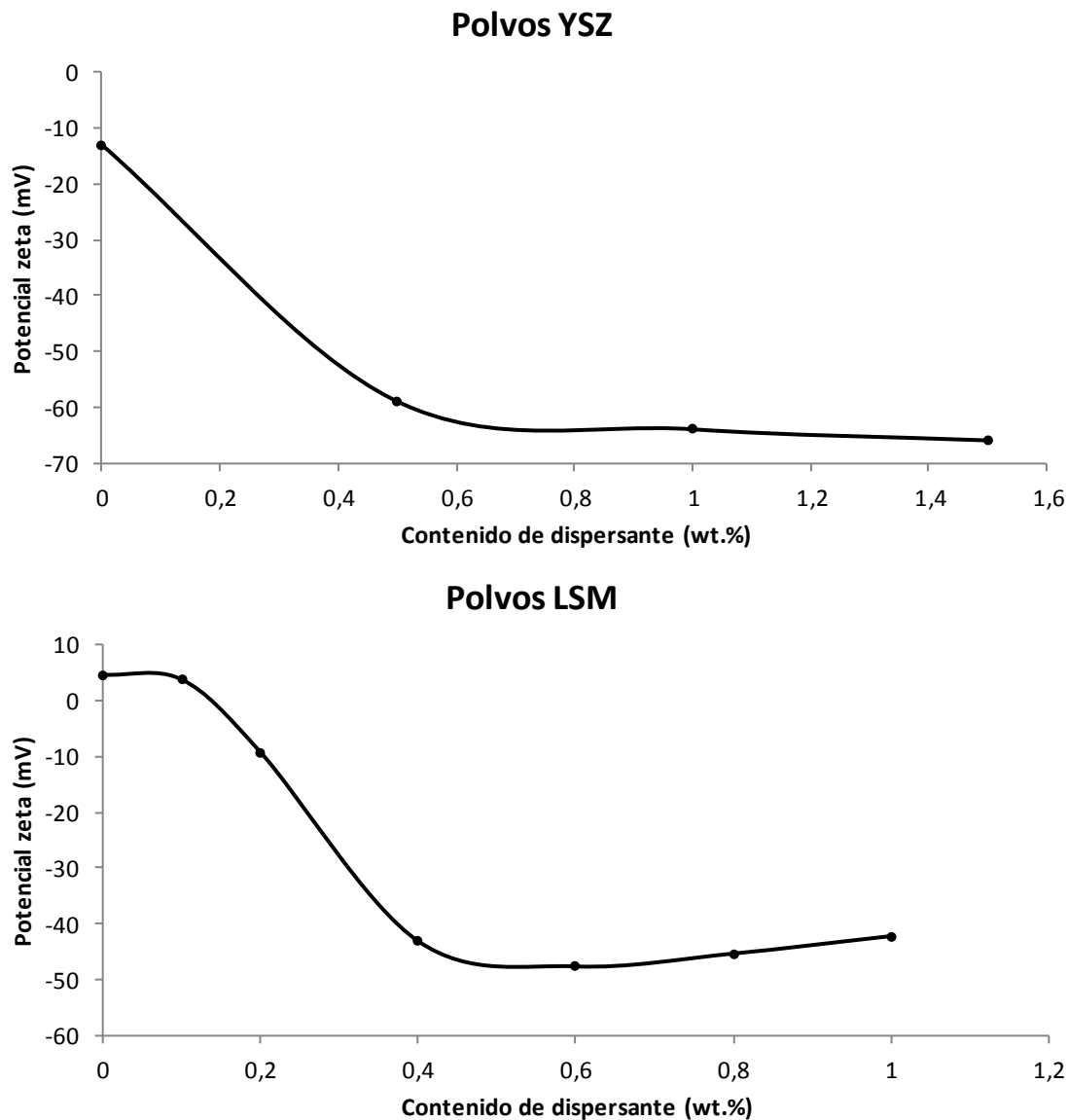


Figura 5.21 Medida del potencial zeta de polvos de YSZ (arriba) y polvos de LSM (abajo) en función de la cantidad de dispersante (PAA).

En la Figura 5.22 (arriba) podemos ver la curva de flujo y la curva de viscosidad para la suspensión de polvos de YSZ. Puede observarse que la curva de la suspensión sin dispersante presenta tixotropía, esto es señal de que la suspensión no es estable en el tiempo. Con una carga de dispersante del 0.2 wt.% sigue apareciendo tixotropía, aunque muy inferior, desapareciendo completamente para cantidades del 0.5 wt.%, 1 wt.% y 1.5 wt.%. En cuanto a los valores de viscosidad, se mantienen en todos los casos en torno a 5-10 mPa·s. En base a estos resultados, decidimos utilizar un 0.5 wt.% de dispersante en nuestras suspensiones de YSZ. Del mismo modo, en la Figura 5.22 (abajo) podemos observar la curva de flujo y la curva de viscosidad para las suspensiones de polvos de LSM. En este caso no se aprecia una diferencia significativa entre las diferentes curvas, presentando todas ellas una ligera tixotropía y valores de

viscosidad de 6-7 mPa.s. En cualquier caso, decidimos utilizar igualmente un 0.5 wt.% de dispersante para los polvos de LSM. De este modo, añadiremos un 0.5 wt.% de este aditivo a nuestras suspensiones de LSM-YSZ, independientemente de la proporción de cada uno de los componentes. Esta cantidad es la mitad de la que se había utilizado hasta ahora. En cualquier caso, un pequeño exceso de este tipo de dispersante no tiene efectos secundarios negativos.

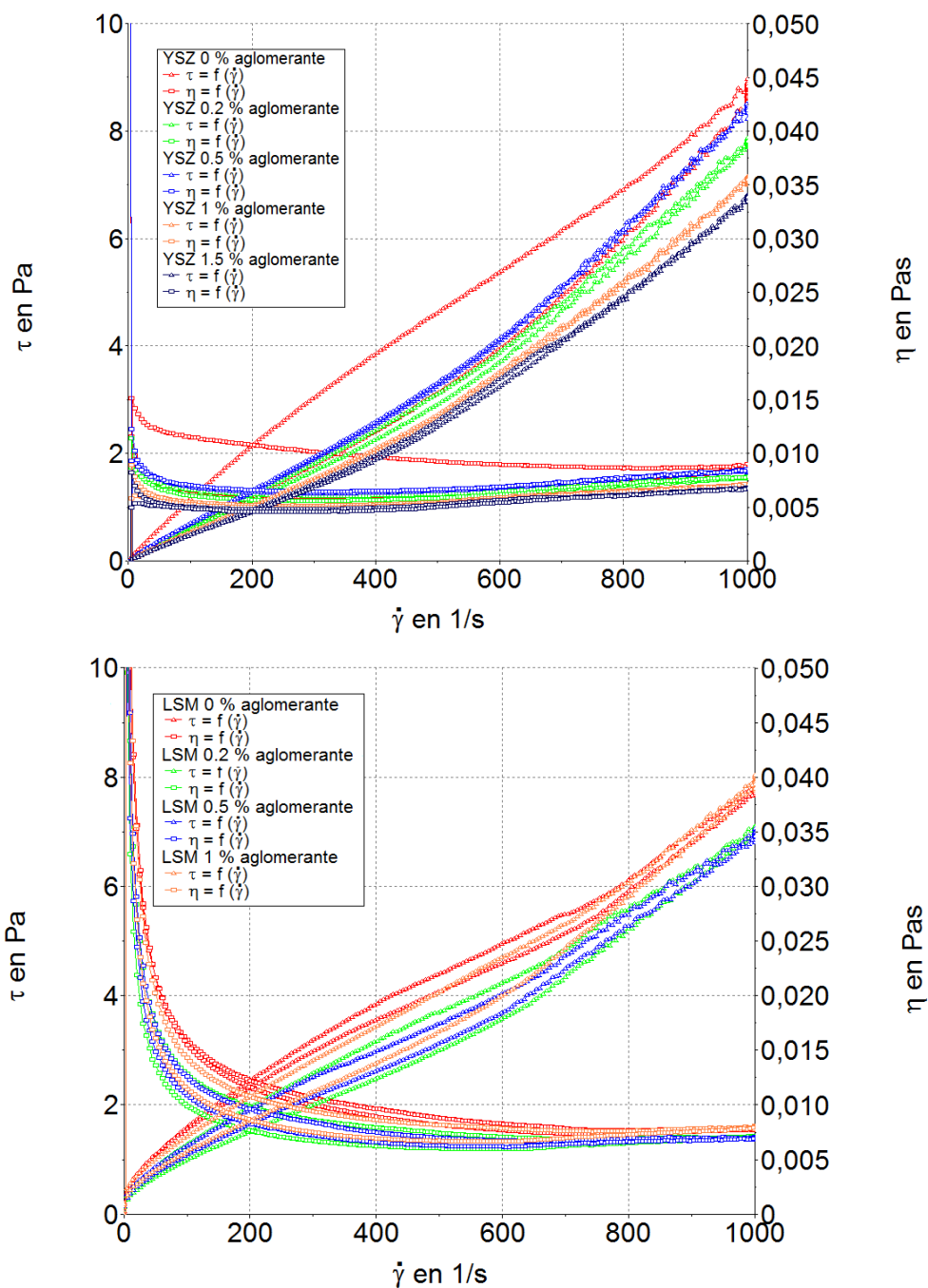


Figura 5.22 Curvas de flujo y curvas de viscosidad de suspensiones de polvos de YSZ (arriba) y polvos de LSM (abajo) en etanol, con una carga en sólidos del 20 vol.%, en función de la cantidad de dispersante añadida.

Tras haber determinado la cantidad de dispersante que asegure la estabilidad de las pastas, valoramos el uso de otros aditivos como el aglomerante. Su función es proporcionar una viscosidad adecuada a estas pastas, de modo que el espesor de la capa depositada por *dip coating* sea el deseado (ecuación (2.16)). Este aditivo también depende del medio de suspensión, en agua probamos con el producto Duramax B1000 (Rohm & Hass, EEUU), mientras que etanol continuamos empleando butiral de polivinilo (PVB). La cantidad adecuada la determinamos para cada pasta en particular, en función de su viscosidad tras añadir los polvos cerámicos.

Establecimos un procedimiento para la fabricación de estas suspensiones, tanto las de base etanol como las de base agua, cuyos pasos se muestran a continuación:

- Se mezcla el dispersante correspondiente a los polvos de YSZ en el medio de suspensión (etanol o agua) mediante agitación magnética a 300 rpm, durante 15 minutos.
- Se añaden únicamente los polvos de YSZ, y se agita la suspensión mecánicamente mediante hélice a 300 rpm durante 30 minutos, intercalando 1 minuto de ultrasonidos.
- Se añade la cantidad de dispersante correspondiente a los polvos de LSM, se añaden estos polvos de LSM y se agita la suspensión mecánicamente durante otros 30 minutos. Igualmente se intercala 1 minuto de ultrasonidos.
- En caso de utilizar aglomerante o cualquier otro aditivo, se añade a continuación mientras la suspensión se está agitando mecánicamente, y se mantiene este proceso una hora adicional.

