

Proyecto Fin de Carrera

PROCESADO MEDIANTE FUSIÓN ZONAL ASISTIDA CON LÁSER Y CARACTERIZACIÓN DE ÁNODOS DE NÍQUEL-CIRCONA SOBRE SUTRATOS DE CIRCONA

Autor

Álvaro Cubero Ruiz

Director

Miguel Ángel Laguna Bercero

PONENTE

José Ignacio Peña Torre

Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos
Escuela de Ingeniería y Arquitectura. Universidad de Zaragoza

2012

Repository of the University of Zaragoza – Zaguan

<http://zaguan.unizar.es>

Escuela de Ingeniería y Arquitectura
Universidad de Zaragoza



**Escuela de
Ingeniería y Arquitectura
Universidad Zaragoza**

**PROYECTO FINAL DE CARRERA
INGENIERÍA INDUSTRIAL**

**PROCESADO MEDIANTE FUSIÓN ZONAL ASISTIDA
CON LÁSER Y CARACTERIZACIÓN DE ÁNODOS DE
NÍQUEL-CIRCONA SOBRE SUTRATOS DE CIRCONA**

Autor: Álvaro Cubero Ruiz
Director: Miguel Ángel Laguna Bercero
Ponente: José Ignacio Peña Torre

Zaragoza, Diciembre 2012

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón.
Departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos.
Área de Ciencia de Materiales e Ingeniería Metalúrgica



**Departamento de
Ciencia y Tecnología
de Materiales y Fluidos
Universidad Zaragoza**

PROCESADO MEDIANTE FUSIÓN ZONAL ASISTIDA CON LÁSER Y CARACTERIZACIÓN DE ÁNODOS DE NIÓQUEL-CIRCONA SOBRE SUTRATOS DE CIRCONA.

RESUMEN

El presente proyecto tiene por objetivo mejorar la estabilidad eléctrica y microestructural de los cermets (compuestos cerámico-metálicos) de Ni-YSZ usados típicamente como ánodos en pilas de combustible de óxido sólido (SOFC).

La mejora propuesta está basada en la solidificación direccional de eutécticos mediante la fusión asistida por láser. Este cambio en la microestructura aportará estabilidad a altas temperaturas y mejorará las prestaciones eléctricas del ánodo. Se ha demostrado previamente que los cermets de Ni-YSZ producidos a partir de mezclas eutécticas por fusión zonal asistida con láser, presentan propiedades microestructurales y eléctricas muy ventajosas en comparación con los cermets convencionales. Sin embargo, la integración de los ánodos procesados con láser en la pila de combustible es bastante compleja. En este proyecto, se pretende realizar la integración de dichos ánodos directamente sobre electrolitos de YSZ.

En primer lugar se fabricarán sustratos de YSZ que posteriormente harán las funciones del electrolito de la celda. A continuación se elaborará una suspensión cerámica de NiO-YSZ para recubrir dicho electrolito. Es importante la caracterización reológica de esta pasta porque de ella dependerá la buena adherencia al sustrato, y que se obtenga además un espesor de capa suficiente para ser procesado. Por último se llevará a cabo la integración ánodo-electrolito mediante la técnica de *dip coating*.

Posteriormente se realizará un estudio del procesado plano asistido por láser de las muestras, en función tanto de la potencia suministrada en el proceso como de la velocidad de avance de barrido. Por último se realizará una caracterización microestructural de los recubrimientos procesados mediante microscopía electrónica de barrido, que permita seleccionar las condiciones próximas a las óptimas.

Con los parámetros de procesado seleccionados se fabricarán celdas simétricas (estructura ánodo-electrolito-ánodo). Se reducirá el óxido de níquel a níquel metálico en los ánodos para que aporte la conducción eléctrica y por último se realizará su caracterización eléctrica mediante espectroscopia de impedancias. El objetivo es estudiar la resistencia de polarización que aportan los ánodos a la resistencia total de la celda. Una vez obtenidos todos los resultados se compararán los datos de ánodos eutécticos con los cerámicos (fabricación convencional).

Índice

1. Introducción	1
1.1 Ámbito de desarrollo del proyecto	1
1.2 Objetivo y alcance del proyecto.....	1
1.3 Pilas de combustible.....	2
1.4 SOFC. Pilas de combustible de óxido sólido.....	3
Ánodo: Materiales, reacción y problemática	4
1.5 Eutécticos solidificados direccionalmente (DSE) por láser	5
2. Fabricación de muestras	9
2.1 Preparación de electrolito.....	9
2.2 Suspensión anódica.....	9
2.2.1 Procedimiento experimental	9
2.2.2 Reología de la suspensión	11
2.2.3 Integración ánodo-electrolito. <i>Dip coating</i>	12
2.2.4 Caracterización microestructural.....	12
3. Solidificación direccional de eutécticos mediante procesado láser	15
3.1 Descripción del equipo.....	15
3.2 Optimización de los parámetros del procesado	16
3.3 Análisis microestructural. Observaciones y resultados.....	17
4. Tratamiento de reducción.....	23
5. Medidas eléctricas.....	27
5.1 Introducción teórica.....	27
5.2 Proceso de medida (Descripción de la técnica)	27
5.3 Análisis de resultados y conclusiones	28
6. Conclusiones.....	33
6.1 Líneas futuras	33
7. Bibliografía	35

Índice de anexos

ANEXO A: PILAS DE COMBUSTIBLE	39
A.1 Interés de las pilas de combustible.....	39
A.2 Tipos de pilas de combustible.....	40
A.3 SOFC: Arquitectura.....	42
A.4 SOFC: Electroquímica básica y funcionamiento.....	44
ANEXO B: SUSPENSIÓN ANÓDICA	47
B.1 Tamaño de partícula	47
B.2 Cálculos suspensión NiO-YSZ	49
B.3 Estabilidad de suspensiones cerámicas	51
B.4 Reología de suspensiones cerámicas	52
ANEXO C: MATERIALES EUTÉCTICOS.....	55
ANEXO D: PROCESADO LÁSER	59
D.1 Breve introducción teórica	59
D.2 Descripción del equipo	61
ANEXO E: TÉCNICAS EXPERIMENTALES.....	63
E.1 Prensado uniaxial	63
E.2 Sinterizado.....	64
E.3 <i>Dip coating</i>	66
E.4 Microscopía electrónica.	67
E.4.1 Preparación de muestras para el SEM	68
E.4.2 Microscopia Electrónica de Barrido (SEM).....	69
E.4.3 Micrografías muestras procesadas	71
E.5 Reducción	73
E.6 Medidas eléctricas. EIS.....	74
E.6.1 Resultados del ensayo.....	75
ANEXO F: GLOSARIO DE ABREVIATURAS.....	77
ANEXO G: TABLA DE FIGURAS	79

1. Introducción

1.1 Ámbito de desarrollo del proyecto

La realización de este proyecto se ha llevado a cabo en el grupo ProCaCEF (Procesado y Caracterización de Cerámicas Estructurales y Funcionales), en concreto en la línea de investigación de pilas de combustible de óxido sólido. Este grupo está establecido por miembros del área de materiales del departamento de Ciencia y Tecnología de Materiales y Fluidos, del departamento de Física de la Materia Condensada y del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA, instituto mixto CSIC-Universidad de Zaragoza).

1.2 Objetivo y alcance del proyecto

El proyecto que se describe en esta memoria tiene como objetivo estudiar la estabilidad microestructural y eléctrica de los compuestos cerámico-metálicos (cermets) que forman los ánodos de las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC).

Para ello, en primer lugar, se fabricarán placas cerámicas del material que actúa como electrolito en una SOFC: YSZ (circonia estabilizada con itria). A continuación se optimizará una suspensión de NiO-YSZ que actuará como ánodo, y se depositará sobre el electrolito mediante la técnica de *dip-coating*. La pasta anódica se formula utilizando la composición eutéctica, que con el posterior tratamiento térmico asistido con láser se pretende conseguir una microestructura que mejore la estabilidad dimensional así como sus propiedades eléctricas.

Por último, una vez optimizadas las condiciones del procesado (precalentamiento de las muestras, potencia suministrada y velocidad de procesado), se caracterizarán todas las muestras microestructuralmente, se someterán a un proceso de reducción para conseguir el cermet de Ni-YSZ (el NiO se reduce a Ni metálico en atmósfera reductora) y finalmente, se caracterizarán eléctricamente.

Las pilas SOFC operan a altas temperaturas (típicamente entre 500 y 1000 °C). A dichas temperaturas, el níquel tiende a engrosarse formando partículas más grandes con el tiempo, disminuyendo el número de TPB's (*triple phase boundaries*, puntos triples formados por el poro, metal y cerámica donde se produce la reacción electroquímica), y como consecuencia afecta de forma negativa a la actividad catalítica del ánodo. Además, este fenómeno disminuye la conductividad del níquel en el cermet ya que existirá peor contacto entre las partículas. Por este motivo es importante optimizar las condiciones en el procesado con objeto de mejorar las propiedades respecto a los ánodos convencionales.

Trabajos anteriores [1] han demostrado que una microestructura eutéctica en el ánodo aporta esa estabilidad y aumenta ligeramente la conductividad eléctrica del níquel en los ánodos. Debido a las dificultades del proceso de fabricación, todavía está por demostrar que se mejore el rendimiento electroquímico en una celda. En este proyecto se abordará por primera vez la fabricación de una semicelda fabricada a partir de mezclas eutéticas, y se pretenden obtener los primeros resultados electroquímicos con objeto de demostrar la ventaja de dichos ánodos respecto a los convencionales.

1.3 Pilas de combustible

Se define una pila de combustible como un dispositivo electroquímico capaz de convertir la energía química que aporta un combustible, directamente en electricidad y calor. Esta tecnología cobra relevancia en la actualidad debido a los problemas que presentan otros sistemas energéticos basados en combustibles fósiles, principalmente por su escasez y su contaminación. Las pilas de combustible utilizan en la mayoría de casos hidrógeno como combustible, por lo que no emitirán CO₂, siendo vapor de agua el único residuo. Además, frente a otras formas de producción de energía eléctrica proveniente de la energía mecánica, estas pilas operan al margen de la limitación teórica de Carnot, permitiendo que se alcancen rendimientos muy superiores. En el ANEXO A se discute en detalle sus propiedades, ventajas y desventajas de esta aplicación tecnológica.

El principio de funcionamiento que rige las pilas de combustible fue demostrado a mediados del siglo XIX con los trabajos de Christian Friedrich Schönbein (Suiza, 1799) y Sir William Grove (Gales, 1811). Éste último en 1843 fabricó una celda estable pero no fue hasta 1959 cuando el ingeniero Francis Thomas Bacon (Inglaterra, 1904) desarrolló una célula estacionaria de combustible de 5 kW [2][3]. El alto coste, tanto de los materiales como de su fabricación relegó su utilización a la industria militar o aeroespacial, tradicionalmente principales dinamizadoras de los avances tecnológicos.

El proceso de funcionamiento que se descubrió hace más de 150 años es muy parecido al de una batería electroquímica con la diferencia de que una celda de combustible permite el reabastecimiento continuo de combustible, pudiendo alcanzar un estado estacionario de generación de electricidad. A continuación se muestra un esquema de una SOFC (Figura 1).