Siguiendo este procedimiento, fabricamos una serie de cuatro pastas, con el objetivo de evaluar si funcionan adecuadamente al utilizarlas para depositar electrodos sobre electrolitos corrugados con el perfil de rugosidad profunda. A priori nos interesan suspensiones con una elevada carga en sólidos y con una viscosidad moderada, de forma que consigan penetrar adecuadamente en los pozos de la superficie. Por motivos comparativos, también elaboramos la suspensión original que habíamos utilizado para el cátodo funcional de las celdas lisas o con el perfil de rugosidad moderada, a la que hemos denominado pasta 0. La composición de cada una de estas pastas se muestra en la Tabla 5.9:

Tabla 5.9 Composición de las diferentes pastas de LSM-YSZ 50-50 vol.% evaluadas para depositar cátodos sobre electrolitos corrugados.

Pasta	Medio de dispersión	Carga en sólidos	Contenido de dispersante	Contenido de aglomerante
Pasta 0	etanol	12.5 vol.%	1 wt.% Beycostat C213	5 wt.% PVB
Pasta 1	etanol	20 vol.%	0.5 wt.% Beycostat C213	1.5 wt.% PVB
Pasta 2	etanol	20 vol.%	0.5 wt.% Beycostat C213	0 wt.% PVB
Pasta 3	agua	30 vol.%	0.4 wt.% Duramax D3005	3 wt.% Duramax B1000
Pasta 4	agua	40 vol.%	0.4 wt.% Duramax D3005	0 wt.% Duramax B1000

En todos los casos medimos la reología inmediatamente después de fabricar cada pasta. La viscosidad es un parámetro muy importante, dado que además del espesor de la capa depositada por *dip coating*, también determina la capacidad de la pasta para penetrar en los pozos de la superficie corrugada. Los principales factores que afectan a este parámetro son la carga en sólidos y la cantidad de aglomerante. La pasta 1 y la pasta 2 utilizan etanol como medio de dispersión, pero con una mayor carga en sólidos y una menor cantidad de aglomerante que la pasta 0. La pasta 1 se fabricó con el objetivo de conseguir una viscosidad similar a la de la pasta 0, pero con una mayor carga en sólidos. Del mismo modo, la pasta 2 es similar a la pasta 1 pero sin aglomerante, para mejorar su mojabilidad. Por otro lado, preparamos dos suspensiones en base agua con cargas en sólidos aún superiores. En la pasta 3 añadimos algo de aglomerante para que su viscosidad se mantuviese en valores cercanos a los de la pasta 0. Por último en la pasta 4, con una carga en sólidos aún mayor, prescindimos completamente de este aditivo. Además de la reología, también medimos el ángulo de contacto que forma una gota de cada una de estas pastas sobre un sustrato de YSZ. Este parámetro es un indicador de la mojabilidad, y depende tanto de la pasta como del sustrato sobre el cual se apoya, tal y como se explicó en el capítulo 2.

En la Tabla 5.10 se muestra la viscosidad, el ángulo de contacto y el espesor de la capa depositada (realizando una inmersión) con cada una de estas cinco suspensiones. Del mismo modo, en la Figura 5.23 se representan las curvas de viscosidad, mientras que en la Figura 5.24 podemos ver las imágenes con las que determinamos el ángulo de contacto.

Tabla 5.10 Valores de viscosidad a diferentes velocidades de cizalla, ángulo de contacto y espesor de la capa depositada que proporcionan las suspensiones cerámicas descritas en la Tabla 5.9.

Pasta	Viscosidad $\eta$ a $100 \text{ s}^{-1}$ (mPa·s)	Viscosidad $\eta$ a $500 \text{ s}^{-1}$ (mPa·s)	Viscosidad $\eta$ a $1000 \text{ s}^{-1}$ (mPa·s)	Ángulo de contacto ( $^\circ$ )	Espesor ( $\mu\text{m}$ )
Pasta 0	55	52	49	66	15
Pasta 1	33	28	25	60	20
Pasta 2	8	6	7	41	6
Pasta 3	41	28	15	68	40
Pasta 4	165	58	42	72	130

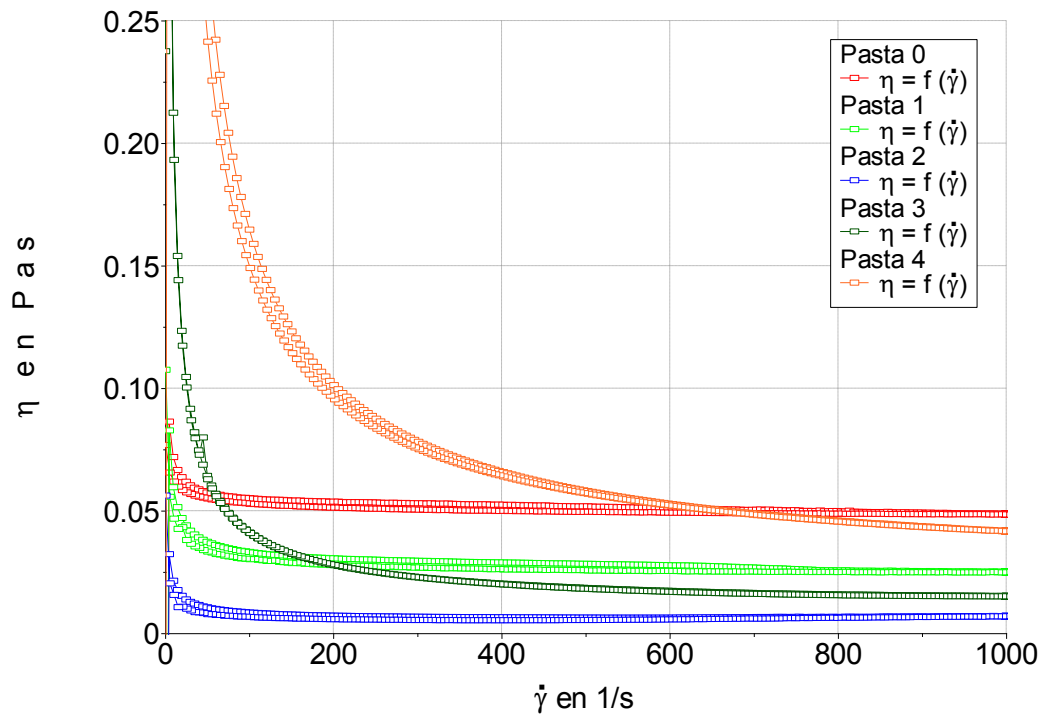


Figura 5.23 Curvas de viscosidad, en las que se representa la viscosidad en función de la velocidad de cizalla, para las cinco suspensiones cerámicas de LSM-YSZ descritas en la Tabla 5.9.



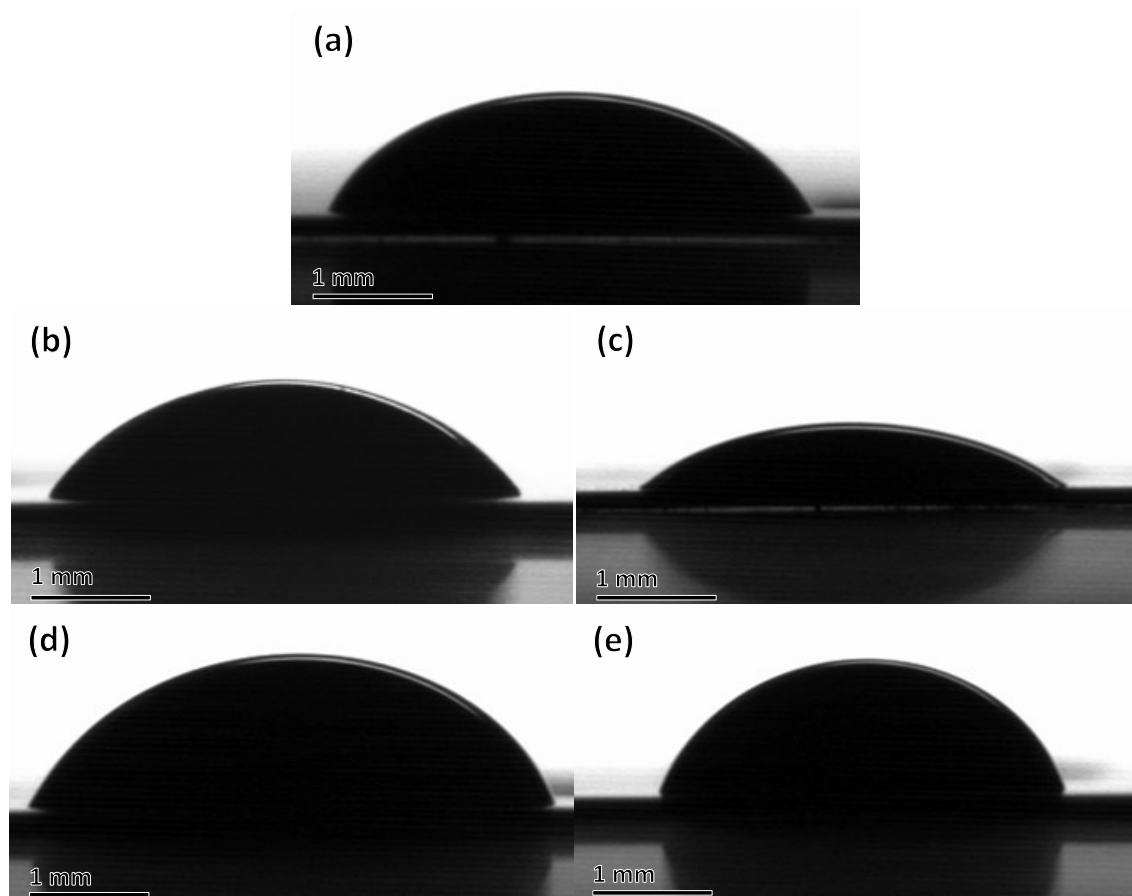


Figura 5.24 Fotografías de una gota de las cinco suspensiones cerámicas descritas en la Tabla 5.9, sobre un sustrato de YSZ, con las que realizamos las medidas de ángulo de contacto: (a) pasta 0, (b) pasta 1, (c) pasta 2, (d) pasta 3, (e) pasta 4.

Podemos ver que el aspecto de la curva de viscosidad de todas las pastas en base etanol es muy similar, prácticamente newtoniano excepto a velocidades de cizalla muy bajas. La pasta 1 tiene una menor viscosidad que la pasta 0 a pesar de su mayor carga en sólidos, reduciéndose el ángulo de contacto y proporcionando una mayor mojabilidad. El espesor de la capa depositada sí es ligeramente mayor respecto del obtenido con la pasta 0. Para la pasta 2, al no tener aglomerante, disminuyen la viscosidad y el ángulo de contacto respecto de los que proporciona la pasta 1, en consecuencia el espesor obtenido es también menor.

En cuanto a las suspensiones en base agua, su comportamiento reológico cambia significativamente respecto de las de base etanol. En ambas pastas podemos observar que la viscosidad disminuye progresivamente conforme aumenta la velocidad de cizalla. En comparación con la pasta 1, la pasta 3 tiene mayor viscosidad a bajas velocidades de cizalla y menor viscosidad a elevadas velocidades de cizalla. Esto provoca que el ángulo de contacto estático sea mayor, y que el espesor de la capa depositada por *dip coating* sea de prácticamente el doble. Del mismo modo, podemos ver que la curva de

viscosidad de la pasta 4 está en todo momento por encima de la curva de pasta 3, por su mayor carga en sólidos, a pesar de no tener aglomerante. Esto provoca que su ángulo de contacto aumente, así como que el espesor de la capa depositada resulte exagerado e inviable para nuestro propósito.