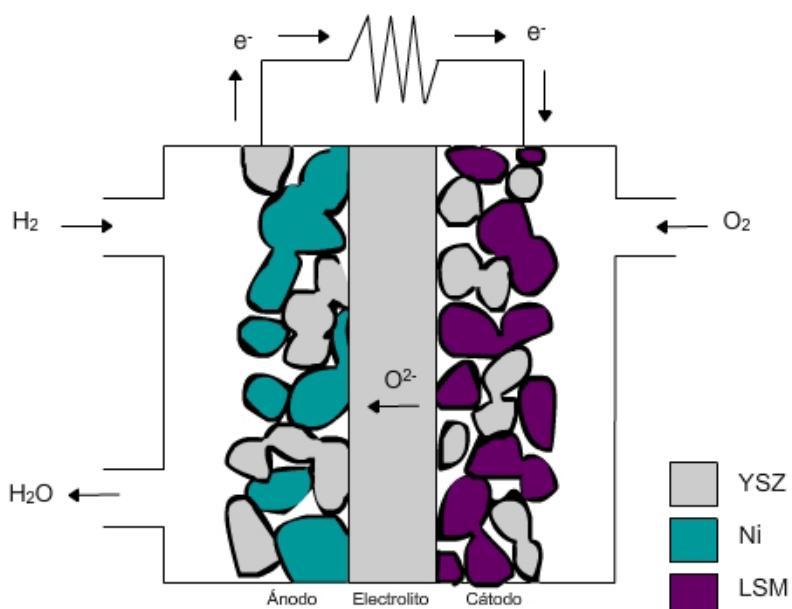
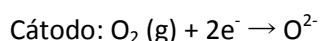
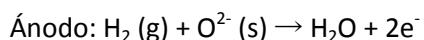


Figura 1: Diagrama de una pila de combustible de óxido sólido

Estos dispositivos, generalmente de geometría planar, están compuestos de unos electrodos porosos (ánodo y cátodo) separados por un electrolito denso. El combustible (generalmente hidrógeno)ⁱ entra por el ánodo y el aporte oxidante (O_2 , aunque en algunos casos se utiliza aire) se conecta al cátodo. En el caso de las pilas de óxido sólido, que son las que centran este proyecto, el oxígeno gas adquiere electrones provenientes del ánodo generándose iones O^{2-} que viajan a través del electrolito para llegar al ánodo y combinarse con el hidrógeno, soltando electrones por el contacto metálico y generando agua como residuo. Las reacciones que se producen en ambos electrodos son:



La ganancia de electrones en el ánodo y su posterior pérdida en el cátodo generan una diferencia de potencial entre ambos terminales.

Estas celdas de combustible unidad pueden conectarse en serie para aumentar la fuerza electromotriz generada a través de un interconector o placa bipolar. La conexión de las diferentes celdas que forman la pila de combustible, así como la optimización de su diseño queda fuera del alcance de este proyecto. No obstante es importante unir los conceptos teóricos y los ensayos experimentales con la aplicación real y la relevancia de posibles mejoras.

Existen gran variedad de pilas de combustible, con multitud de clasificaciones: por su arquitectura, por la temperatura a la que trabajan, por sus aplicaciones, etc. Varias de las cuales se detallarán en el ANEXO A.

1.4 SOFC. Pilas de combustible de óxido sólido

Se dedica especial atención a este tipo de pilas de combustible de alta temperatura ya que forman el ámbito de aplicación de este proyecto.

Hasta el momento, las pilas SOFC son de los dispositivos con mayor rendimiento, llegando en ciclos combinados a alcanzar un 85% de eficiencia. Esto es debido a que convierten directamente el combustible en electricidad, y además al operar a altas temperaturas pueden aprovechar el calor sobrante mediante intercambiadores de calor. El problema de estos dispositivos reside precisamente en que operan a temperaturas elevadas y sus componentes están fabricados generalmente por materiales cerámicos sometidos a fuertes gradientes térmicos. Dichos componentes han de ser procesados a muy alta temperatura lo que dificulta su fabricación.

El funcionamiento de este tipo de pilas está descrito en el apartado anterior y se basa en que el electrolito denso que separa ánodo y cátodo es un material conductor iónico a las temperaturas en las que trabajan estos dispositivos (entre 500 y 1000 °C). Este régimen de temperaturas trae consigo la ventaja de que las cinéticas de las reacciones de oxidación y reducción del hidrógeno y oxígeno que ocurren en el interior van a ser muy rápidas, por lo que podremos utilizar catalizadores más baratos. A la hora de fabricar estos dispositivos existen

ⁱ En ocasiones se suele utilizar algún hidrocarburo como combustible y esto complica tanto las reacciones del interior como por supuesto los residuos que genera

dos geometrías predominantes, la planar y la tubular. Será en la primera de ellas en las que se centre el proyecto.

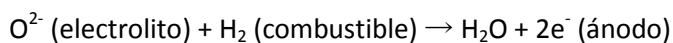
Los materiales utilizados en las SOFC tienen que tener los siguientes requerimientos: Deben tener una conductividad eléctrica/iónica (según el componente) adecuada. También deben gozar de una buena estabilidad química y estructural a altas temperaturas. Será preciso que tengan un CET (coeficiente de expansión térmico) similar entre todos sus componentes para evitar fracturas. Además, los electrodos han de presentar una porosidad adecuada que permita el flujo de gases.

El material típico que se suele utilizar para el electrolito es la circona (ZrO_2) estabilizada en fase cúbica. Generalmente se estabiliza con itria (Y_2O_3) lo que se conoce como YSZ. Este material cerámico con estructura cristalina del tipo fluorita, gracias al óxido dopante se convierte en un buen conductor iónico por el mecanismo de vacantes de oxígeno, requisito principal del electrolito. Además, la YSZ presenta un comportamiento estable bajo atmósferas oxidantes y reductoras como se ha estudiado previamente [4].

Para la fabricación del cátodo es común utilizar LSM (manganita dopada con lantano y estroncio) por ser un buen conductor eléctrico con conductividad electrónica tipo-p por los cambios de valencia del manganeso. El hecho de dopar la manganita con otros óxidos hace que aumente su conductividad eléctricaⁱⁱ. Además, estudios previos han demostrado que la combinación de LSM con YSZ mejora la estabilidad estructural entre ambos a 1000 °C [5].

Ánodo: Materiales, reacción y problemática

A continuación se describe en detalle las características de los ánodos ya que el proyecto se centra en la fabricación de estos materiales. Debe cumplir con las características generales del resto de componentes de la pila como son la baja reactividad con el resto de materiales, el tener un CET similar, una buena estabilidad química, térmica y estructural. Además, es necesario que sea conductor mixto (iónico y eléctricoⁱⁱⁱ), que presente una elevada actividad catalítica para la oxidación de combustible y que sea poroso ya que de esta forma el flujo de hidrógeno tiene menos resistencia a su paso. Recordemos que en el ánodo tiene lugar la siguiente reacción:



Este componente de las pilas suele estar fabricado en un cermet compuesto de Ni-YSZ. Dichos compuestos presentan un CET similar al del electrolito. El níquel aporta la conducción eléctrica característica de los metales así como su función catalizadora en la reacción de oxidación del hidrógeno. La elección de este metal viene argumentada además por su baja reactividad con el resto de componentes de la pila, su bajo coste y su estabilidad frente a atmósferas reductoras. Por otra parte, la YSZ evita que el níquel engrose en exceso y sirve de armazón para que estas partículas se dispersen. Además, la conducción iónica de la YSZ es fundamental en los TPB's donde se llevan a cabo las reacciones electroquímicas (metal, YSZ y poro). Asimismo el

ⁱⁱ Cuando el ion La^{3+} se sustituye por Sr^{2+} , se forma un hueco electrónico en el sitio de Mn^{3+} para mantener la neutralidad eléctrica, con lo que se produce un incremento en el valor de la conductividad eléctrica debido al incremento de iones Mn^{4+} .

ⁱⁱⁱ Si es buen conductor eléctrico en servicio minimiza las pérdidas óhmicas que pudieran aparecer.

binomio Ni-YSZ es prácticamente inmiscible en un amplio rango de temperaturas. Un componente alternativo a la YSZ es otro tipo de conductor iónico basado en ceria y dopado con gadolinia (GDC).

Los problemas que pueden presentar estos cermets son variados. El primero es el envenenamiento por coquización al emplear hidrocarburos como combustible, es decir por deposición de carbón sobre el níquel, provocando así que disminuya el efecto catalizador del metal [3]. Como se describe en los anexos las SOFC son más versátiles en cuanto al tipo de combustible utilizado, aunque en algunos casos como éste sean un inconveniente adicional. En cualquier caso, la deposición de carbón se suele evitar introduciendo vapor de agua en el combustible. Otro problema de los cermets de Ni es su estabilidad frente a ciclos redox (oxidación-reducción), para el que existen trabajos anteriores en el grupo con buenos resultados [6]. La última complicación que presenta dicho material es la que se lleva a estudio en este trabajo y hace referencia al posible engrosamiento de las partículas de níquel. El hecho de que dichas partículas aumenten de tamaño es debido bien a una posible reoxidación, o bien a un efecto de las elevadas temperaturas de trabajo. Este incremento de volumen puede empeorar las propiedades eléctricas ya que las partículas pierden contacto entre sí. En caso de que el crecimiento sea más elevado (puede llegar a un 30%) puede provocar grietas significativas en la estructura anódica e incluso en el electrolito. Mediante un cambio en la microestructura del ánodo se espera hacer mejoras a este respecto, que es en definitiva es el objetivo de este proyecto. Para solventar estos problemas se han establecido dos vías de investigación: el uso de materiales alternativos al níquel o la mejora mediante microestructuras eutécticas.

Como sustituto del níquel se han ensayado materiales con muy buenos resultados como el cobalto o el rutenio, siendo la principal desventaja el precio de ambos^{iv}. La vía de materiales eutécticos solidificados direccionalmente por láser es la que centra este trabajo y será introducida en el siguiente apartado.

A continuación se pone de manifiesto la importancia de la microestructura en el rendimiento del ánodo. Se denomina ánodo funcional a la parte de éste en el que se producen las reacciones electroquímicas, que generalmente coincide con una zona de 20 µm próxima al electrolito [3]. La cantidad de puntos triples (TPB) que haya en esta zona y sus dimensiones será fundamental para el control de la aportación del ánodo a la pila. Es difícil precisar el número de dichos puntos ya que la estructura está conectada tridimensionalmente, aunque se han establecido algunos modelos de análisis gráfico que pueden arrojar un resultado más preciso [7]. También se han realizado reconstrucciones tridimensionales de los ánodos mediante técnicas de FIB-SEM (*Focused Ion Beam – Scanning Electron Microscopy*) [8].

1.5 Eutécticos solidificados direccionalmente (DSE) por láser

Como se ha avanzado en el capítulo anterior, para solventar problemas de estabilidad microestructural se va a partir de materiales eutécticos procesados mediante técnicas

^{iv} La posibilidad de trabajar con titanatos para la componente del ánodo se está estudiando también siendo esta otra línea de investigación.

avanzadas de fusión zonal por láser. Gracias estos métodos se espera conseguir una direccionalidad de la microestructura muy conveniente para los ánodos y más en concreto para la parte funcional de los mismos.

Se define material eutéctico como un cuerpo multifásico con microestructura distribuida de forma homogénea y finamente dividida, con gran cantidad de interfases sin defectos y gran cohesión entre las mismas, de tal forma que su punto de licuefacción sea mínimo. Etimológicamente eutéctico quiere decir *funde bien* [9].

El estudio de estos materiales compuestos fue en aumento al apreciarse que presentaban una mejor resistencia a fractura. En el caso de las cerámicas convencionales este valor es muy bajo y la propagación de grietas por su interior es lo suficientemente sencilla como para que se den fenómenos de fractura frágil. Estos mecanismos de dispersión de grietas están basados en la microestructura, por lo que trabajando sobre ésta se pueden obtener propiedades mecánicas mejores [10].

Para la comprensión de materiales eutécticos es muy útil ver el proceso en un diagrama de fases de los materiales que forman el compuesto para apreciar el crecimiento simultáneo de las distintas fases a partir del fundido (Figura 2).