En cualquier caso, no es posible asegurar de modo teórico si cada una de estas suspensiones va a proporcionar un buen mojado y una buena adherencia en la interfase tras la sinterización. Por lo tanto, tuvimos que comprobarlo de forma experimental, utilizando cada una de estas suspensiones para depositar electrodos sobre nuestros electrolitos corrugados con perfil de rugosidad profunda. La deposición por *dip coating* la realizamos con una velocidad de inmersión y de extracción de 4.5 mm/s, similar a la utilizada en los capítulos 3 y 4. A continuación las sinterizamos con el ciclo habitual, de 2 horas a 1150 °C, y aplicando una carga de 19.6 kPa para evitar que se produzca delaminación por contracción.

Una vez sinterizadas, observamos la interfase mediante microscopía electrónica de barrido (Figura 5.25). Las imágenes nos demostraron que con cualquiera de estas cuatro nuevas pastas se logra una buena adherencia entre electrolito y electrodo, mejor que la que proporcionaba la pasta 0. Por lo tanto, su aplicación para depositar electrodos sobre electrolitos corrugados con rugosidad profunda es prometedora. No obstante, las pastas con base agua son menos apropiadas para el *dip coating* por el mayor tiempo que tardan en secarse después de cada extracción. Además, la superficie queda más irregular, con lo que el espesor es menos homogéneo en todo el área. Por esto, como las pastas de base etanol proporcionan igualmente buenos resultados de adherencia, fueron las elegidas para fabricar las próximas series de celdas.

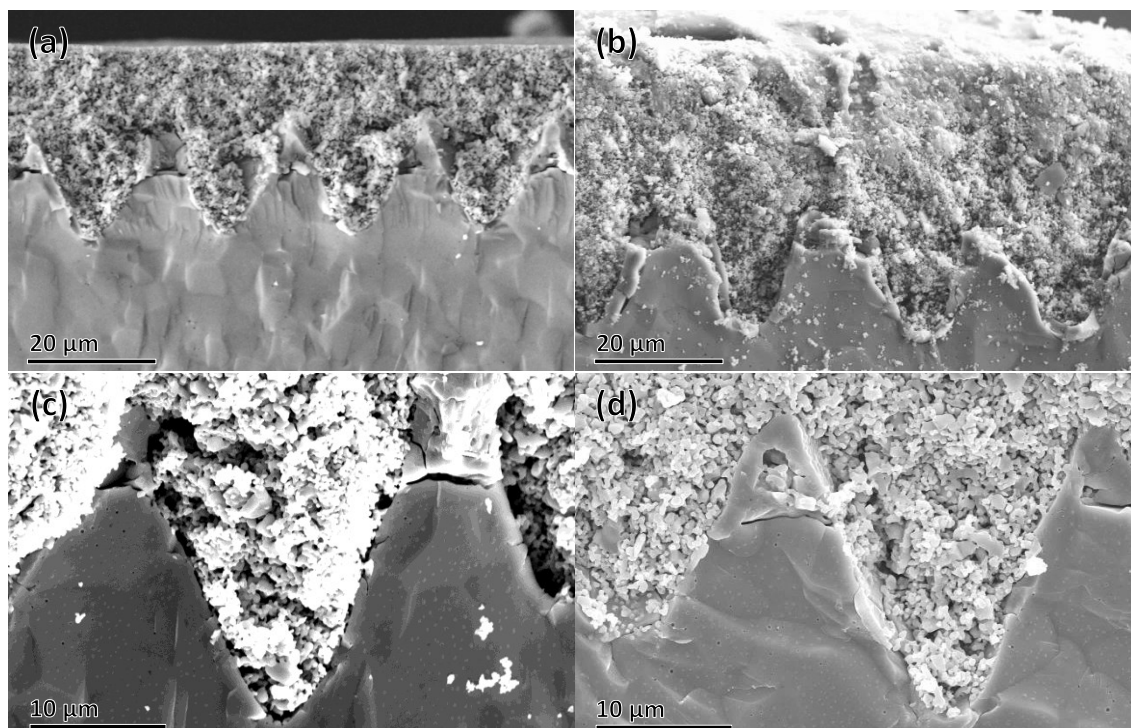


Figura 5.25 Imágenes SEM de la sección transversal de cátodos de LSM-YSZ, depositados y sinterizados sobre electrolitos de YSZ corrugados, utilizando las suspensiones cerámicas descritas en la Tabla 5.9: (a) pasta 1, (b) pasta 2, (c) pasta 3, (d) pasta 4.

#### 5.5.4 Deposición de cátodos con suspensiones optimizadas

A la vista de los resultados anteriores, decidimos fabricar una serie de celdas simétricas depositando los electrodos por *dip coating* con las pastas 1 y 2. Realizamos el proceso en dos fases, dado que la primera capa se sinteriza individualmente aplicando una presión de 19.6 kPa ( $200 \text{ g/cm}^2$ ). Respecto a la capa de colección de corriente, para cada serie fabricamos una pasta con la misma composición que la del electrodo funcional, pero con una proporción de polvos de LSM-YSZ del 80-20 vol.%.

En base a los espesores que obtuvimos en las pruebas anteriores, para la serie de celdas simétricas depositadas con la pasta 1 realizamos 2 inmersiones en la pasta 50-50 y 1 inmersión en la pasta 80-20. Para la serie depositada con la pasta 2 realizamos 4 inmersiones en la pasta 50-50 y 2 inmersiones en la pasta 80-20. El ciclo de sinterización se mantuvo en 2 horas a  $1150 \text{ }^\circ\text{C}$ , con una rampa de  $2 \text{ }^\circ\text{C/min}$ . En la Tabla 5.11 mostramos los valores de los espesores de estos cátodos, tanto de la capa funcional como de la capa de colección de corriente. Del mismo modo, en la Figura 5.26 mostramos imágenes SEM en las que se observa la buena adhesión entre electrolito y electrodo. Es de notar que el espesor resultante de los electrodos ha resultado ser algo superior a los de la serie con el perfil de rugosidad moderada.

Tabla 5.11 Espesores ( $\mu\text{m}$ ) de cátodos depositados con la pasta 1 y con la pasta 2.

Electrodo	Pasta 1 lisa	Pasta 1 corrugada	Pasta 2 lisa	Pasta 2 corrugada
Cátodo funcional	$27 \pm 2$	$25 \pm 3$	$24 \pm 3$	$23 \pm 6$
Cátodo colector de corriente	$49 \pm 5$	$43 \pm 5$	$32 \pm 3$	$39 \pm 5$

Por otro lado, determinamos la porosidad de los electrodos utilizando análisis de imagen en muestras pulidas (Figura 5.27). Obtuvimos unos valores del  $32 \pm 1 \%$  para la pasta 1 y del  $28 \pm 1 \%$  para la pasta 2, notablemente inferiores al  $41 \pm 1 \%$  que se obtenía con la pasta 0. La causa más probable de este descenso de la porosidad es la mayor carga en sólidos que tienen estas nuevas suspensiones. La reducción de la cantidad de aglomerante también podría influir ligeramente, dado que es un compuesto orgánico que se evapora durante la sinterización, quedando poro en su lugar. Discutiremos la influencia de esta disminución de la porosidad más adelante, cuando analicemos la respuesta electroquímica de estas celdas. Asimismo, analizamos la composición de estos electrodos mediante EDS, pudiendo ver que la distribución de fases representada en los mapas de rayos X de la Figura 5.28 es la adecuada.

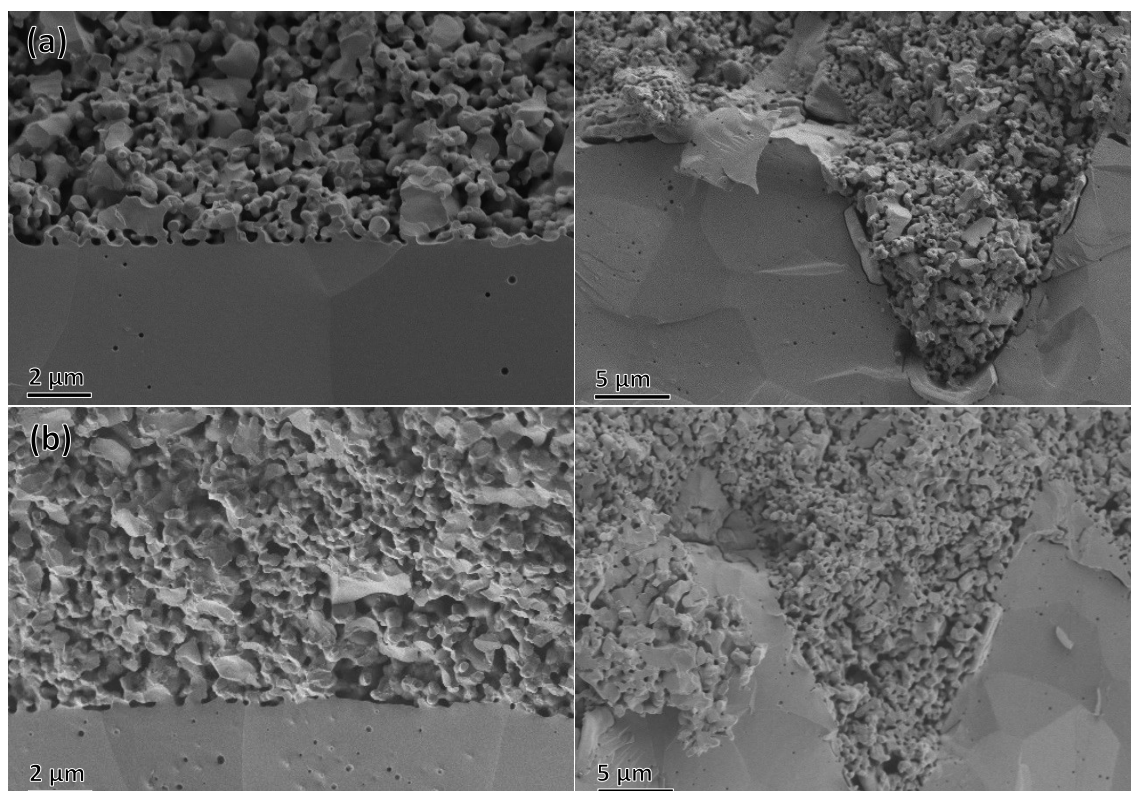


Figura 5.26 Imágenes SEM de la sección transversal de cátodos de LSM-YSZ sinterizados, sobre un sustrato liso (izda.) y sobre un sustrato mecanizado (dcha.): (a) pasta 1, (b) pasta 2.