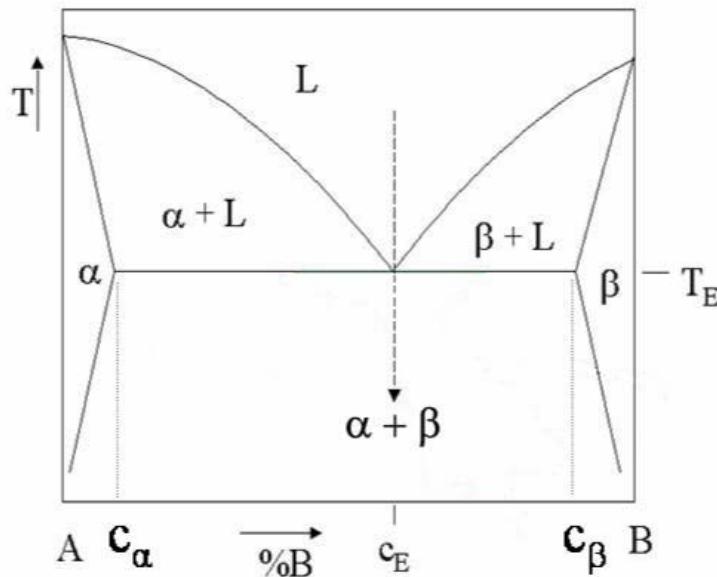


Figura 2: Diagrama de fases para los compuestos genéricos A-B

En el caso de un sistema genérico binario como el del ejemplo (y a su vez como el de este proyecto, NiO-YSZ), cuando se enfria un líquido de composición eutéctica, C_e , por debajo de la temperatura eutéctica, T_e , solidificarán de forma simultánea la disolución α con una composición C_α y la disolución β con composición C_β . En el análisis que nos ocupa, carecemos de un diagrama de fases detallado del NiO-YSZ, por lo que para determinar la composición eutéctica tendremos que partir de experiencias previas en la literatura [1][11]. En el ANEXO C se describe en detalle la solidificación direccional de eutécticos (DSE).

Se considera solidificación direccional a la extracción de calor del fundido para dar lugar al sólido que se produce idealmente a lo largo de una dirección determinada. Con este mayor alineamiento se aportará a la estructura de estos composites mejores prestaciones a altas temperaturas, ya que evita problemas de difusión debido a la anisotropía del material. Además, si el direccionado es lo suficientemente continuo mejorará cualquier fenómeno de transporte.

Por lo tanto, los estos DSE parecen ser la base para mejorar las propiedades del ánodo de Ni-YSZ, objeto de estudio de este proyecto. En función del tipo de procesado que se elija y su velocidad se podrá conseguir una microestructura determinada [12].

La solidificación que se produce con el procesado láser es perpendicular a la dirección del procesado y por tanto perpendicular a la superficie del electrolito [13][14]. De esta forma, en nuestra aplicación de la pila de combustible se mejorará el transporte de hidrógeno a través del ánodo hasta llegar al electrolito de YSZ, al tratarse de un eutéctico laminar (ver ANEXO C). La anchura de las láminas del eutéctico dependerá, además de la composición, del espesor de la zona tratada ya que el frente de solidificación no es del todo plano [12]. Además, el espesor es función también de la velocidad con la que se lleva a cabo el desplazamiento. En nuestro caso particular, al estar procesando una capa muy delgada (unas 15-30 micras) podemos considerar que el frente de solidificación es prácticamente plano, tal y como las que se mostrarán en las siguientes secciones.

2. Fabricación de muestras

En este apartado se detalla el proceso mediante el cual se han fabricado los sustratos cerámicos de YSZ (electrolito) y cómo se ha elaborado la pasta anódica que los recubrirán (NiO-YSZ).

2.1 Preparación de electrolito

Para la fabricación de las placas cerámicas de electrolito que servirán de soporte para los ánodos a estudiar se ha utilizado circonia estabilizada con itria (YSZ) (Tosoh - Zirconia, TZ-8Y) al 8% en mol. Esta cantidad de itria estabiliza la circonia en fase cúbica siendo la adecuada para el transporte de iones O²⁻ [15], que en definitiva es en lo que se basa el funcionamiento de este tipo de pilas. El ánodo, como ya se ha comentado, estará formado por un cermet de Ni-YSZ, pero en este caso la circonia será TZ-8YS (Tosoh - Zirconia), ligeramente distinta a la del electrolito. La diferencia reside en el área específica por unidad de masa, debido al diferente tamaño de partícula. La circonia a utilizar en el electrolito es un polvo más pequeño con mayor área específica lo que facilita el posterior sinterizado.

Precisamente por tratarse de un polvo tan fino, se añadirá durante el procesado de dicho material una pequeña cantidad de alcohol polivinilo (PVA) disuelto al 10% en agua para conseguir que aglomere haciendo que, idealmente, una película de PVA recubra cada partícula de YSZ aumentando el tamaño de éstas.

Una vez homogenizado el polvo con el PVA, se introduce cuidadosamente en un troquel para a continuación someter la muestra a una presión uniaxial de 5 toneladas/cm². Utilizando aproximadamente 1 gramo de polvo de YSZ se lograrán unos espesores en torno al milímetro que permitirán una correcta manipulación de las pastillas. Después del proceso de compactación, se sinterizan en el horno con el siguiente ciclo térmico: rampa de subida de 5 °C por minuto hasta 1400 °C donde se mantendrán las muestras durante 2 horas. La rampa de bajada de temperatura será idéntica a la de subida (ver ANEXO E.2). Después del sinterizado, se obtuvieron muestras homogéneas de YSZ con una densidad relativa próxima al 100%.

2.2 Suspensión anódica

El cermet de Ni-YSZ, que proviene de un compuesto en forma de pasta de NiO e YSZ, actuará como el ánodo de la pila de combustible. Como se ha mencionado con anterioridad dicha suspensión será depositada sobre el sustrato de electrolito mediante la técnica de *dip-coating* por lo que se presume fundamental controlar la reología de la suspensión cerámica prestando atención especial a la viscosidad y la ausencia de precipitados.

2.2.1 Procedimiento experimental

Para elaborar la suspensión es importante que tanto el YSZ del ánodo como el NiO tengan un tamaño de partícula semejante, por lo que será necesario moler el NiO, ya que presenta un tamaño de partícula bastante mayor (ANEXO B.1). Así pues, en primer lugar es necesario efectuar una molienda sobre el óxido de níquel de partida (Alfa Aesar, 99%). Para ello se utiliza un molino de atrición con vasijas de teflón. Para una correcta molienda se establece la

siguiente proporción en volumen: 1/3 bolas, 1/3 de NiO y 1/3 de disolvente, en concreto isopropanol. Las condiciones de molienda son dos horas a 1500 rpm.

Además, otro aspecto importante para la suspensión es el formador de poro. Se busca que el ánodo antes de ser procesado tenga en torno a un 15% en volumen de poro, ya que se ha demostrado que las muestras porosas soportan mejor el choque térmico del procesado láser [16]. En concreto, se utilizará maicena como agente formador de poro, el cual se elimina durante la sinterización. Para fabricar la pasta anódica, basándonos en estudios previos [16] se utilizará la siguiente proporción: 58.28% NiO frente al 41.72% de YSZ en peso. Hay que recordar que se busca una composición cercana a la eutéctica; en este caso se ha introducido un ligero exceso de NiO (en torno al 5%) porque es conocido que durante el procesado láser se evapora una pequeña cantidad de este material, debido a que su temperatura de fusión está más próxima a la del NiO-YSZ. Sobre la mezcla NiO-YSZ se añade pues un 15% en volumen de formador de poro, y la suspensión final estará compuesta por un 10% de sólidos utilizando etanol como medio líquido. Se completará la mezcla con la adición de aglomerante y dispersante, 5% y 1% en peso respectivamente. Se adjuntan los cálculos de las proporciones en volumen, así como las cantidades finales añadidas en el ANEXO B.2.

Estudios preliminares durante el proceso de elaboración de la pasta dieron resultados poco satisfactorios (viscosidad insuficiente), por lo que fue necesario ajustar dicho parámetro con las cantidades de aglomerante y dispersante. Finalmente se elaboraron dos pastas con distintas cantidades de aglomerante para estudiar si era un factor determinante a la hora de conseguir un mejor recubrimiento. Se probó con un 5 y un 7.5% en peso de butiral polivinilo (PVB). Los análisis de viscosidad establecen que con un 7.5% de aglomerante se deberían obtener espesores ligeramente mayores, pero en posteriores observaciones mediante lupa estereoscópica y microscopía electrónica (SEM), se concluye que ambas concentraciones de PVB son adecuadas para obtener espesores de recubrimiento en torno a las 15-20 μm deseadas.

En el proceso de fabricación de la pasta, en primer lugar se añade al etanol la parte correspondiente de dispersante. En este caso se ha utilizado Beycostat®. Posteriormente, y mientras se somete a la mezcla a un proceso de agitación magnética continua, se añade el resto de componentes: maicena, NiO e YSZ. Al finalizar la adición, la mezcla se cubre con un film de parafina para evitar que se evapore parte del disolvente y se deja agitando. Para terminar de romper posibles aglomerados, se somete a la mezcla a un tratamiento con sonda de ultrasonidos utilizando un baño de hielo para evitar que este proceso sobrecaliente la pasta.

Por último, se añade el aglomerante en las proporciones anteriormente indicadas. Finalmente se obtiene una pasta con un 5% en peso de PVB y otra con un 7.5%^v.

Una vez fabricada la pasta, es necesario conservarla en continua agitación para evitar que aparezcan precipitados que adulteren el estudio reológico de la pasta o el posterior proceso de recubrimiento.

^v Fue necesario un aumento del 50% sobre la cantidad de la receta original.

2.2.2 Reología de la suspensión

Es importante una caracterización reológica de la mezcla anódica con la que se recubrirá el electrolito, ya que de las propiedades de este fluido dependerá la adherencia de éste al soporte, así como el espesor de la capa anódica generada.

La propiedad más relevante en un estudio de estas características es la viscosidad de la suspensión. Entendiendo por viscosidad la resistencia interna que ofrece un fluido al movimiento de sus partículas internas frente a un esfuerzo aplicado exteriormente, usualmente ejercido en forma de cizalladura [17].

Cabe destacar que los fluidos a estudiar son suspensiones cerámicas con gran cantidad de sólidos. Se hace de esta forma para facilitar su posterior manipulación y que sea más sencillo evaporar los medios líquidos que ejercen de disolvente, aglomerante y dispersante. La carga de sólidos de una suspensión tiene relación directa con la viscosidad. La estabilidad de la pasta es un tema muy relevante, el cual se explica de forma más detallada en el anexo B.3.

Para la caracterización reológica de la suspensión se va a medir el esfuerzo y la viscosidad en función de la velocidad de cizalla aplicada con un reómetro. Mediante éstos análisis se espera hallar la diferencia de comportamiento entre las distintas suspensiones fabricadas.

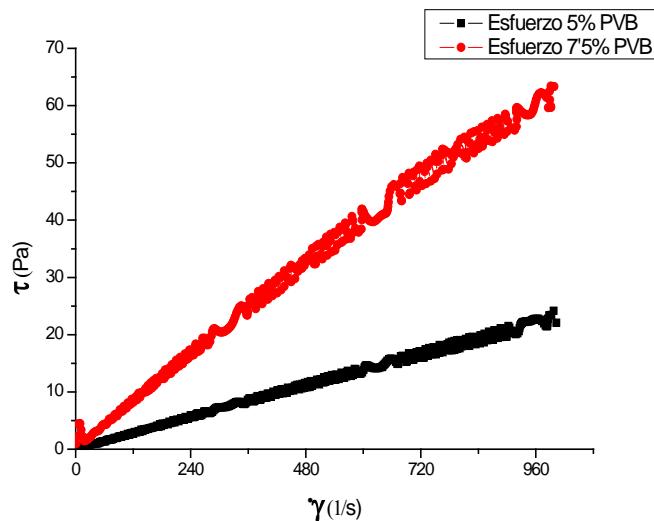


Figura 3: Esfuerzo frente a velocidad de cizalla

En la Figura 3 se muestran los ensayos reológicos para la suspensión con 5% de aglomerante y con el 7.5%. Se aprecia que un aumento del 50% de la cantidad de aglomerante repercute en gran medida en el esfuerzo τ de la pasta así como en un incremento de aproximadamente el doble en la viscosidad (de 0.03 Pa.s a 0.07). Ambos valores de viscosidad y de esfuerzo se consideran adecuados para conseguir recubrimientos porosos [16], por lo que ambas condiciones se utilizarán para los posteriores recubrimientos anódicos. El análisis de la viscosidad, el proceso de medición y los conceptos teóricos de fluidodinámica aplicados en el ensayo, se completan en el anexo B.4.