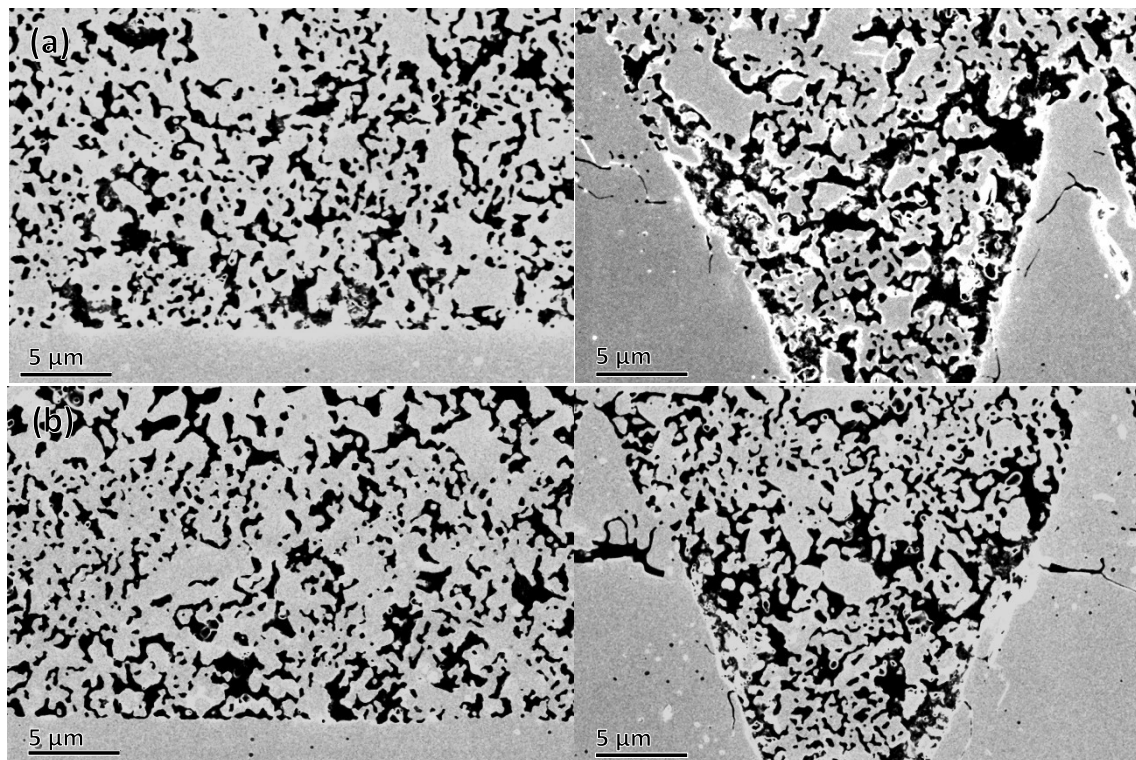


Figura 5.27 Imágenes SEM, obtenidas de muestras pulidas con el detector de electrones retrodispersados, que permiten determinar la porosidad de los electrodos depositados sobre un sustrato liso (izda.) y sobre un sustrato corrugado (dcha.): (a) pasta 1, (b) pasta 2.

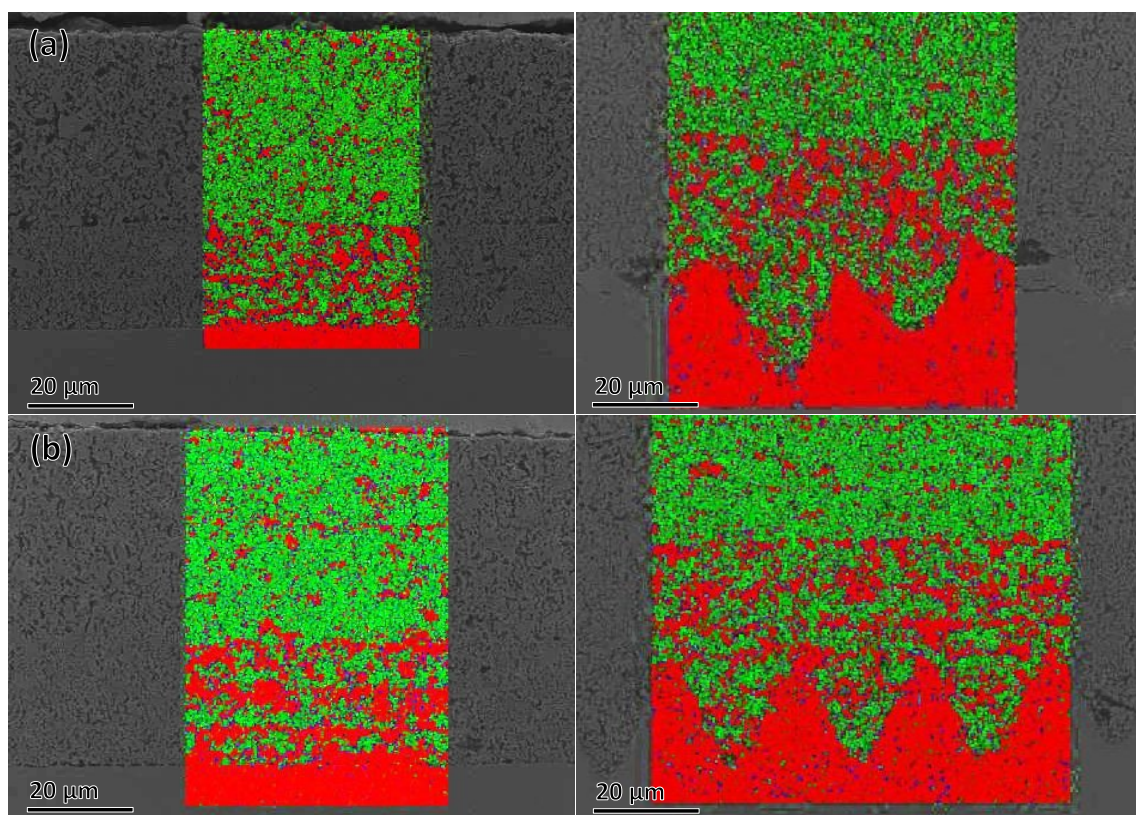


Figura 5.28 Mapas de rayos X en los que se observa la distribución de fases (rojo: YSZ, verde: LSM) de los electrodos depositados sobre un sustrato liso (izda.) y sobre un sustrato corrugado (dcha.): (a) pasta 1, (b) pasta 2.

### 5.5.5 Caracterización electroquímica

Realizamos ensayos de EIS de estas dos series de celdas simétricas. En la Tabla 5.12 se muestran los valores de resistencia de polarización obtenidos, mientras que en la Figura 5.29 hemos representado los diagramas de Nyquist correspondientes. Los resultados ponen de manifiesto que con este perfil de rugosidad profunda la mejora promedio ha sido inferior a la que se había logrado con el perfil de rugosidad moderada, mostrada en el apartado 5.4.3.

Tabla 5.12 Resistencia de polarización ( $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ) de celdas simétricas, en función de la pasta utilizada, para diferentes temperaturas de operación.

Temperatura (°C)	Pasta 1 lisa	Pasta 1 corrugada	Pasta 2 lisa	Pasta 2 corrugada
700	1.71	1.55	1.58	1.29
750	0.77	0.72	0.80	0.75
800	0.39	0.37	0.45	0.40
850	0.21	0.19	0.24	0.25
900	0.13	0.12	0.17	0.18
Diferencia promedio (%)		-6		-5

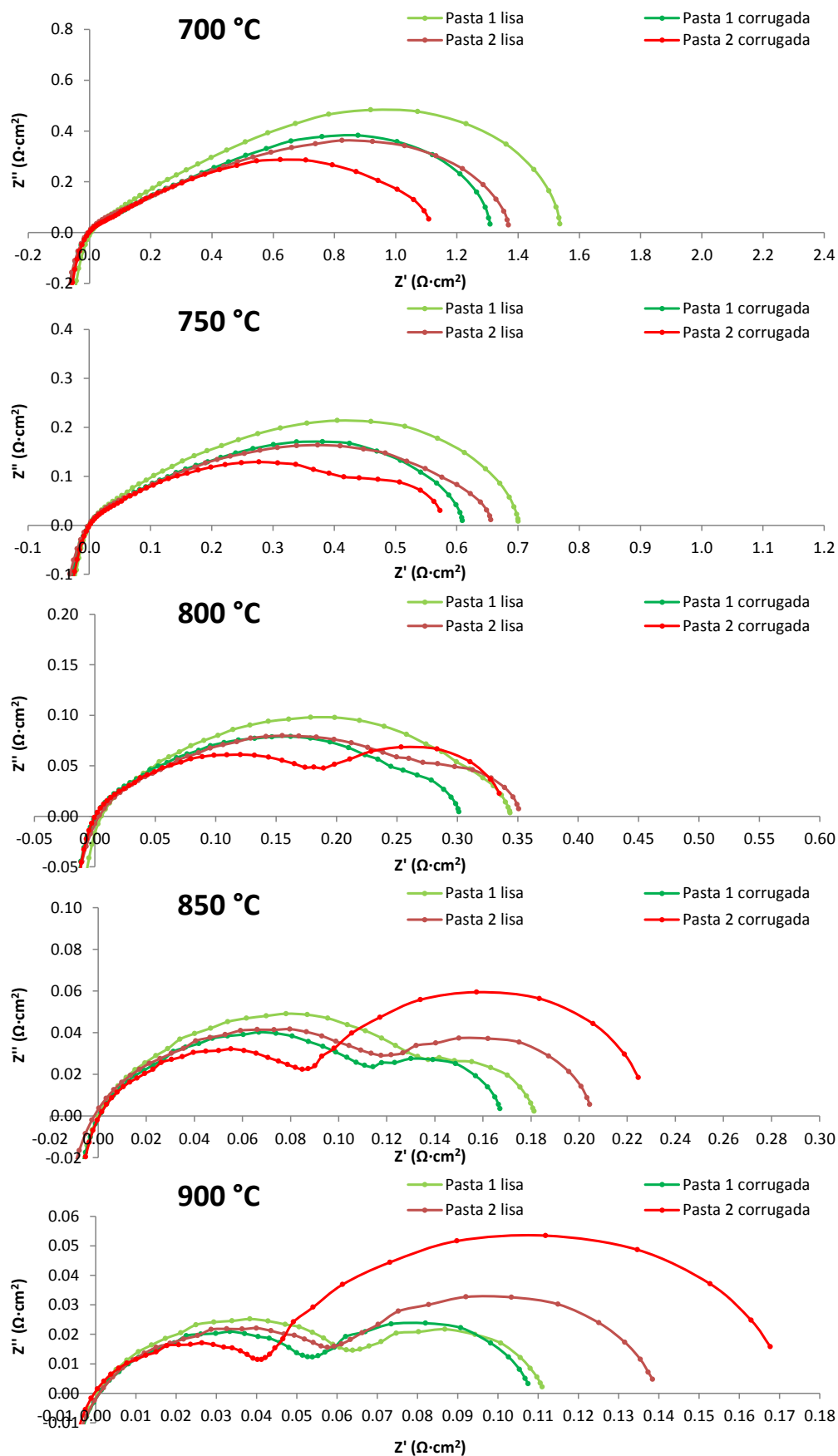


Figura 5.29 Diagramas de Nyquist de las celdas simétricas, en función de la pasta utilizada, para diferentes temperaturas de operación.

Realizamos el ajuste a circuito equivalente de estos resultados, utilizando el modelo ya mostrado en la Figura 2.23. En la Tabla 5.13, la Tabla 5.14, la Tabla 5.15 y la Tabla 5.16 se muestran los valores obtenidos para la componente de muy alta frecuencia ( $R_1$ ), alta frecuencia ( $R_2$ ), baja frecuencia ( $R_3$ ) y muy baja frecuencia ( $R_4$ ), respectivamente. Todos ellos se representan gráficamente en la Figura 5.30. Para facilitar la discusión, se han incluido también los datos de las muestras lisa y corrugada (sinterizada con una presión de 4.9 kPa) de la serie con el perfil de rugosidad moderada elaborada mediante la pasta 0, que se ha descrito en el apartado 5.4.

Tabla 5.13 Valores de resistencia de polarización ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) de la componente  $R_1$  de las celdas simétricas, para diferentes temperaturas de operación.

Temperatura (°C)	Pasta 0 Lisa	Pasta 0 corrugada (moderada)	Pasta 1 lisa	Pasta 1 corrugada (profunda)	Pasta 2 lisa	Pasta 2 corrugada (profunda)
700	$0.59 \pm 0.02$	$0.50 \pm 0.03$	$0.189 \pm 0.005$	$0.28 \pm 0.01$	$0.27 \pm 0.01$	$0.141 \pm 0.017$
750	$0.35 \pm 0.02$	$0.32 \pm 0.03$	$0.09 \pm 0.01$	$0.13 \pm 0.01$	$0.14 \pm 0.01$	$0.16 \pm 0.03$
800	$0.11 \pm 0.02$	$0.09 \pm 0.01$	$0.045 \pm 0.002$	$0.68 \pm 0.011$	$0.09 \pm 0.03$	$0.057 \pm 0.005$
850	-	-	-	-	-	-
900	-	-	-	-	-	-
Diferencia promedio (%)		-9		+46		-22

Tabla 5.14 Valores de resistencia de polarización ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) de la componente  $R_2$  de las celdas simétricas, para diferentes temperaturas de operación.

Temperatura (°C)	Pasta 0 Lisa	Pasta 0 corrugada (moderada)	Pasta 1 lisa	Pasta 1 corrugada (profunda)	Pasta 2 lisa	Pasta 2 corrugada (profunda)
700	$0.88 \pm 0.10$	$0.64 \pm 0.06$	$0.70 \pm 0.08$	$0.60 \pm 0.06$	$0.67 \pm 0.12$	$0.55 \pm 0.05$
750	$0.34 \pm 0.04$	$0.28 \pm 0.03$	$0.29 \pm 0.05$	$0.24 \pm 0.05$	$0.24 \pm 0.06$	$0.25 \pm 0.06$
800	$0.27 \pm 0.02$	$0.21 \pm 0.01$	$0.14 \pm 0.03$	$0.12 \pm 0.03$	$0.09 \pm 0.01$	$0.09 \pm 0.02$
850	$0.14 \pm 0.01$	$0.09 \pm 0.01$	$0.09 \pm 0.01$	$0.08 \pm 0.01$	$0.09 \pm 0.01$	$0.06 \pm 0.01$
900	$0.08 \pm 0.01$	$0.05 \pm 0.01$	$0.034 \pm 0.003$	$0.034 \pm 0.003$	$0.06 \pm 0.01$	$0.018 \pm 0.004$
Diferencia promedio (%)		-28		-14		-21



Tabla 5.15 Valores de resistencia de polarización ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) de la componente  $R_3$  de las celdas simétricas, para diferentes temperaturas de operación.

Temperatura (°C)	Pasta 0 Lisa	Pasta 0 corrugada (moderada)	Pasta 1 lisa	Pasta 1 corrugada (profunda)	Pasta 2 lisa	Pasta 2 corrugada (profunda)
700	1.00 ± 0.06	0.56 ± 0.05	0.82 ± 0.07	0.68 ± 0.06	0.64 ± 0.10	0.59 ± 0.01
750	0.43 ± 0.04	0.31 ± 0.03	0.39 ± 0.05	0.35 ± 0.05	0.40 ± 0.07	0.20 ± 0.06
800	0.16 ± 0.01	0.11 ± 0.01	0.18 ± 0.03	0.13 ± 0.05	0.19 ± 0.02	0.07 ± 0.02
850	0.140 ± 0.002	0.09 ± 0.01	0.07 ± 0.01	0.05 ± 0.02	0.06 ± 0.01	0.03 ± 0.01
900	0.040 ± 0.003	0.04 ± 0.01	0.029 ± 0.002	0.025 ± 0.002	0.02 ± 0.01	0.023 ± 0.003
Diferencia promedio (%)		-37		-18		-31

Tabla 5.16 Valores de resistencia de polarización ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ) de la componente  $R_4$  de las celdas simétricas, para diferentes temperaturas de operación.

Temperatura (°C)	Pasta 0 Lisa	Pasta 0 corrugada (moderada)	Pasta 1 lisa	Pasta 1 corrugada (profunda)	Pasta 2 lisa	Pasta 2 corrugada (profunda)
700	-	-	-	-	-	-
750	-	-	-	-	0.02 ± 0.01	0.14 ± 0.01
800	-	-	0.024 ± 0.003	0.046 ± 0.002	0.087 ± 0.003	0.178 ± 0.002
850	0.009 ± 0.001	0.010 ± 0.001	0.043 ± 0.001	0.057 ± 0.002	0.097 ± 0.001	0.147 ± 0.002
900	0.014 ± 0.001	0.013 ± 0.001	0.056 ± 0.001	0.062 ± 0.001	0.088 ± 0.001	0.140 ± 0.002
Diferencia promedio (%)		-4		+46		+242

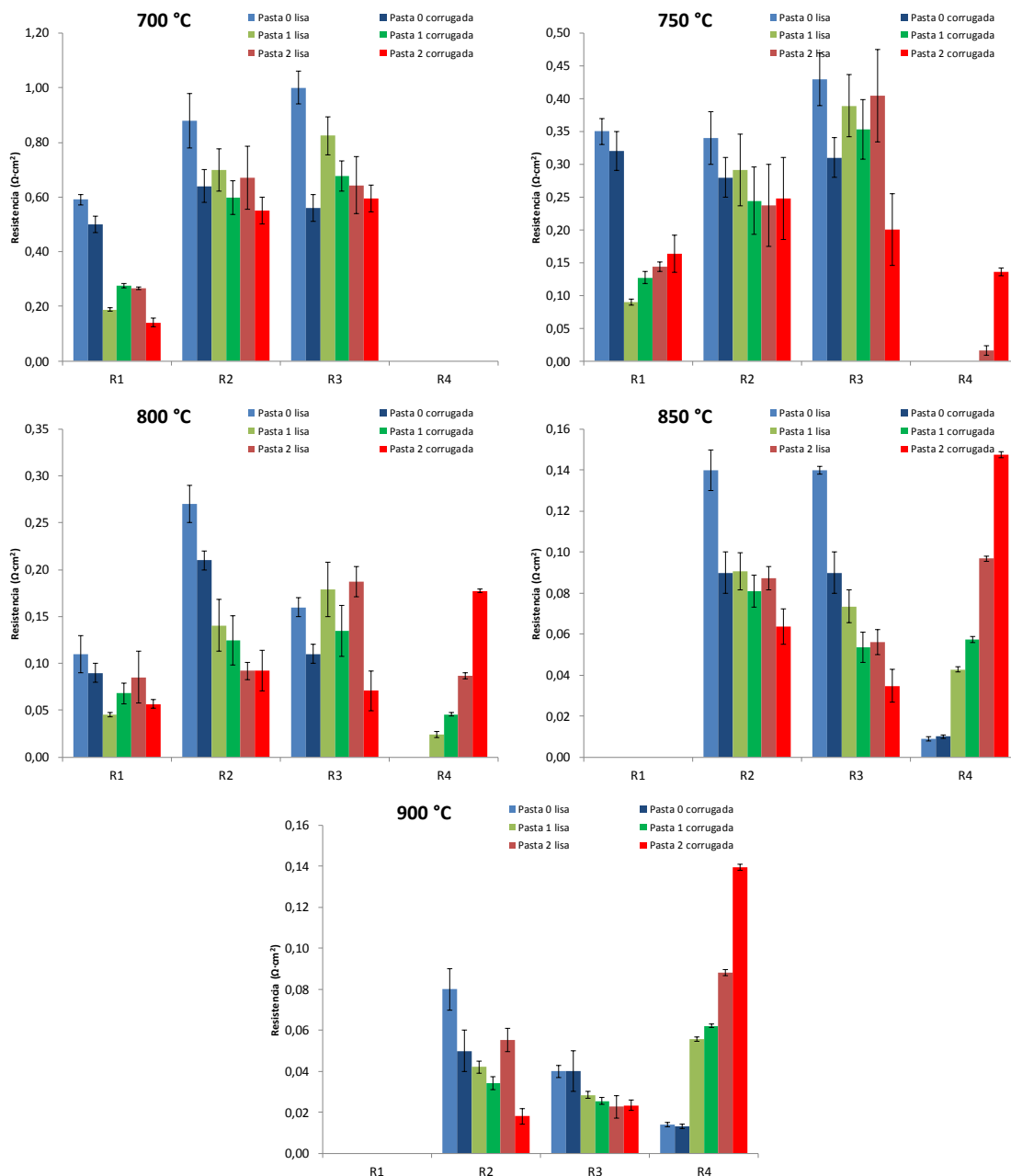


Figura 5.30 Desglose de los valores de resistencia de polarización de las diferentes contribuciones a las medidas de las celdas simétricas, para diferentes temperaturas de operación.

Las medidas electroquímicas ponen de manifiesto que en las celdas fabricadas con estas nuevas suspensiones, con mayor carga en sólidos y menor contenido en aglomerante, se produce una mejora en los procesos electrocatalíticos ( $R_2$  y  $R_3$ ) pero a su vez un empeoramiento de la componente de baja frecuencia ( $R_4$ ) asociada a fenómenos difusivos. Es decir, las celdas parecen tener una mayor densidad de zona activa de reacción pero una peor circulación de gases. Estas pérdidas de difusión son independientes de la temperatura, siendo poco significativas a menos de 800 °C dado que la resistencia del resto de procesos es superior y quedan enmascaradas. La componente  $R_1$ , relacionada con la presencia de fases secundarias, también ha

disminuido en estas dos nuevas series respecto de la elaborada con la pasta 0 y con el perfil de rugosidad moderada. En la serie fabricada con la pasta 1 esta componente empeora en la celda rugosa respecto de la lisa, mientras que en la serie fabricada con la pasta 2 el valor es similar en ambos casos. En consecuencia, las celdas simétricas fabricadas con la pasta 1 y la pasta 2 tienen unos buenos valores de resistencia de polarización a temperaturas inferiores a 800 °C, mientras que a temperaturas superiores los resultados empeoran. Podemos destacar que la celda corrugada con perfil de rugosidad profunda fabricada con la pasta 2 presenta la menor resistencia de polarización de todo este trabajo a la temperatura de operación de 700 °C.

La caracterización microestructural puso de manifiesto que los electrodos de estas dos series de celdas presentan una porosidad inferior a los de la serie con perfil de rugosidad moderada. Por un lado, menor porosidad implica mayor densidad de material de electrodo (LSM-YSZ), y por consiguiente mayor volumen de zona activa de reacción, mejorando la actividad electrocatalítica (componentes  $R_2$  y  $R_3$ ). Por otro lado esta menor porosidad, unida a los mayores espesores que se han obtenido, provocan una mayor tortuosidad del camino del oxígeno gaseoso hasta la zona activa de reacción, lo que explica el aumento de la resistencia asociada a la componente difusiva ( $R_4$ ). Esto es más acusado en las celdas con electrolito corrugado, dado que en el fondo de los pozos no es posible la circulación lateral y por lo tanto la vía de acceso del gas es más limitada. Entonces, puede observarse que las componentes  $R_2$  y  $R_3$  tienden a decrecer progresivamente para cada una de las seis celdas analizadas, en el orden en el que aparecen. Con la componente  $R_4$  ocurre justo lo contrario, mientras que la componente  $R_1$  no parece seguir ninguna tendencia clara.