2.2.3 Integración ánodo-electrolito. *Dip coating.*

Después de haber elaborado la suspensión anódica de NiO-YSZ, el siguiente paso es impregnar las muestras de YSZ con la pasta fabricada, para posteriormente realizar el procesado láser del recubrimiento.

Esta impregnación se realiza mediante la técnica del *dip coating* [18] que con la ayuda de un servo electromecánico (ver ANEXO E.3), se sumerge a una velocidad controlada la placa de YSZ en la suspensión y posteriormente se extrae también a velocidad controlada. La adherencia de la suspensión a la muestra, depende en mayor medida de la velocidad de extracción, del acabado superficial del electrolito y principalmente de la reología de la suspensión.

El proceso de inmersión se repite varias veces para mejorar la capa final con la que se recubre el electrolito; tanto en adherencia como en espesor. Se realizaron en todos los casos series de 4 recubrimientos por placa, ya que estudios previos [19] indicaban que era adecuado para obtener espesores de 10-30 µm. Es importante una agitación vigorosa de la pasta antes de cada inmersión, para evitar que la suspensión precipite produciendo así un recubrimiento inhomogéneo.

A continuación, se deja secar al aire, y se sinterizan los recubrimientos utilizando el siguiente ciclo de sinterizado: rampa de calentamiento de 2 °C/min hasta los 1350 °C, dos horas a esta temperatura y posteriormente una rampa de enfriamiento la misma velocidad, 2 °C/min. Para este ciclo se ha utilizado un horno C.H.E.S.A. (ANEXO E.2).

2.2.4 Caracterización microestructural

A continuación es necesario realizar un análisis microestructural (SEM) con objeto de estudiar la distribución del recubrimiento, su espesor y adhesión al electrolito.

Previamente a la observación es necesario hacer una preparación de las muestras. Dicho proceso de preparación de muestras está detallado en el ANEXO E.4.2. De la observación se obtuvieron las siguientes conclusiones:

- A nivel composicional se confirma la relación de la YSZ utilizada mediante EDX (*Energy-Dispersive X-ray spectroscopy*), ya que se midió un 8% de óxido de itria (Y_2O_3) en una matriz de óxido de circonio (ZrO_2). Esta proporción se mantiene tanto en la circona utilizada para el ánodo como en la del electrolito. También se pudo comprobar la relación entre el NiO y la YSZ en el recubrimiento.
- La distribución de los distintos elementos que forman el ánodo es bastante homogénea viéndose claramente tanto el óxido de níquel, como la YSZ y los poros. El efecto de la maicena como formador de poro es claro, ya que deja poros de tamaño superior a la micra.
- Los recubrimientos, tanto para la muestra del 5% de PVB como para la del 7.5%, tienen unos espesores aproximados de 15-20 µm, sin encontrar diferencias apreciables entre ellas (ver Figuras 4 y 5). Se concluye pues que, aunque se observaron diferencias en cuanto a su reología (anteriormente citada), ésta apenas tiene un efecto significativo en el espesor de los recubrimientos, por lo que ambas concentraciones de PVB se consideraron idóneas.

- Se aprecia por último una buena interfase entre el electrolito y el recubrimiento anódico, lo cual indica que tanto la fabricación de las placas de YSZ, su acabado superficial después de sinterizar y la técnica de recubrimiento utilizada, contribuyen a una buena adhesión de este último.

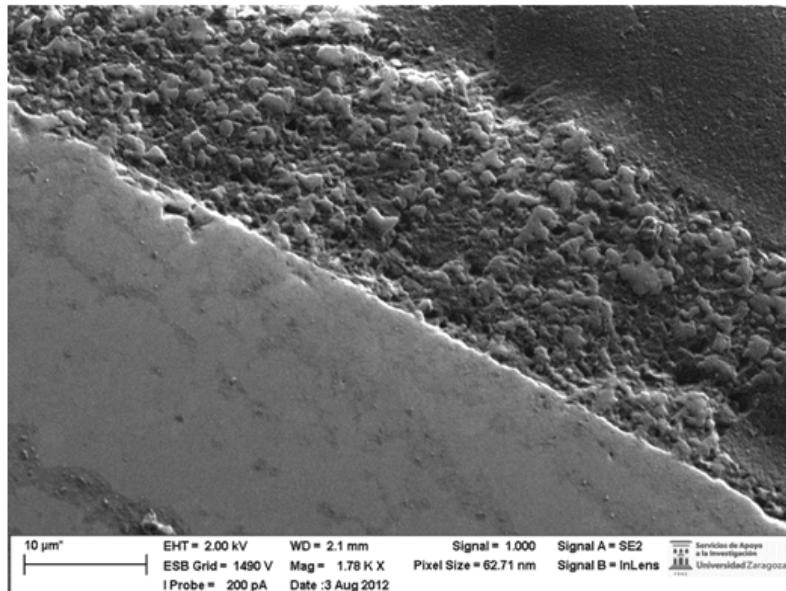


Figura 4: Detalle recubrimiento cerámico. 5% PVB

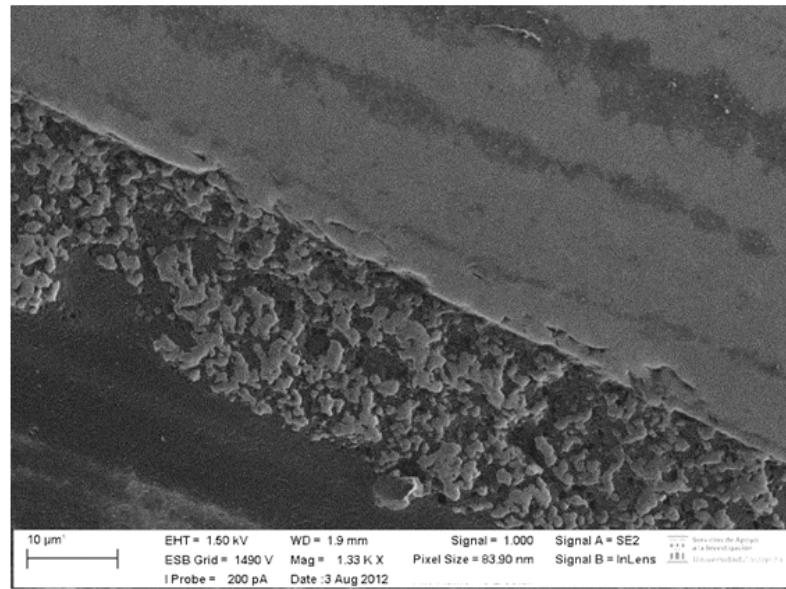


Figura 5: Detalle recubrimiento cerámico. 7.5% PVB

3. Solidificación direccional de eutécticos mediante procesado láser

En este capítulo se detallará el tratamiento superficial aplicado sobre las muestras cerámicas descritas. El objetivo del procesado láser es conseguir una solidificación direccional del eutéctico NiO-YSZ sobre el sustrato de YSZ. Para ello será necesario superar la temperatura de fusión del eutéctico (~1800 °C) [1] mediante el calentamiento con el láser, a medida que vamos desplazando la muestra a velocidad controlada. La posterior resolidificación dará lugar a la microestructura eutéctica. Además, al pasar por fusión, el material resultante será 100% denso, eliminando así el porcentaje de poro que se había introducido. La porosidad antes del procesado es importante ya que permite disparar el calor de forma más eficiente durante el tratamiento con el láser. Como se ha comentado anteriormente, las reacciones electroquímicas de una pila de combustible ocurren en los TPB's. En dichas muestras procesadas, el poro resultante de la posterior reducción de NiO a níquel es suficiente para que sucedan las reacciones en el ánodo de forma eficiente [20].

3.1 Descripción del equipo

A continuación se describirá el equipo con el cual se han llevado a cabo los experimentos, así como se detallarán los parámetros más influyentes en el procesado y por último se discutirán los resultados obtenidos.

Para la fusión zonal en muestras de geometría planar se ha utilizado un láser de CO₂ con un sistema de espejos y lentes que permite focalizar el haz en dirección vertical, además de una mesa de desplazamiento controlado. Sobre ésta se colocará un horno que permitirá precalentar las muestras antes de ser sometidas al tratamiento con objeto de disminuir el elevado gradiente térmico. Dicho horno es el que efectúa un movimiento relativo respecto del haz láser. El resto de elementos que componen el sistema se detallarán en el ANEXO D.

El *Marcatex Flexi 250* es un láser de CO₂ que ha sido elegido por su accesibilidad, por la facilidad de manipulación de muestras y por su buen rendimiento a potencias bajas. Este equipo tiene una potencia media de 250 W, pudiendo alcanzar un pico de 400 W. Los láseres de CO₂ tienen una longitud de onda de aproximadamente 10.6 μm, lo cual queda fuera del espectro de absorción del NiO, componente del cermet anódico, por lo que el proceso no será del todo eficiente. En este aspecto sería más recomendable utilizar láseres de diodos, ya que el proceso sería más eficaz. Se descartó el uso de este equipo porque a potencias bajas, el haz láser no es homogéneo, llegándose incluso a distinguir los diodos.

Para el procesado de muestras planares, se necesita un haz en forma de línea que actúe de frente de barrido de la pieza. Los parámetros del láser se controlan desde un ordenador con el software *Easy Mark 2009 Supervisor*.

Como se ha comentado, con el fin de evitar problemas de asociados al choque térmico, es necesario precalentar las muestras antes del procesado. El haz del láser tiene una anchura de

10 mm, mientras que las muestras son de unos 8mm de ancho, por lo que éstas podrán ser tratadas de forma íntegra. Las muestras se colocan en el interior del horno a una temperatura en torno a 950 °C. De esta forma la zona de incidencia del láser, en la que sube la temperatura por encima de 1800 °C no sufre un choque tan brusco durante el enfriamiento.

3.2 Optimización de los parámetros del procesado

En la emisión del láser hay multitud de parámetros a tener en cuenta, como son la frecuencia del láser, potencia suministrada, forma del haz, velocidad de emisión, etc. Probablemente, los parámetros más críticos son potencia suministrada y a su vez, la velocidad de procesado. De esta manera se puede aumentar o disminuir el tiempo que el láser incide sobre la muestra, modificando así su microestructura final (ver ANEXOS C y D). Del resto de parámetros cabe destacar el alto rango de frecuencias utilizado, 20KHz, con lo que de esta forma se consigue asemejar el láser pulsado utilizado a uno continuo [21].

En la Figura 6 que se presenta a continuación se muestra la correlación entre la potencia del haz (en vatios) y el porcentaje del ciclo de trabajo (*Duty cycle*) que es el parámetro que se puede regular con el software. Las distintas curvas indican el tiempo entre pulsaciones, relación con la frecuencia. Se aprecia que no existe excesiva variación de potencia con la frecuencia de pulsado.

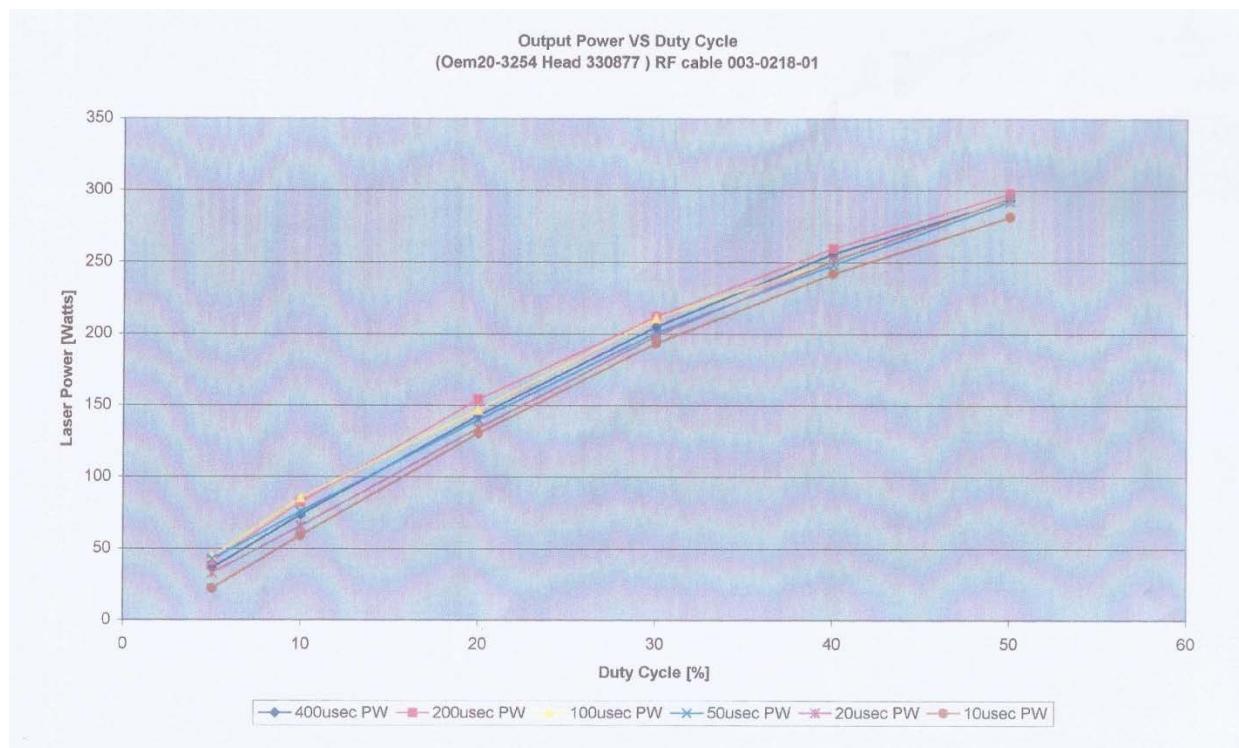


Figura 6: Relación de la potencia del láser con el trabajo de ciclo en función del pulso del haz.

El objetivo es pues procesar íntegramente el recubrimiento anódico hasta llegar a la interfase con el electrolito. Se necesita pues un procesado que no sea excesivamente agresivo para que no deteriore en exceso la muestra y a su vez que se consiga fundir completamente el recubrimiento anódico.

Para alcanzar dichos objetivos, en un primer lugar se estudió un barrido de varias potencias y velocidades de desplazamiento de las muestras. Se seleccionaron velocidades de desplazamiento de la mesa de 1 mm/s y 10 mm/s. Las potencias seleccionadas fueron del 10%, 15% y 20% del ciclo de trabajo, lo que corresponde a 75, 100 y 150 W respectivamente.

Las conclusiones a nivel microestructural de estos procesados y los siguientes se mostrarán en el siguiente apartado, pero se puede anticipar que con un 10% de potencia y 1 mm/s de velocidad no se ha fundido totalmente la capa de recubrimiento, y con un 20% aparentemente es demasiada potencia ya que se aprecia a simple vista el agrietamiento de la muestra. Como se explicará más adelante, para velocidades de este orden, la potencia adecuada parece estar próxima al 15%.

En la segunda tanda de experimentos, una vez determinada que las condiciones óptimas están próximas a una velocidad de procesado del orden de 1 mm/s y una potencia cercana al 15%, se ensayaron nuevas muestras utilizando la misma combinación para ver su repetibilidad, y además se probó incrementando la potencia y la velocidad de procesado. A continuación se exponen en la Tabla 1 los casos ensayados y un primer análisis cualitativo de las muestras:

Nº	Potencia (% de ciclo)	Velocidad de avance (mm/s)	Observaciones
1	15	1	<i>Buen aspecto del fundido, parte de la pieza se ha fracturado pero es debido a grietas preexistentes originadas en la fabricación de la placa.</i>
2	15	2	<i>La pastilla ha aguantado el tratamiento y se espera que se haya fundido el recubrimiento al haber doblado la velocidad.</i>
3	18	2	<i>Durante el procesado se ha percibido evaporación, que probablemente provenga de parte del NiO. La muestra no se ha agrietado.</i>
4	20	2	<i>Debido al brillo de la muestra y al acabado final es de esperar que las condiciones hayan sido buenas.</i>
5	15	1	<i>Se repiten las condiciones iniciales. No se observan grietas, el recubrimiento es prometedor.</i>
6	22	2	<i>Buen aspecto del fundido, aunque aparecen grietas en la muestra.</i>

Tabla 1: Relación de procesados ensayados.

No será hasta después del análisis más exhaustivo con el SEM cuando se puedan sacar más conclusiones de los diferentes procesados y de si se ha logrado una mejoría estructural en los ánodos.

3.3 Análisis microestructural. Observaciones y resultados

En este apartado se van a observar las diferentes características de los ánodos procesados mediante el procesado láser. Gracias a la solidificación direccional, la estructura laminar del eutéctico generado mejorará la estabilidad de la componente metálica (una vez reducido el óxido de níquel).

Las muestras procesadas en primer lugar sirvieron de ayuda para tener un orden de magnitud de la velocidad de avance de la mesa. El primer procesado, con un avance de 10 mm/s, no ha fundido toda la capa, siendo al parecer demasiada velocidad para la potencia de láser suministrada. La zona en la que incidió el haz, no llegó a la temperatura requerida para fundir y solo densificó el recubrimiento, ver Figura 7.

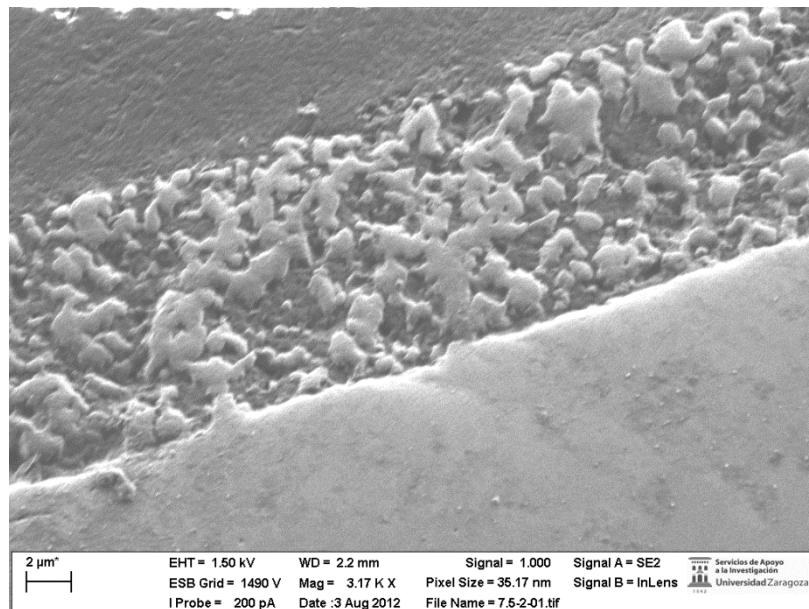


Figura 7: Muestra tratada con un 15% de potencia y a 10 mm/s

La siguiente muestra, Figura 8, se procesó con un 10% de potencia y un avance de 1 mm/s. No ha llegado a fundirse todo el recubrimiento. Esta vez el limitante parece ser la potencia.

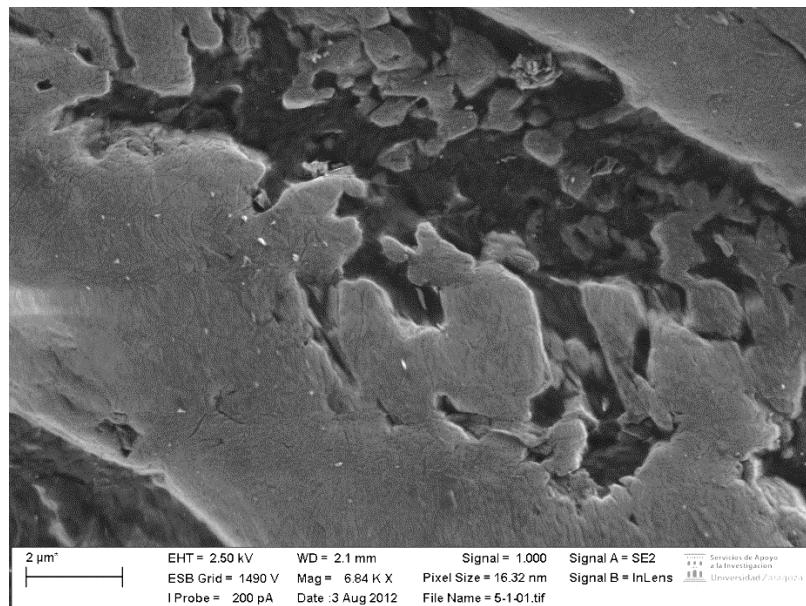


Figura 8: Muestra procesada con un 10% de potencia y a 1 mm/s

La placa que se procesó con la misma velocidad que la anterior pero doblando la potencia hasta el 20% (equivalente de forma aproximada a 150 W), aunque presentaba algunas grietas, se analizó uno de los fragmentos apareciendo segregación de fase primaria de YSZ. Esto puede ser debido a la excesiva evaporación de NiO durante el procesado, lo cual es compensado con fase primaria de YSZ.

En último lugar, se procesó otra muestra con un 15% de potencia y una velocidad de 1 mm/s. Estas condiciones, como se verá más adelante, son las más prometedoras ya que llega a fundir todo el recubrimiento, se genera una interfase con el electrolito adecuada, y además el tratamiento no es especialmente agresivo con la muestra, ya que las placas de YSZ no presentan grietas. En la Figura 9 se aprecia el eutéctico laminar, rodeando fases de YSZ. La evaporación de óxido de níquel y la velocidad de procesado son los causantes de estas zonas de fase primaria.

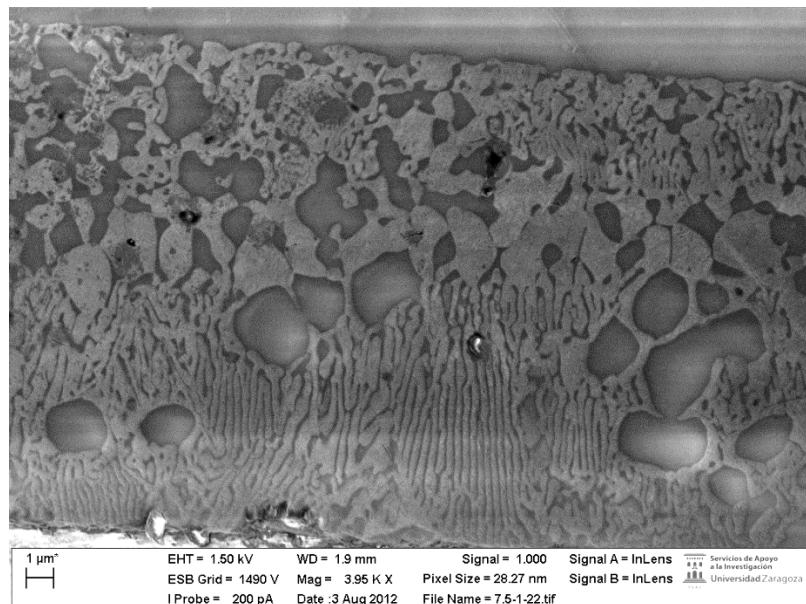


Figura 9: Muestra procesada con el 15% de potencia a 1 mm/s.
Las láminas anchas más claras son NiO, y las estrechas y más oscuras YSZ

En lo sucesivo, se buscan además de condiciones que generen una buena microestructura, aquellas características de procesado que no sean demasiado agresivas con la muestra: bien provocando la aparición de grietas o bien causando la evaporación de mayor cantidad de NiO.