Para estimar hasta qué punto ha mejorado la actividad electrocatalítica, hemos representado en la Tabla 5.17 los valores de resistencia de polarización de estas seis celdas descontando la componente difusiva  $R_4$ . Podemos ver que descartando esta componente los resultados de las celdas con rugosidad profunda (fabricadas con la pasta 1 y la pasta 2) mejoran notablemente, mientras que los de rugosidad moderada (fabricadas con la pasta 0) apenas varían. Esto demuestra que en las celdas fabricadas con la pasta 0 la polarización por concentración no era un factor limitante, debido a la mayor porosidad de los electrodos, mientras que sí ha pasado a serlo en las series fabricadas con la pasta 1 y la pasta 2. Además, descartando la componente difusiva, podemos ver que en ambas series las celdas corrugadas con perfil profundo mejoran a las respectivas celdas lisas. La mejora entre celda lisa y celda corrugada es algo mayor

en la serie fabricada con la pasta 2 (sin aglomerante) que en la serie fabricadas con la pasta 1 (con un 1.5 wt.% de aglomerante). Esto puede deberse a que al prescindir completamente de este aditivo, el mojado es mejor y la porosidad ligeramente menor, repercutiendo positivamente en la posterior adhesión entre el electrodo y el electrolito corrugado.

Tabla 5.17 Valores de resistencia de polarización ( $\Omega \cdot \text{cm}^2$ ), descontando la componente  $R_4$ , de las celdas simétricas para diferentes temperaturas de operación.

Temperatura (°C)	Pasta 0 Lisa	Pasta 0 corrugada (moderada)	Pasta 1 lisa	Pasta 1 corrugada (profunda)	Pasta 2 lisa	Pasta 2 corrugada (profunda)
700	2.47	1.70	1.71	1.55	1.58	1.29
750	1.17	0.91	0.77	0.72	0.73	0.55
800	0.54	0.41	0.37	0.33	0.35	0.21
850	0.27	0.17	0.16	0.13	0.15	0.09
900	0.13	0.09	0.07	0.06	0.08	0.04
Diferencia promedio (%)		-25		-12		-32

En cualquier caso, incluso descontando la contribución difusiva, la mejora obtenida entre celdas lisas y celdas mecanizadas de estas dos series es inferior a lo que cabría esperar. Según los cálculos expresados en el apartado 5.5.1, estimamos que la superficie de contacto electrodo-electrolito aumenta un factor 2.3 con este perfil de rugosidad profunda, mientras que los valores de mejora en la resistencia de polarización está lejos de esta cifra. Una de las causas podría ser que en esta interfase corrugada no todas las zonas tendrán la misma actividad electroquímica, siendo mayores los gradientes cuanto mayor sea la rugosidad. El camino a través del electrolito será más corto para los iones  $\text{O}^{2-}$  disociados en el fondo de los pozos, por lo que probablemente esta zona tendrá un mayor potencial electrocatalítico y una mayor densidad de corriente. Del mismo modo, la contribución de la zona activa de reacción localizada en las crestas del perfil corrugado sería mínima, y por lo tanto la mejora en la resistencia de polarización no será proporcional al aumento de área. También hay que considerar que la zona activa de reacción de los electrodos es realmente un volumen que, como hemos señalado anteriormente, comprende un espesor de unas 10  $\mu\text{m}$ . Si el período con el que se repite este perfil de corrugado es muy inferior a este espesor, tal como se

ilustra en la Figura 5.31 (dcha.), el incremento de volumen no será proporcional al incremento de la superficie de contacto.

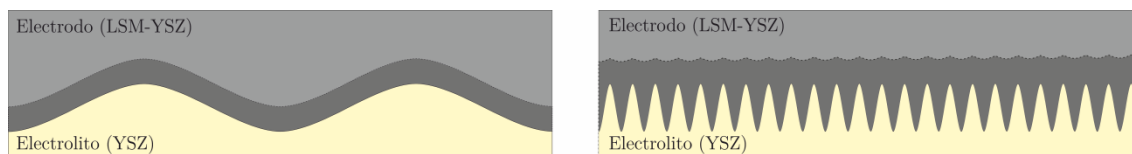


Figura 5.31 Representación del volumen activo de reacción, correspondiente a la zona de color gris oscuro, para una interfase electrodo-electrolito corrugada con un período superior (izda.) e inferior (dcha.) al espesor de la zona activa de reacción.

Por otra parte, hay que señalar que la ecuación de Butler-Volmer para corrientes elevadas (1.27) implica una dependencia logarítmica de la resistencia de polarización respecto de la corriente de intercambio, y no lineal como en la simplificación para bajas corrientes (1.28). Esto significa que la reducción de la resistencia de polarización lograda gracias al corrugado superficial podría ser inferior en operación a la obtenida en estos ensayos de EIS.

## 5.6 Conclusiones

Hemos adaptado la configuración del mecanizado láser para modificar la superficie de electrolitos de YSZ, de forma que aumentemos la superficie de contacto con el electrodo y disminuya la resistencia de polarización. En estas condiciones, mecanizamos sobre placas sinterizadas de YSZ un patrón cuadrado de pozos de unas  $7\ \mu\text{m}$  de profundidad con parámetro de red de  $28\ \mu\text{m}$ . Estimamos que este perfil de rugosidad proporciona un aumento de la superficie de contacto en torno al 20 %.

Utilizando placas de YSZ, con superficie modificada mediante láser por ambos lados, hemos construido celdas simétricas de LSM-YSZ/YSZ/LSM-YSZ por *dip coating*. Hemos tenido que utilizar técnicas de sinterización asistida por presión para obtener un buen contacto electrodo-electrolito en el fondo de los pozos. La resistencia de polarización resultó ser, en promedio, un 28 % inferior a la obtenida con celdas en las que no se modificó la superficie del electrolito. Mediante espectroscopia de impedancia demostramos que esta disminución se debe a la reducción de los términos de actividad electrocatalítica asociados al incremento de superficie de contacto.

En una segunda etapa, mecanizamos sobre placas de YSZ un patrón hexagonal formado por pozos de  $24\ \mu\text{m}$  de profundidad y parámetro de red  $24\ \mu\text{m}$ . Hemos calculado que el aumento de superficie que proporciona está en torno al 130 %. Para depositar el cátodo de LSM-YSZ ensayamos distintas formulaciones de suspensiones

para *dip coating*, aumentando la carga en sólidos, ya que las utilizadas habitualmente para superficies lisas o con baja rugosidad no ofrecían prestaciones adecuadas. Los mejores resultados los obtuvimos con suspensiones en base etanol con un 20 % en volumen de sólidos, un 0.5 % en peso de dispersante y sin aglomerante. Los resultados electroquímicos demostraron que los términos de activación disminuían, sin embargo el término de transporte de gases aumentaba. Los análisis microestructurales revelaron que la porosidad de los electrodos disminuía considerablemente, pasando de un 40 % a un 30 % en volumen, lo que explica estos resultados.

Hemos demostrado que el mecanizado láser también es una metodología útil para reducir la resistencia de polarización de dispositivos SOFC. La técnica es muy versátil, permitiendo modificar la superficie y producir patrones con un rango amplio de periodicidad espacial y profundidad de los pozos. Las limitaciones se encuentran realmente en la deposición de los electrodos, ya que la rugosidad de la superficie influye notablemente en la adherencia con el electrolito.

## 5.7 Referencias

- [1] J. Sasahara, S. W. Cha, A. Chang-Chien, T. Kubota, N. Kuriyama, S.-J. J. Lee, Y. Liu, R. O'hayre, F. B. Prinz, Y. Saito, *Fuel cell with patterned electrolyte/electrode interface*, U.S. Patent 20020012825A1 (2002)
- [2] Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomida, O. Yamamoto, *Cathodic Polarization Phenomena of Perovskite Oxide Electrodes with Stabilized Zirconia*, Journal of The Electrochemical Society, 134, pp. 2656-2661 (1987)
- [3] A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Materials and concepts for solid oxide fuel cells (SOFCs) in stationary and mobile applications*, Journal of Power Sources, 127, pp. 273-283 (2004)
- [4] J. Mizusaki, H. Tagawa, K. Tsuneyoshi, A. Sawata, *Reaction-kinetics and microstructure of the solid oxide fuel-cells air electrode La<sub>0.6</sub>Ca<sub>0.4</sub>MnO<sub>3</sub>/YSZ*, Journal of the Electrochemical Society, 138, pp. 1867-1873 (1991)
- [5] E. Wachsman, T. Ishihara, J. Kilner, *Low-temperature solid-oxide fuel cells*, MRS Bulletin, 39, pp. 773-779 (2014)
- [6] K. Miyawaki, M. Kishimoto, H. Iwai, M. Saito, H. Yoshida, *Comprehensive understanding of the active thickness in solid oxide fuel cell anodes using experimental, numerical and semi-analytical approach*, Journal of Power Sources, 267, pp. 503-514 (2014)
- [7] M. Brown, S. Primdahl, M. Mogensen, *Structure/performance relations for Ni/Yttria-stabilized zirconia anodes for solid oxide fuel cells*, Journal of The Electrochemical Society, 147, pp. 475-485 (2000)
- [8] A. Barbucci, M. P. Carpanese, M. Viviani, N. Vatisstas, C. Nicoletta, *Morphology and electrochemical activity of SOFC composite cathodes: I. experimental analysis*, Journal of Applied Electrochemistry, 39, pp. 513-521 (2009)
- [9] S. B. Adler, *Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes*, Chemical Reviews, 104, pp. 4791-4844 (2004)
- [10] D. Ding, X. Li, S. Y. Lai, K. Gerdes, M. Liu, *Enhancing SOFC cathode performance by surface modification through infiltration*, Energy & Environmental Science, 7, pp. 552-575 (2014)
- [11] H. Shimada, K. Takizawa, H. Michibata, A. Hagiwara, M. Ihara, *Equivalent Circuit Model Analysis of Microstructure-Controlled LSM/ScSZ Composite Cathodes by Powder Slurry Impregnation Method*, Journal of The Electrochemical Society, 162, pp. F40-F53 (2015)
- [12] W. Z. Zhu, S. C. Deevi, *A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells*, Materials Science and Engineering: A, 362, pp. 228-239 (2003)