A continuación se exponen las muestras que presentaron los mejores resultados, coincidiendo con los tratamientos 4, 5 y 6 de la Tabla 1.

En primer lugar, la muestra cuyo procesado ha sido a un 20% de trabajo de ciclo y con un avance de 2 mm/s. Se ha generado una microestructura eutéctica laminar muy alineada como se ve en la Figura 10.

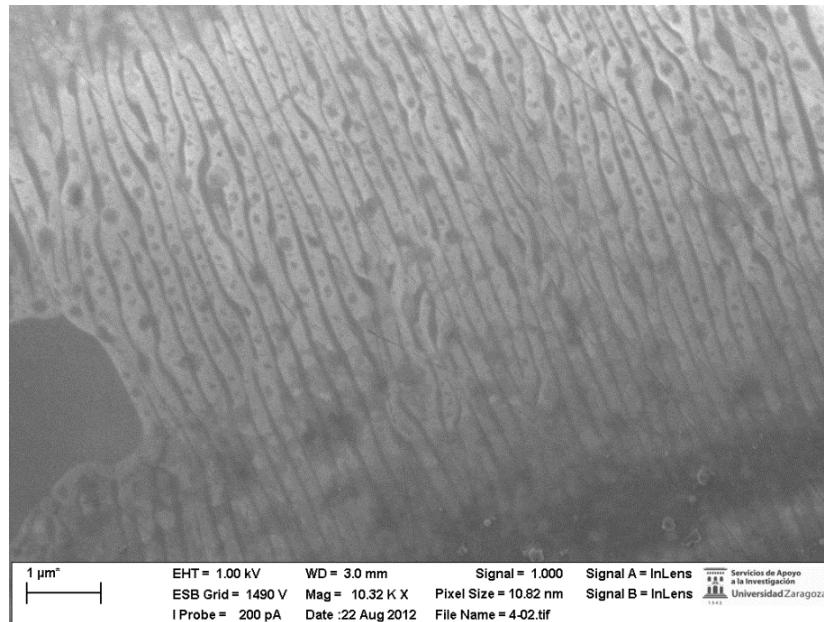


Figura 10: Muestra procesada con el 20% de potencia a 2 mm/s.
Las láminas anchas más claras son NiO, y las estrechas y más oscuras YSZ

A continuación, un detalle de la placa número 5, que corresponde al procesado con mejores resultados de los ofrecidos en la primera inspección. Con un 15% de potencia y velocidad de 1 mm/s se genera una buena interfase entre el recubrimiento y el electrolito, se aprecia el eutéctico muy bien alineado y se obtienen espesores procesados homogéneos por toda la muestra (Figura 11). Cabe destacar en este caso lo importante de la repetibilidad del procesado.

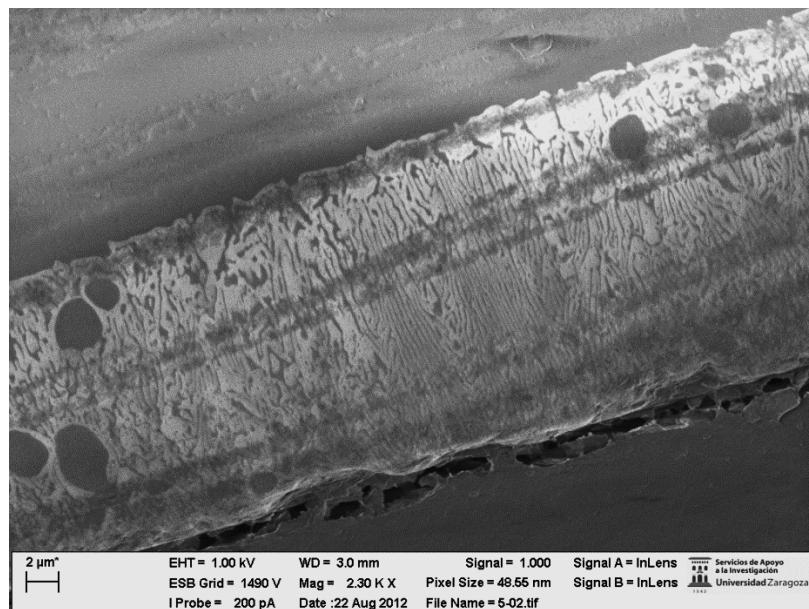


Figura 11: Muestra procesada con el 15% de potencia a 1 mm/s.
Las láminas anchas más claras son NiO, y las estrechas y más oscuras YSZ

Por último, la última muestra procesada con un 22% de potencia (aproximadamente 160 W) a 2 mm/s (Figura 12). Microestructuralmente muy parecida a la procesada al 20%. Con todo el recubrimiento procesado, eutécticos muy alineados y una buena unión entre la capa anódica y el electrolito de YSZ. El inconveniente de subir la potencia es que, pese a fundir igual el recubrimiento, puede evaporarse más NiO, por lo que se alteraría la composición eutéctica.

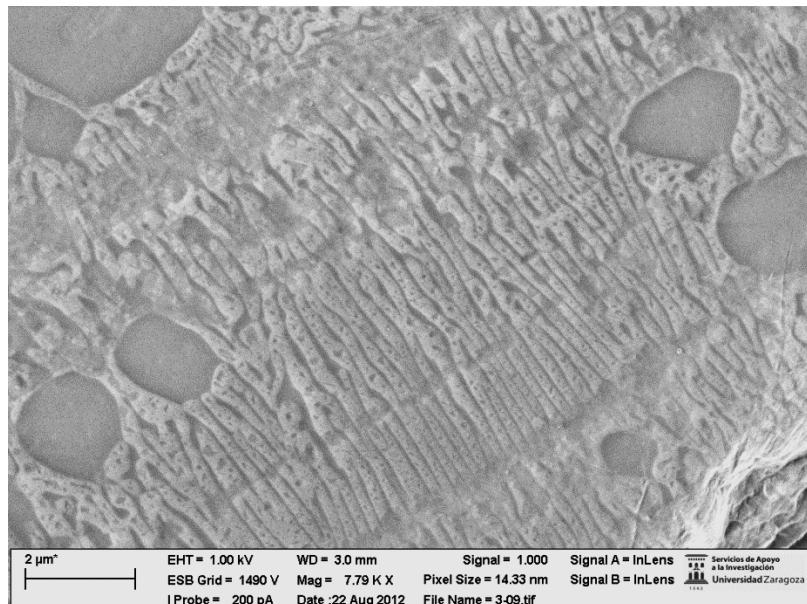


Figura 12: Muestra procesada con el 22% de potencia a 2 mm/s.
Las láminas anchas más claras son NiO, y las estrechas y más oscuras YSZ

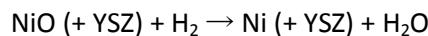
El resto de micrografías se pueden consultar en el ANEXO E.4.3. Se escogió la muestra número 5 como la que presentaba un mejor aspecto, y será pues la que utilizaremos para el estudio electroquímico. Recalcar que fue necesario procesar las muestras por ambas caras para fabricar las celdas simétricas, necesarias para el estudio electroquímico. Se pueden obtener además, conclusiones positivas de todos los tratamientos realizados pero desestimamos el resto de placas por su fragilidad. Una grieta producida en la elaboración de los precursores cerámicos, durante el procesado, o en la manipulación posterior de la muestra para su inspección microscópica puede acabar fragmentando la pieza.

Como conclusiones se puede enunciar que con los espesores de muestra trabajados (electrolito y recubrimiento) el compromiso que se busca entre velocidad de procesado y potencia del haz de láser incidente está próximo al ofrecido en la muestra número 5 con 1 mm/s de avance y una potencia del 15%. Doblar la velocidad permitiría incrementar la potencia hasta el 20 y 22%. Se necesitaría repetir estos últimos tratamientos con muestras semejantes para comprobar que no son excesivamente agresivos para las placas. Es de destacar que con ambas condiciones, se consigue procesar toda la capa de recubrimiento, sin alterar el sustrato de YSZ consiguiendo una interfase limpia.

A nivel microestructural se aprecia la ordenación de las fases del compuesto anódico, en especial en la parte funcional del electrodo, gracias al procesado con láser. Esta reorganización en forma de láminas mejorará el comportamiento del ánodo cuando está sometido a las temperaturas de trabajo de las pilas de combustible.

4. Tratamiento de reducción

La fabricación de ánodos compuestos de cermets de Ni-YSZ proviene del trabajo con precursores cerámicos de NiO e YSZ con composición eutéctica. Mediante un tratamiento en atmósfera reductora, usualmente de hidrógeno, se activa térmicamente el proceso de reducción de NiO a níquel metálico, que sigue la siguiente reacción:



Por encima de 600 °C, comienza la reducción del óxido de níquel, dejando exclusivamente el metal embebido en una matriz de YSZ provocando la aparición de poros en la estructura. El paso de NiO a Ni tiene asociado una contracción próxima al 30%, aunque la YSZ acomoda en parte ese cambio haciéndolo menos violento.

Al incrementar la temperatura, la cinética de la reacción de reducción se acelera y además la YSZ, que rodea el óxido de níquel, mejora su conducción de iones oxígeno por lo que se favorece aun más el proceso.

Este tratamiento se ha llevado a cabo en un horno de reducción tubular. Es importante controlar distintas partes del proceso:

- El suministro de hidrógeno al interior del horno para crear la atmósfera reductora requerida. Hay que tener especial precaución con las concentraciones de este gas, ya que por encima de unos niveles de seguridad puede ser explosivo. En el laboratorio se dispone de una mezcla embotellada y segura de 5% H₂-Ar. También hay que tener precaución con el sistema de válvulas que conducen el gas hacia el horno, ya que no se deben generar sobrepresiones en el montaje. A la salida del dispositivo, el gas pasa por un borboteador por el que se puede comprobar el flujo, asegurándonos que no hay fugas importantes en el sistema.
- Al tratarse de un horno tubular aparecen gradientes térmicos en su interior, pudiendo ser estos muy acusados. Se colocará la barquilla con las muestras a reducir lo más centrada posible en el interior del dispositivo, consiguiendo así una temperatura homogénea en toda la muestra.

Una vez se introducen las muestras, se conecta el suministro de hidrógeno por ambos extremos del tubo de cuarzo que atraviesa el horno. A continuación se calienta el horno con una rampa elevada (20 °C/min) hasta 900 °C. Una muestra de aproximadamente 1 gramo, debería permanecer en el horno un tiempo entre 4 y 6 horas para asegurarnos que la reducción se ha completado. En nuestro caso, debido a las pocas micras del recubrimiento a reducir en apenas 2 horas podemos considerar que las muestras están totalmente reducidas. Se comprueba en sucesivas inspecciones mediante el microscopio electrónico que todo el óxido de níquel ha sido reducido a níquel metálico.

Una vez terminada la reducción es necesario enfriar las muestras rápidamente. Si este proceso se hiciera al aire, por estar a temperaturas elevadas, las muestras podrían reoxidarse por lo que fue necesario *quenchar* las muestras. Para ello, se desplaza el tubo de cuarzo de tal

forma que la barquilla del interior pasa a estar fuera del horno manteniendo la atmósfera de hidrógeno en el interior de dicho tubo y las muestras se enfrién rápidamente. En el ANEXO E.5 se muestran la geometría del horno tubular empleado.

En una primera inspección visual el aspecto de las muestras ha cambiado pasando de un color eminentemente verdoso (Figura 13) a un gris metálico. Se observan en la Figura 14 muestras totalmente reducidas, tanto en las caras procesadas como en las porosas.