- [13] J. An, J. H. Shim, Y.-B. Kim, J. S. Park, W. Lee, T. M. Gür, F. B. Prinz, *MEMS-based thin-film solid-oxide fuel cells*, MRS Bulletin, 39, pp. 798-804 (2014)
- [14] C.-C. Chao, C.-M. Hsu, Y. Cui, F. B. Prinz, *Improved Solid Oxide Fuel Cell Performance with Nanostructured Electrolytes*, ACS Nano, 5, pp. 5692-5696 (2011)
- [15] M. Motoyama, C.-C. Chao, J. An, H. J. Jung, T. M. Gür, F. B. Prinz, *Nanotubular Array Solid Oxide Fuel Cell*, ACS Nano, 8, pp. 340-351 (2014)
- [16] R. Thomas, G. Henning, S. Lukas, E. Pierre, R. J. L. M., B. H. Anja, G. L. J., *Microscopic and Nanoscopic Three-Phase-Boundaries of Platinum Thin-Film Electrodes on YSZ Electrolyte*, Adv. Funct. Mater., 21, pp. 565-572 (2011)
- [17] D. Herbstritt, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Modelling and DC-polarisation of a three dimensional electrode/electrolyte interface*, Journal of the European Ceramic Society, 21, pp. 1813-1816 (2001)
- [18] M. Gao, C. X. Li, M. D. Wang, H. L. Wang, C. J. Li, *Influence of the Surface Roughness of Plasma-Sprayed YSZ on LSM Cathode Polarization in Solid Oxide Fuel Cells*, Key Engineering Materials, 373-374, pp. 641-644 (2008)
- [19] X.-M. Wang, C.-J. Li, C.-X. Li, G.-J. Yang, *Microstructure and Electrochemical Behavior of a Structured Electrolyte/LSM-Cathode Interface Modified by Flame Spraying for Solid Oxide Fuel Cell Application*, Journal of Thermal Spray Technology, 19, pp. 311-316 (2010)
- [20] X.-M. Wang, C.-X. Li, J.-Y. Huang, G.-J. Yang, C.-J. Li, *Deposition mechanism of convex YSZ particles and effect of electrolyte/cathode interface structure on cathode performance of solid oxide fuel cell*, International Journal of Hydrogen Energy, 39, pp. 13650-13657 (2014)
- [21] Y. Xu, F. Tsumori, T. Osada, H. Miura, *Improvement of solid oxide fuel cell by imprinted micropatterns on electrolyte*, IET Micro & Nano Letters, 8, pp. 571-574 (2013)
- [22] F. Tsumori, Y. Tanaka, Y. Xu, T. Osada, H. Miura, *Development of improved solid oxide fuel cell electrolyte sheet by microimprinting for layered material*, Japanese Journal of Applied Physics, 53, pp. 06JK02.01-06JK02.06 (2014)
- [23] F. Tsumori, Y. Xu, Y. Tanaka, T. Osada, H. Miura, *Micrometer-scale Imprinting Process for Ceramic Sheet from Powder Compound Material*, Procedia Engineering, 81, pp. 1433-1438 (2014)
- [24] H. Dai, S. He, H. Chen, L. Guo, *A novel method of modifying electrolyte surface at mesoscale for intermediate-temperature solid oxide fuel cells*, Ceramics International, 42, pp. 2045-2050 (2016)



- [25] A. Konno, H. Iwai, M. Saito, H. Yoshida, *A corrugated mesoscale structure on electrode-electrolyte interface for enhancing cell performance in anode-supported SOFC*, Journal of Power Sources, 196, pp. 7442-7449 (2011)
- [26] H. Iwai, A. Kuroyanagi, M. Saito, A. Konno, H. Yoshida, T. Yamada, S. Nishiwaki, *Power generation enhancement of solid oxide fuel cell by cathode-electrolyte interface modification in mesoscale assisted by level set-based optimization calculation*, Journal of Power Sources, 196, pp. 3485-3495 (2011)
- [27] A. Konno, H. Iwai, K. Inuyama, A. Kuroyanagi, M. Saito, H. Yoshida, K. Kodani, K. Yoshikata, *Mesoscale-structure control at anode/electrolyte interface in solid oxide fuel cell*, Journal of Power Sources, 196, pp. 98-109 (2011)
- [28] F. Delloro, M. Viviani, *Simulation study about the geometry of electrode-electrolyte contact in a SOFC*, Journal of Electroceramics, 29, pp. 216-224 (2012)
- [29] S. Masciandaro, M. Torrell, P. Leone, A. Tarancón, *Three-dimensional printed yttria-stabilized zirconia self-supported electrolytes for solid oxide fuel cell applications*, Journal of the European Ceramic Society (2017), *in press*.
- [30] N. M. Farandos, L. Kleiminger, T. Li, A. Hankin, G. H. Kelsall, *Three-dimensional Inkjet Printed Solid Oxide Electrochemical Reactors. I. Yttria-stabilized Zirconia Electrolyte*, Electrochimica Acta, 213, pp. 324-331 (2016)
- [31] J. C. Russ, *Correcting Imaging Defects*, en *The image processing handbook*, pp. 199-268, CRC press (2016)
- [32] G. Skandan, *Processing of nanostructured zirconia ceramics*, Nanostructured Materials, 5, pp. 111-126 (1995)
- [33] S. H. Lee, G. L. Messing, M. Awano, *Sintering arches for cosintering camber-free SOFC multilayers*, Journal of the American Ceramic Society, 91, pp. 421-427 (2008)
- [34] J. Aguilar-Arias, D. Hotza, P. Lenormand, F. Ansart, *Planar Solid Oxide Fuel Cells Using PSZ, Processed by Sequential Aqueous Tape Casting and Constrained Sintering*, Journal of the American Ceramic Society, 96, pp. 3075-3083 (2013)
- [35] V. Sarin, U. Pal, S. Gopalan, *Development of hot pressing as a low cost processing technique for fuel cell fabrication*, ORNL (2003)
- [36] M. J. Jorgensen, M. Mogensen, *Impedance of solid oxide fuel cell LSM/YSZ composite cathodes*, Journal of the Electrochemical Society, 148, pp. A433-A442 (2001)

- [37] J.-D. Kim, G.-D. Kim, J.-W. Moon, Y.-i. Park, W.-H. Lee, K. Kobayashi, M. Nagai, C.-E. Kim, *Characterization of LSM-YSZ composite electrode by ac impedance spectroscopy*, *Solid State Ionics*, 143, pp. 379-389 (2001)
- [38] E. P. Murray, T. Tsai, S. A. Barnett, *Oxygen transfer processes in (La,Sr)MnO<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-stabilized ZrO<sub>2</sub> cathodes: an impedance spectroscopy study*, *Solid State Ionics*, 110, pp. 235-243 (1998)
- [39] S. P. Jiang, J. G. Love, Y. Ramprakash, *Electrode behaviour at (La,Sr)MnO<sub>3</sub>/Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-ZrO<sub>2</sub> interface by electrochemical impedance spectroscopy*, *Journal of Power Sources*, 110, pp. 201-208 (2002)
- [40] J. Nielsen, J. Hjelm, *Impedance of SOFC electrodes: A review and a comprehensive case study on the impedance of LSM:YSZ cathodes*, *Electrochimica Acta*, 115, pp. 31-45 (2014)
- [41] S. B. Adler, *Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes*, *Chemical Reviews*, 104, pp. 4791-4843 (2004)
- [42] R. Barfod, M. Mogensen, T. Klemensø, A. Hagen, Y.-L. Liu, P. V. Hendriksen, *Detailed characterization of anode-supported SOFCs by impedance spectroscopy*, *Journal of The Electrochemical Society*, 154, pp. B371-B378 (2007)
- [43] A. Leonide, V. Sonn, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, *Evaluation and modeling of the cell resistance in anode-supported solid oxide fuel cells*, *Journal of The Electrochemical Society*, 155, pp. B36-B41 (2008)
- [44] Z. Jiang, Z. Lei, B. Ding, C. Xia, F. Zhao, F. Chen, *Electrochemical characteristics of solid oxide fuel cell cathodes prepared by infiltrating (La, Sr) MnO<sub>3</sub> nanoparticles into yttria-stabilized bismuth oxide backbones*, *international journal of hydrogen energy*, 35, pp. 8322-8330 (2010)
- [45] S. D. Ebbesen, X. Sun, M. B. Mogensen, *Understanding the processes governing performance and durability of solid oxide electrolysis cells*, *Faraday discussions*, 182, pp. 393-422 (2015)
- [46] A. Lasia, *Impedance of Porous Electrodes*, *ECS Transactions*, 13, pp. 1-18 (2008)
- [47] X. G. Cao, S. P. Jiang, *Identification of oxygen reduction processes at (La,Sr)MnO<sub>3</sub> electrode/La<sub>0.5</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26.25</sub> apatite electrolyte interface of solid oxide fuel cells*, *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, pp. 2421-2431 (2013)
- [48] J. T. S. Irvine, D. C. Sinclair, A. R. West, *Electroceramics: Characterization by Impedance Spectroscopy*, *Advanced Materials*, 2, pp. 132-138 (1990)

- [49] B. A. Boukamp, *A Linear Kronig-Kramers Transform Test for Impedance Data Validation*, Journal of The Electrochemical Society, 142, pp. 1885-1894 (1995)
- [50] Q.-A. Huang, R. Hui, B. Wang, J. Zhang, *A review of AC impedance modeling and validation in SOFC diagnosis*, Electrochimica Acta, 52, pp. 8144-8164 (2007)
- [51] Z. Jiang, Z. Lei, B. Ding, C. Xia, F. Zhao, F. Chen, *Electrochemical characteristics of solid oxide fuel cell cathodes prepared by infiltrating (La,Sr)MnO<sub>3</sub> nanoparticles into yttria-stabilized bismuth oxide backbones*, International Journal of Hydrogen Energy, 35, pp. 8322-8330 (2010)
- [52] B. Segre, K. Mahler, *On the Densest Packing of Circles*, The American Mathematical Monthly, 51, pp. 261-270 (1944)
- [53] R. Moreno, *Coloidequímica de suspensiones*, en *Reología de suspensiones cerámicas*, pp. 167-244, Consejo Superior de Investigaciones Científicas (2005)
- [54] V. Moreno, R. M. Bernardino, D. Hotza, *Mechanical Behavior of Yttria-Stabilized Zirconia Aqueous Cast Tapes and Laminates*, Journal of Ceramics, 2014, pp. 1-5 (2014)
- [55] L. Gómez, M. T. Colomer, J. Escobar, R. Moreno, *Manufacture of a non-stoichiometric LSM cathode SOFC material by aqueous tape casting*, Journal of the European Ceramic Society, 33, pp. 1137-1143 (2013)
- [56] R. Fernández-González, T. Molina, S. Savvin, R. Moreno, A. Makradi, P. Núñez, *Fabrication and electrical characterization of several YSZ tapes for SOFC applications*, Ceramics International, 40, pp. 14253-14259 (2014)



## 6. Conclusiones

---

En esta tesis hemos demostrado la aplicabilidad del mecanizado láser a las pilas SOFC, con el objetivo de introducir mejoras que no serían posibles con las técnicas tradicionales. Esta tecnología permite eliminar material de zonas seleccionadas, y de este modo realizar un microestructurado con una precisión de unas pocas micras. Por lo tanto, el aspecto más destacable de este trabajo es la aplicación de una técnica de procesado de materiales relativamente moderna a la fabricación de este tipo de pilas de combustible, conocido desde hace tiempo pero todavía no viables comercialmente.

Hemos abordado la mejora del rendimiento de celdas SOFC a partir de dos vías diferentes, ambas mediante mecanizado láser. Por un lado, para reducir la resistencia óhmica, hemos preparado membranas electrolíticas de 8YSZ con el espesor rebajado en zonas seleccionadas. Por otro lado, para reducir la resistencia de polarización, hemos modificado la superficie de estas membranas de forma que aumente la interfase electrodo-electrolito. El mecanizado láser se trata de una técnica sustractiva, por lo que en ambos casos se obtienen las membranas finales a partir de un único sustrato original. De este modo, la integridad mecánica y térmica de las mismas no se ve comprometida.

Hemos determinado los parámetros del mecanizado láser que resultan más adecuados para cada una de las tareas. Para fabricar electrolitos adelgazados buscamos maximizar la velocidad de eliminación de material, por lo que acabamos eligiendo el mecanizado vectorial, con pulsos solapados y con el sustrato situado 450  $\mu\text{m}$  por encima de la posición de foco. Por el contrario, para microestructurar la superficie hemos utilizado el mecanizado de *bitmap*, por sus mayores posibilidades a la hora de distribuir los pulsos, que en este caso no están solapados, así como su mayor precisión. Este tipo de mecanizado se realiza con el sustrato en la posición de foco. La caracterización de la superficie mecanizada mediante microscopía electrónica nos ha permitido comprobar que queda recubierta por nanopartículas provenientes del residuo de ablación. El microanálisis por rayos X característicos confirmó que se trata del mismo material del sustrato, 8YSZ, por lo que no es perjudicial para el comportamiento electroquímico de las celdas SOFC. Del mismo modo, hemos analizado las tensiones residuales mediante EBSD, verificando que el mecanizado láser sólo modifica la forma y el tamaño de los

más superficiales, en torno a 1  $\mu\text{m}$  de profundidad. Tampoco se aprecian variaciones significativas en el estado tensional de la membrana. Por otro lado, hemos realizado una caracterización mecánica de las membranas mecanizadas, a partir de ensayos de flexión a tres puntos. Los resultados, ajustados mediante estadística de Weibull, nos mostraron que la resistencia mecánica promedio de las membranas mecanizadas disminuye aproximadamente un 26 %. La causa más probable de que esto ocurra son las microgrietas superficiales que origina el mecanizado láser, observables mediante microscopía electrónica. En cualquier caso, la tensión máxima que pueden resistir las membranas con una elevada probabilidad de supervivencia no se modifica apreciablemente. También hemos verificado, mediante espectroscopia de impedancia, que las celdas simétricas de LSM-YSZ/YSZ/LSM-YSZ preparadas con estos electrolitos mecanizados presentan una resistencia de polarización ligeramente inferior. Esto posiblemente se deba al aumento de la rugosidad y al recubrimiento de nanopartículas, que incrementan la superficie de contacto electrodo-electrolito. En base a los resultados que hemos obtenido con todas estas técnicas de caracterización, creemos que las membranas mecanizadas presentan propiedades adecuadas para ser utilizadas en la preparación de celdas SOFC soportadas en el electrolito.

Por un lado, para fabricar membranas electrolíticas de YSZ adelgazadas, hemos determinado una geometría capaz de resistir los esfuerzos que van a tener que soportar durante la fabricación y la operación de las celdas. El análisis de estos esfuerzos nos ha permitido determinar que los de mayor magnitud son los producidos durante el ciclo de enfriamiento tras la sinterización del ánodo, de aproximadamente 300 MPa. Si consideramos también los que se producen durante la contracción por la sinterización de este electrodo, obtenemos valores próximos a 400 MPa. Al tratarse de esfuerzos de compresión sobre secciones delgadas, el factor limitante es el fallo por pandeo. En consecuencia, la relación entre el espesor y el diámetro de las zonas adelgazadas de las membranas debe estar por encima del valor crítico de pandeo, considerando estos valores de tensión. Por esto, hemos optado por una configuración formada por zonas circulares de 0.5 mm de radio y 20  $\mu\text{m}$  de espesor, distribuidas en red hexagonal, manteniendo el área circundante con el espesor original de 150  $\mu\text{m}$  para que actúe como soporte mecánico. Utilizando estas membranas como soporte, hemos fabricado celdas SOFC completas. Tanto el ánodo de Ni-YSZ como el cátodo de LSM-YSZ se han depositado por *dip coating*, y han podido ser sinterizados sin que se produzcan grietas pasantes en el electrolito. Esto puede comprobarse dado que la tensión de circuito abierto de las celdas alcanza valores cercanos al teórico, lo que demuestra que no existe

intercambio gaseoso entre las cámaras anódica y catódica. Sin embargo, la resistencia óhmica de estas celdas no se ha reducido lo que correspondería, teniendo en cuenta el espesor promedio de los electrolitos. Esto se debe a los problemas de adherencia del ánodo sobre las zonas mecanizadas y a un insuficiente espesor del ánodo en algunas zonas. Entonces, para la fabricación de celdas con estas membranas electrolíticas adelgazadas, será necesario optimizar la deposición de electrodos.

Por otro lado, para fabricar membranas de YSZ con la superficie modificada, en primer lugar elegimos una geometría consistente en pulsos distribuidos en red cuadrada con un parámetro de red de 28  $\mu\text{m}$ . Cada uno de los pozos tiene una profundidad de unas 7  $\mu\text{m}$ , con lo que estimamos que el aumento de la superficie de contacto electrolito-electrodo está en torno al 20 %. Utilizando membranas mecanizadas por ambas caras con esta configuración, hemos construido celdas simétricas de LSM-YSZ/YSZ/LSM-YSZ por *dip coating*. Hemos tenido que utilizar técnicas de sinterización asistida por presión para obtener un buen contacto electrodo-electrolito en el fondo de los pozos. La resistencia de polarización resultó ser, en promedio, un 28 % inferior a la obtenida con celdas fabricadas a partir de electrolitos sin procesar. Mediante espectroscopia de impedancia demostramos que esta disminución se debe a la reducción de los términos de actividad electrocatalítica asociados al incremento de superficie de contacto. Tras obtener estos resultados positivos, pasamos a mecanizar las membranas de YSZ con un patrón consistente en pulsos distribuidos en red hexagonal con un parámetro de red de 24  $\mu\text{m}$ . La profundidad pico-valle de estos pozos es igualmente de unas 24  $\mu\text{m}$ , estimando que logramos un aumento de superficie de aproximadamente un 130 %. Las suspensiones utilizadas para depositar los electrodos no ofrecían prestaciones adecuadas sobre estas superficies corrugadas, por lo que optimizamos su formulación aumentando la carga en sólidos (hasta un 20 vol.% de sólidos en etanol), reduciendo la carga en dispersante (a un 0.5 wt.% en peso) y eliminando el aglomerante. Las celdas simétricas de LSM-YSZ/YSZ/LSM-YSZ que fabricamos con esta metodología mostraron que las pérdidas de activación electroquímica disminuían, pero que las asociadas al transporte de gases aumentaban. Los análisis microestructurales mostraron que esta disminución está asociada con una disminución de la porosidad en el electrodo (del 40 % al 30 % en volumen). Estos resultados nos han demostrado que el mecanizado láser también es una técnica útil para reducir la resistencia de polarización de dispositivos SOFC. Sin embargo, al igual que en el caso anterior, aparecen dificultades en la deposición de los electrodos, ya que la geometría de la superficie afecta a la adherencia con el electrolito.





---

# *Listado de publicaciones y comunicaciones a congresos derivados de la tesis*

---

## *Publicaciones*

J. A. Cebollero, R. Lahoz, M. A. Laguna-Bercero, A. Larrea

*Tailoring the electrode-electrolyte interface of Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) by laser micro-patterning to improve their electrochemical Performance*

J. Power Sources 360 (31) 336-344 (2017)

J. A. Cebollero, R. Lahoz, M. A. Laguna-Bercero, J. I. Peña, A. Larrea, V. M. Orera

*Characterization of laser-processed thin ceramic membranes for electrolyte-supported solid oxide fuel Cells*

Int. J. Hydrogen Energy 42 (19) 13939-13948 (2017)

J. A. Cebollero, R. Lahoz, M. A. Laguna-Bercero, J. I. Peña, A. Larrea, V. M. Orera

*Fabrication and Microstructure of Self-Supporting Thin Ceramic Electrolytes Prepared by Laser Machining*

ECS Transactions 68 (1) 2129-2139 (2015)

## *Contribuciones a congresos*

J. A. Cebollero, M. A. Laguna-Bercero, R. Lahoz, A. Larrea

*Tailoring electrode/electrolyte interfaces to increase SOFC performance by laser micro-patterning*

Comunicación oral en 13th European SOFC & SOE Forum 2018, 03-06 de julio de 2018, Lucerna (Suiza)

R. Lahoz, J. A. Cebollero, M. A. Laguna-Bercero, J. Silva, A. Larrea

*Laser-patterned electrode-electrolyte interfaces for Solid Oxide Fuel Cells*

Comunicación oral en European Materials Research Society Conference E-MRS 2018, 18-22 de junio de 2018, Estrasburgo (Francia)

A. Larrea, J. A. Cebollero, R. Lahoz, M. A. Laguna-Bercero, J. Silva

*Solid oxide fuel cells with laser-patterned electrode-electrolyte interfaces*

Comunicación oral invitada en 7th International Congress on Ceramics, 17-21 de junio de 2018, Foz de Iguazú (Brasil)

---

J. A. Cebollero, R. Lahoz, M. A. Laguna-Bercero, A. Larrea

*Mecanizado láser de electrolitos para mejora del rendimiento electroquímico de pilas de combustible de óxido sólido*

Comunicación oral en I Jornada de Jóvenes Investigadores de Cerámica y Vidrio en el ICMA, 20 de Marzo de 2018, Zaragoza (España)

A. Larrea, J. A. Cebollero, R. Lahoz, M. A. Laguna-Bercero

*Improving the performance of SOFC electrolytes by laser machining*

Comunicación oral invitada en 2017 Joint Workshop on Advanced Ceramic Materials, 1-3 de noviembre de 2017, Pekín (China)

J. A. Cebollero, R. Lahoz, M. A. Laguna-Bercero, A. Larrea

*Mecanizado láser de electrolitos para la mejora del rendimiento electroquímico de pilas de combustible de óxido sólido*

Comunicación oral en Congreso Iberoamericano de Hidrógeno y Pilas de Combustible 2017, 17-20 de octubre de 2017, Huesca (España)

J. A. Cebollero, R. Lahoz, M. A. Laguna-Bercero, A. Larrea

*Mecanizado láser de electrolitos para mejora del rendimiento electroquímico de pilas de combustible de óxido sólido*

Comunicación oral en VI Jornadas de Jóvenes Investigadores del Instituto de Cerámica y Vidrio, 28 de Junio de 2017, Madrid (España)

M. A. Laguna-Bercero, J. A. Cebollero, R. Lahoz, A. Larrea

*Improvement of solid oxide fuel cell performance by tailoring the electrolyte-electrode interface using laser micro patterning*

Comunicación oral en ECerS2017, 9-13 de julio de 2017, Budapest (Hungría)

R. Lahoz, J. A. Cebollero, M. A. Laguna-Bercero, J. I. Peña, A. Larrea

*Laser machining of YSZ ceramics for solid oxide fuel cells (SOFC)*

Presentación de poster en CLEO/Europe-EQEC 2017, 25-29 de junio de 2017, Múnich (Alemania)

J. A. Cebollero, R. Lahoz, M. A. Laguna-Bercero, J.I. Peña, A. Larrea, V. M. Orera

*Improving the performance of SOFC electrolytes by laser machining,*

Comunicación oral en 21st World Hydrogen Energy Conference 2016, 13-16 de junio de 2016, Zaragoza (España)

---

J. A. Cebollero, R. Lahoz, M. A. Laguna-Bercero, J. I. Peña, A. Larrea, V.M. Orera

Fabrication and Microstructure of Self-Supporting Thin Ceramic Electrolytes Prepared by Laser Machining,

Comunicación oral en ECS Conference on Electrochemical Energy Conversion & Storage with SOFC-XIV, 26-31 de junio de 2015, Glasgow (Escocia)