Figura 13: Muestra procesada con un 15% de potencia a 1 mm/s

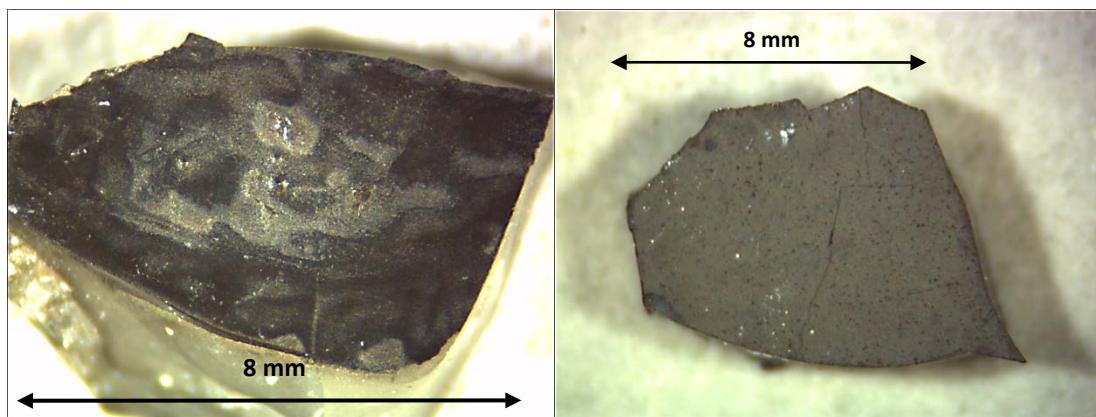


Figura 14: Muestras reducidas. Muestra eutéctica procesada con 20% de potencia a 2 mm/s (izquierda). Muestra cerámica sin procesar (derecha). 8mm es la anchura de la placa.

A nivel microestructural se aprecia en las muestras procesadas que la ordenación laminar no se ve alterada durante el proceso de reducción. En la Figura 15, correspondiente a una imagen del SEM, resalta en blanco el níquel sobre los tonos grises de la YSZ y los poros, que en

ocasiones se confunden en la imagen. Éste efecto es debido a que la imagen fue tomada con un detector *InLens*, que optimiza el contraste para las fases conductoras (en este caso el níquel).

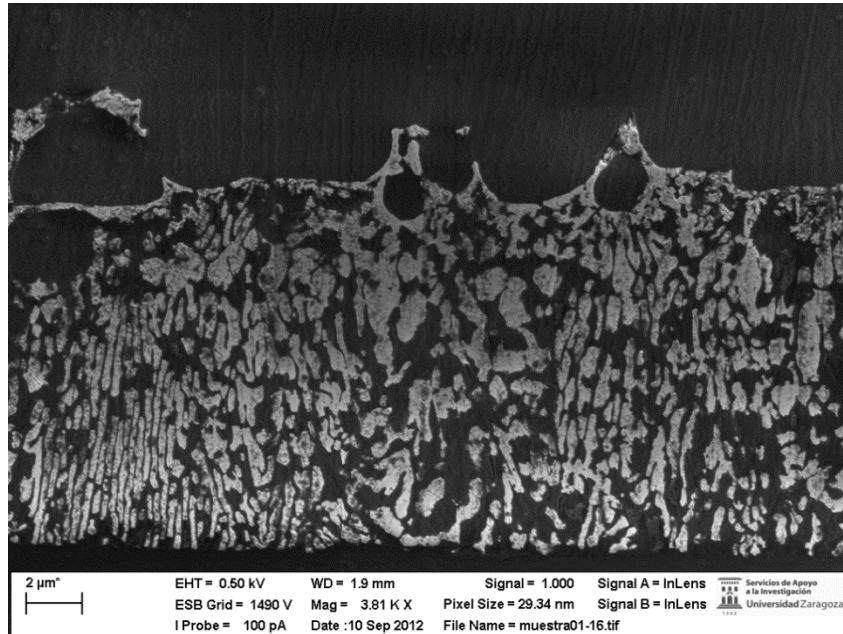


Figura 15: Muestra eutéctica reducida. Procesada con 15% de potencia a 1 mm/s.
La fase más clara es níquel y la más oscura es YSZ y poro.

5. Medidas eléctricas

El último ensayo que se va a realizar será la caracterización eléctrica de los ánodos procesados y su comparación con una muestra convencional. Dichas medidas se van a realizar sobre celdas simétricas en lugar sobre celdas completas, ya que el experimento es más sencillo. Como se ha introducido en capítulos anteriores, las muestras con las que se trabaja son placas de electrolito recubiertas por ambas caras por un cermet que actuará en última instancia como ánodo, por lo que el esquema de la celda será ánodo-electrolito-ánodo.

Una característica eléctrica muy importante en el contexto de las pilas de combustible es la aportación de cada componente a la resistencia total. Una pila será tanto mejor cuanto menor sea la resistencia al paso de electrones por sus electrodos. Este parámetro se va a determinar mediante espectroscopia de impedancias (EIS). Se realizarán los ensayos tanto para muestras procesadas, de ahora en adelante muestras eutécticas, como para muestras simplemente sinterizadas a las cuales se hará referencia como muestras cerámicas.

5.1 Introducción teórica

La espectroscopia de impedancias consiste en la aplicación de un potencial eléctrico de una determinada frecuencia sobre el material, midiendo la intensidad resultante en fase y en cuadratura. Como la amplitud y la fase de la respuesta cambian con la frecuencia, se trata de efectuar un barrido desde frecuencias altas hasta las más bajas (dentro del rango de interés) y estudiar el comportamiento. En el ANEXO E.6 se describe más en detalle dicha técnica.

Dentro de las pilas de combustible ocurren multitud de procesos electroquímicos, y cada uno responde a unas frecuencias determinadas, por lo que con un análisis detallado se pueden identificar las distintas reacciones. En nuestro caso el objetivo es determinar la aportación de los ánodos (resistencia de polarización) a la resistencia total de la celda^{vi}. Podrían aplicarse modelos matemáticos posteriores a los resultados y analizar en profundidad qué ocurre en el interior de la celda pero estudios de este tipo quedan fuera del alcance del proyecto.

En los ensayos llevados a cabo se estudian muestras de celda simétrica por lo que se tendrá en cuenta la presencia de los dos ánodos. En otros trabajos publicados se han fabricado celdas similares aplicando una presión a la muestra para asegurar una buena interfase entre los ánodos y el electrolito [21]. En nuestro caso, al ser un proceso de fabricación diferente (fusión), es de esperar que la interfase ánodo-electrolito sea mejor.

5.2 Descripción del ensayo

Para llevar a cabo los ensayos de espectroscopia de impedancias, es necesario preparar previamente las muestras. En primer lugar, se deben pulir cuidadosamente los laterales de las pastillas para asegurar que no existe contacto eléctrico entre las dos capas de recubrimiento. A continuación, es necesario recubrir con pintura de óxido de níquel ambas superficies anódicas para mejorar el contacto eléctrico con los hilos de platino de la celda de medición dentro del

^{vi} $R_{TOTAL} = R_{OHM} + R_{POLARIZACIÓN}$.

horno. El siguiente paso es sinterizar esta capa de pintura. Se establece una rampa de subida en el horno de 2 °C/min hasta los 1100 °C, temperatura que se mantendrá durante una hora.

Se obtienen dos muestras para el análisis: Una muestra cerámica y otra eutéctica que ha sido procesada con un 15% de la potencia de ciclo del láser y una velocidad de 1mm/s.

La celda de medida consta de dos contactos de platino, uno para cada superficie de la placa, conectados a unos terminales con conexiones BNC (*Bayonet Neill-Concelman*) que minimizan el ruido eléctrico. Por el interior del soporte se establece un flujo del gas combustible, en el caso de estos ensayos, hidrógeno. Es necesario aumentar la presión parcial de agua en el interior ya que de esta forma se incrementa también la presión parcial de oxígeno, lo que favorece la movilidad de los iones O²⁻ a través de la YSZ, por lo que para ello el gas se hace pasar previamente por un borboteador con agua. La composición del gas aproximada es 3% H₂O/ 97% H₂. Se detalla funcionamiento de la pila de combustible en el ANEXO A.4.

La celda de medida está protegida por un tubo de alúmina exterior que protege la muestra. Una vez realizadas las conexiones eléctricas, la celda se introduce en un horno tubular, similar al utilizado en el proceso de reducción.

En este caso, la reducción de NiO a níquel metálico se realiza *in situ*, por lo que antes de realizar las medidas electroquímicas se deja la celda a 900 °C en atmósfera reductora por un período de 2 horas.

La celda de medida esta conectada a un potenciómetro-galvanómetro VSP acoplado a un analizador de espectroscopía de impedancias. Gracias al software *eLab* se pueden variar los parámetros de las medidas. Es importante establecer un rango de frecuencias lo suficientemente amplio para poder observar todas las aportaciones, partiendo de un intervalo que transcurre desde 100 kHz hasta 1 Hz. En nuestro caso concreto, se fijará la intensidad de corriente DC a 20 mA. Se dan más detalles del ensayo en el ANEXO E.6.

En éste proyecto se utiliza la EIS para determinar la impedancia aportada por los ánodos. Los resultados obtenidos para cada muestra han de ser normalizados para su estudio, expresando la impedancia por unidad de superficie, por lo que fue necesario determinar con precisión el área de los ánodos. Mediante un programa de tratamiento de imagen, se ha podido calcular de forma precisa estos parámetros.

5.3 Análisis de resultados y conclusiones

En este capítulo se va a detallar de forma más precisa los datos obtenidos de la EIS, su posterior análisis y las conclusiones obtenidas.

La forma más habitual de mostrar estos resultados es mediante un diagrama de Nyquist, en los que se representa la parte real de la impedancia frente a la parte imaginaria. La potencia de esta herramienta de análisis permite obtener modelos equivalentes en forma de circuitos eléctricos para simular el comportamiento reflejado. De esta forma se podría llegar a detallar todos los procesos que ocurren en el interior, aunque como ya hemos mencionado queda fuera del alcance el proyecto.

Generalmente, el primer corte con el eje de abscisas, correspondiente a las medidas de frecuencias más altas, equivale a la resistencia que aporta el electrolito. Y la distancia, desde este punto hasta el siguiente corte en el eje X es en éste caso el aporte de los dos ánodos a la resistencia de la celda, es decir la resistencia de polarización.

Se procesan los datos con el software Zview para eliminar los correspondientes a frecuencias extremas y tratar los que equivalen al ánodo, que en la representación quedan por encima del eje horizontal.

Así pues, para normalizar los datos y poder comparar diferentes muestras, se restó la resistencia del electrolito, se dividió entre dos cada valor obtenido para saber la resistencia de un ánodo, y se multiplicó por la superficie del ánodo (en cm^2). En la Figura 16 se muestra la aportación de un ánodo eutéctico, ya normalizada.

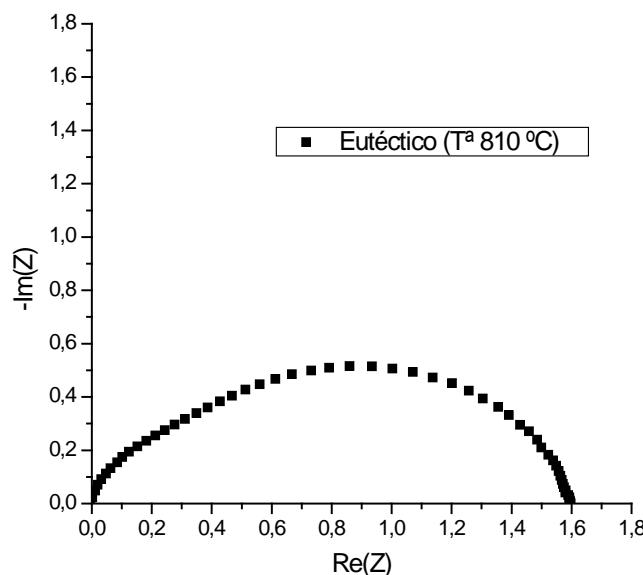


Figura 16: Impedancia compleja de la muestra eutéctica

Los experimentos fueron realizados en función de la temperatura. En la siguiente tabla se establecen las 6 comparativas con las temperaturas en grados centígrados de cada muestra.

	1	2	3	4	5	6
Eutéctica	810	840	870	901	917	937
Cerámica	815	840	875	906	925	943

Tabla 2: Temperaturas de medida para cada una de las muestras estudiadas

La diferencia entre las impedancias medidas en la muestra eutéctica y la cerámica es evidente, como se puede observar en la Figura 17. El resto de resultados se detallan en el ANEXO E.6.

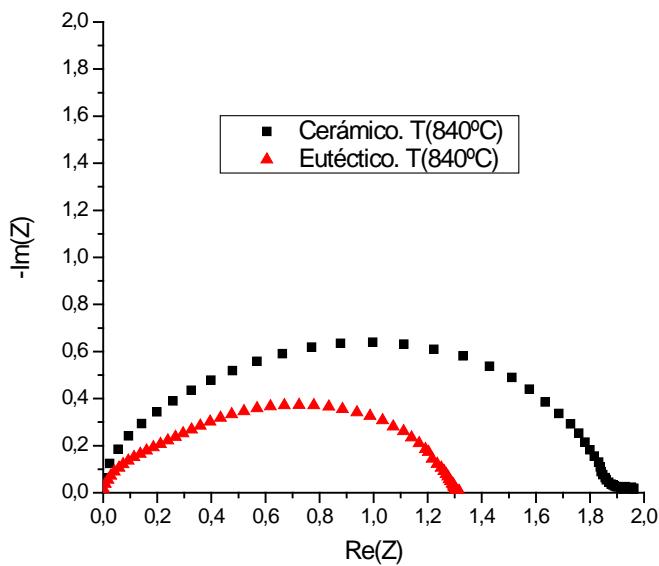


Figura 17: Impedancias complejas de las muestras eutéctica y cerámica

En la Tabla 3 se presentan los resultados obtenidos para las resistencias de polarización de los ánodos, expresados en $\Omega \cdot \text{cm}^2$.

	1	2	3	4	5	6
Eutéctica	1.61	1.33	1.03	0.73	0.54	0.48
Cerámica	2.89	1.95	1.14	0.72	0.53	0.41

Tabla 3: Resistencias de polarización en distintos niveles térmicos

Para una mejor percepción de la evolución de la resistencia de polarización con la temperatura se representa la Figura 18.

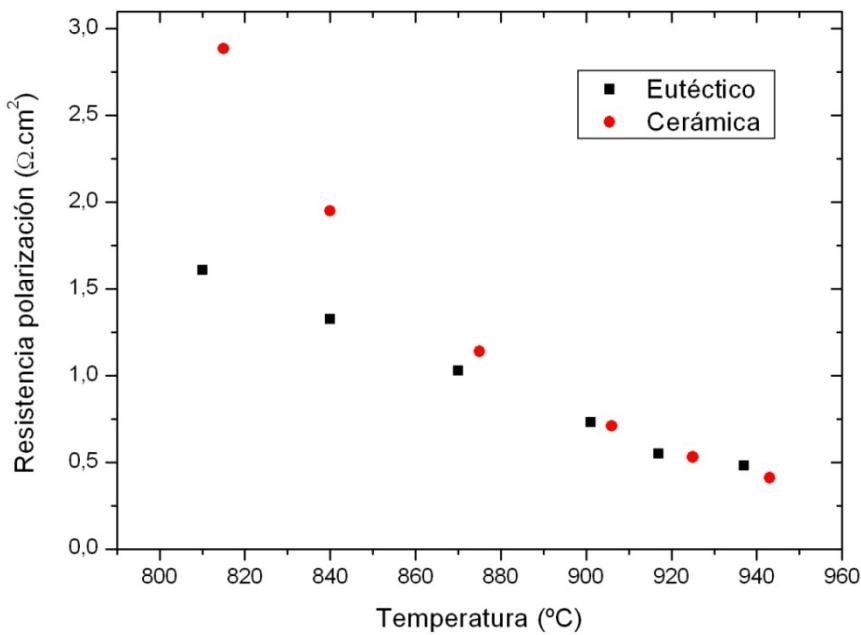


Figura 18: Resistencia de polarización en función de la temperatura

Se aprecia claramente que el procesado mediante láser de los ánodos ha tenido un efecto positivo, especialmente cuando la celda opera a bajas temperaturas. Esto es debido a que la conductividad de la YSZ está activada térmicamente por lo que cuanto mayor es la temperatura mejor conduce el cermet utilizado en el ánodo (por este motivo las resistencias de polarización de la cerámica son prácticamente idénticas a las del eutéctico). Sin embargo, a temperaturas inferiores se observa una gran diferencia, ya que la conductividad de la YSZ es peor, y entonces domina claramente la microestructura. Por ejemplo, a unos 800 °C, la microestructura eutéctica del ánodo, hace que disminuyamos su resistencia de polarización a la mitad, siendo éste un resultado muy prometedor.

6. Conclusiones

Durante la realización de este proyecto se han fabricado placas de circonia estabilizada con itria, las cuales han sido recubiertas con una suspensión cerámica de NiO-YSZ. Esta pasta, basada en trabajos anteriores, aporta un porcentaje de sólidos adecuado para generar una capa porosa sobre el electrolito. En dicha suspensión se introdujo una cantidad extra de NiO para compensar la posible pérdida de este material durante el procesado láser del recubrimiento.

Dicho procesado consiste en fusión zonal mediante láser para fundir la cerámica anódica y modificar su microestructura. Con el tratamiento se consiguió una microestructura eutéctica de geometría laminar que favorece la estabilidad química y mecánica de los ánodos a las temperaturas de operación, próximas a los 900 °C. Las variables óptimas de procesado están en torno al 15% de potencia del láser (equivalente a 100 W) y una velocidad de procesado de 1 mm/s, habiéndose procesado todo el recubrimiento, sin excesiva perdida de NiO y no dañando el electrolito. Mediante microscopía electrónica (SEM) se han identificado las dos fases del compuesto anódico, apreciado cambios microestructurales considerables.

Tras un tratamiento de reducción, se continúa con la caracterización eléctrica de los ánodos mediante espectroscopia de impedancias para determinar su resistencia de polarización. Se llevan a cabo medidas a distintas temperaturas para ver como influye ésta en el funcionamiento de la celda. El resultado ofrecido es muy prometedor, especialmente al comparar los ánodos eutécticos frente a los cerámicos a temperaturas en torno a 800 °C. Sería incluso interesante estudiar el comportamiento a menor temperatura.

A bajas temperaturas de operación la resistencia de polarización se reduce cerca de un 50% gracias a la microestructura laminar del cermet. A pesar de que la resistencia es mayor que la obtenida a 900 °C restando eficiencia a la celda, en contraposición, al funcionar 100 °C por debajo se disminuye la degradación de los componentes mejorando así su durabilidad.

6.1 Líneas futuras

El objetivo es conseguir pilas de combustible que optimicen sus prestaciones a temperaturas más bajas ya que así se mejorará el rendimiento global del sistema que las integre. El área de materiales eutécticos arroja resultados muy prometedores a este respecto.

Con los tratamientos realizados sobre placas de YSZ de un espesor próximo a 1 mm, sería interesante obtener parámetros de procesado adecuados para muestras con espesores más delgados, así como asegurar la reproducibilidad de los resultados. Como ya se ha mencionado, sería interesante también estudiar la respuesta electroquímica a temperaturas entre 700 °C y 800 °C.

Teniendo en cuenta la mejora que aporta el cambio en la microestructura, una línea de trabajo en el futuro es realizar estos tratamientos sobre otros materiales como el GDC o titanatos en la componente cerámica u otros metales como el cobalto en sustitución del níquel.

7. Bibliografía

- [1] M.A. Laguna-Bercero, A. Larrea, J.I. Peña, R.I. Merino, V.M. Orera, *Journal of the European Ceramic Society*, 25. (2005) 1455-1462.
- [2] G. Hoogers: "Fuel Cell Technology Handbook". CRC Press LLC. (2003).
- [3] S.C. Singhal and K. Kendal: "High temperature Solid Oxide Fuel Cells. Fundamentals, Design and Applications". Oxford: Elsevier Advanced Technology. (2002).
- [4] A.H. Heuer y L.W. Hobbs, "Advances in ceramics", Vol. 3, *Science and Technology of Zirconia*, American Ceramic Society, Columbus, OH. (1981).
- [5] O. Yamamoto, Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, *Solid State Ionics*, 22, (1987). 241-246.
- [6] H. Monzón Alcazar. "Estabilidad de los cermets de Ni-YSZ frente a ciclos de oxidación-reducción" Proyecto Fin de Carrera. (2010). Universidad de Zaragoza.
- [7] V.M. Janardhanan, V. Heuveline, O. Deutschmann, *Journal of Power Sources*, 178 (2008) 368–372.
- [8] F. Guthrie, "On eutectia", *Phil. Mag.* 17 [5], 462-482 (1884).
- [9] W.D. Callister, "Introducción a la ciencia e ingeniería de los materiales" vol. 1, ed. Reverté, Barcelona. (1995).
- [10] A. Revcolevschi and G. Dhalenne, *Advanced Materials*, 9. (1993). 657–662.
- [11] G. Dhalenne and A. Revcolevschi, *Journal Crystal Growth*, 69. (1984). 616–618.
- [12] R.I. Merino, J.I. Peña, M.A. Laguna-Bercero, A. Larrea, V.M. Orera, *Journal of the European Ceramic Society* 24. (2004) 1349 – 1353.
- [13] J. LLorca, V. M. Orera, *Progress in Materials Science*, 51 (2006) 711–809.
- [14] H.G. SCOTT, *Journal of Materials Science*, 10. (1975). (1527-1535).
- [15] R.I. Merino, J.I. Peña, V.M. Orera, *Journal of the European Ceramic Society*, 30 (2010) 147-152.
- [16] R. Moreno Botella. "Reología de suspensiones cerámicas". Consejo Superior de Investigaciones Científicas 17. Madrid. (2005).
- [17] A. Torabi, T.H. Etsell, P. Sarkar. *Solid State Ionics*, 192 (2011) 372-375
- [18] S. Gamble, *Materials Science and Technology*, 27. [10] (OCT 2011) 1485-1497.

- [19] M.A. Laguna-Bercero, A. Larrea, R.I. Merino, J.I. Peña, V.M. Orera, *Journal American Ceramic Society*, 88. (2005) 3215-3217.
- [20] W. M. Steen, *Laser Material Processing*, Springer-Verlag, London (2003).
- [21] M. Verbraeken. Thesis. "Advanced supporting anodes for Solid Oxide Fuel Cells". Faculty of Science and Technology Inorganic Materials Science. MESA+, EMPA Dübendorf, Enschede (2005).
- [22] Naciones Unidas. GEO-4: Perspectivas del Medio Ambiente Mundial. Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente. (2007). <http://www.unep.org/geo/geo4>
- [23] Página web NiO, Alfa Aesar: <http://www.alfa.com/en/GP100w.pgm?DSSTK=012359>
- [24] W. A. Tiller, *American Society of Metals*, Cleveland, (1958). 276-318.
- [25] W.J. Minford, R.C. Bradt, V.S. Stubican, *Journal American Ceramic Society*, 62 [3-4]. (1979) 154-157.
- [26] D.J.S. Cooksey, D. Munson, M.P. Wilkinson, A. Hellawell, *Phil. Magaz.* 10 [107]. (1964). 745-769.
- [27] Tesis M. A. Laguna Bercero, "Cermets Texturados de Ni-YSZ y Co-YSZ para ánodos SOFC" Universidad de Zaragoza, (2005)
- [28] P. Timakul et al., *Ceramics International*, 34. (2008). 867-871.
- [29] J.T. Richardson, R. Scates, M.V. Twigg, *Appl. Catal. A: Gen.* 246. (2003). 137-150.