



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA
DELESTADO DE HIDALGO**

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y
MATERIALES

**“FABRICACION DE MINI-TUBOS DE Ni-
8YSZ PARA SU APLICACIÓN COMO
ÁNODOS EN CELDAS DE COMBUSTIBLE”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS DE LOS
MATERIALES**

P R E S E N T A

IVÁN LOWY SAMPERIO GÓMEZ

BAJO LA DIRECCION DE:

DRA. ANA MARÍA BOLARÍN MIRÓ
DRA. CLAUDIA A. CORTES ESCOBEDO

OCTUBRE DEL 2013.



AGRADECIMIENTOS

A mi madre: la Sra. María Dolores Gómez Pacheco. Por su apoyo incondicional en cada uno de los momentos de mi vida, sus sabios consejos y su gran amor, pero sobre todo por ser mi madre.

A mis Hermanos: Karen y Ricardo. Por el apoyo incondicional durante mi carrera, por la confianza brindada aun en los momentos difíciles y en especial por su cariño, para el cual no existen palabras que expresen lo que ha significado esto para mí.

A la madre de mi hija: Sylvia Martínez Hernández. Por apoyarme en los momentos buenos y malos de la vida, y por darme una maravillosa hija “Ivanna”.

A la familia Carmona Cadena. Por la forma de enseñarme a luchar por lo que se quiere en la vida, su apoyo incondicional a lo largo de mi carrera, por sus consejos que siempre me llevaron a ser mejor persona y sobre todo por confiar en mí.

A mis amigos, Ana Prado, Rodrigo Cabrera, Héctor Urueta, Itxasi, Male, Nora Cuellar, Karla Mendizabal y Guadalupe Avendaño. Por todo su apoyo mostrado a lo largo de mi vida, muchas gracias.

Al Consejo de Ciencia y Tecnología (**CONACYT**), por la beca asignada.

Apoyo económico que hizo posible el desarrollo de este trabajo de tesis.

Al **Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales** de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, por permitirme superarme académica y personalmente.

A los doctores **Ana María Bolarín Miró, Félix Sánchez de Jesús y Claudia Alicia Cortés Escobedo**. Por su amistad, apoyo y paciencia durante este trabajo de tesis doctoral. Ya que sin su ayuda no lo habría logrado.

Al **Centro de Investigación e Innovación Tecnológica del IPN** por abrirme sus puertas y permitirme realizar la mayor parte de la caracterización de mis muestras.

A mis compañeros y amigos del posgrado **José Antonio, Uriel, Iván, Liliana, Paty y Román**, por su apoyo y compañerismo.

Este trabajo fue desarrollado con apoyo del proyecto financiado por Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología de México, CONACyT no. CB-130413.

ÍNDICE

ÍNDICE	i
ÍNDICE DE TABLAS	vii
RESUMEN	viii
INTRODUCCIÓN	1
OBJETIVOS	3
CAPITULO I. ANTECEDENTES	4
CAPITULO II. MARCO TEÓRICO	9
2.1. Las celdas de combustible	9
2.2. Requisitos de los componentes de la celda	10
2.3. Tipos de celdas cerámicas	11
2.4. Celdas cerámicas basadas en conductores de iones de oxígeno	13
2.4.1. Materiales para los componentes de la celda	13
A. Electrolito	13
B. Ánodo	20
C. Cátodo	24
D. Interconectores	25
2.4.2. Reacciones en fase gaseosa en los electrodos de la celda de combustible	26
2.5. Diseño y fabricación de celdas de combustible	32
2.5.1. Diseño tubular sin sello	32
2.5.2. Diseño segmentado de celdas en series	38
2.5.3. Diseño monolítico	41
2.5.4. Diseño de plato plano	46
2.6 Métodos de procesamiento	48
2.6.1 Colada en cinta	48
2.6.2 Serigrafía	49
2.6.3 Baño en giro	49
2.6.4 Depositación química en vapor (CVD)	49
2.6.5 Depositación por pulso láser (PLD)	50
CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL	51
3.1. Diseño experimental	51
3.1.1. Etapa I: Caracterización, mezclados y preparación de las suspensiones	53
Tabla II. Polielectrólitos utilizados.	54
Polielectrólito.....	54
Abreviatura	54
Densidad (g-cm ⁻³)	54
Concentración	54
Polietilenglycol	54
PEG	54
1.08	54

~ 50 wt. % en H ₂ O	54
Polietilenimina	54
PEI	54
1.03	54
~ 50 wt. % en H ₂ O	54
3.1.2. Etapa II: Fabricación de molde para el vaciado de suspensión.	54
3.1.3. Etapa III: Método de vaciado de suspensión.	55
3.1.4. Etapa IV: Reducción del NiO a Ni metálico	55
3.2. Reactivos	56
3.2.1. Óxido de Níquel.....	57
3.2.2. Circonia estabilizada con 8 % de itria	57
3.3. Equipos e Instrumentos	57
3.3.1. Microscopio electrónico de barrido (MEB)	57
3.3.2. Difracción de rayos X (DRX)	58
3.3.3. Difracción de luz láser (DLL)	58
3.3.4. Molino de alta energía (SPEX 8800).....	59
3.3.5. Prensa Hidráulica	60
3.3.6. Horno de tubo con una zona de calentamiento.....	60
3.3.7. Viales y bolas de circonia.....	61
3.4. Ensayos	62
3.4.1. Preparación de las mezclas de NiO-8YSZ.....	62
3.4.2. Preparación de las suspensiones	62
3.4.3. Preparación de moldes.....	62
3.4.4. Vaciado de suspensión	63
<i>CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</i>	64
4.1. Caracterización de los óxidos de partida o precursores	64
4.1.1. Determinación de la estructura cristalina.....	64
4.1.2. Caracterización Morfológica.....	65
4.2. Caracterización de mezclas de NiO-8YSZ	67
4.2.1. Caracterización cristalográfica.....	67
4.2.2. Caracterización morfológica	68
4.3. Preparación de las suspensiones	69
4.3.1. Análisis de visual del pH.....	70
4.3.2 Potencial Z	71
4.4. Estudios y fabricación de moldes	73
4.4.1. Composición de los moldes.....	73
4.4.2. Absorción de los moldes	75
4.4.3. Tiempo de fraguado (inicial y final) y su densidad	78
4.4.4. Caracterización de las probetas.....	80
4.5. Vaciado de suspensión	80
4.5.1. Efecto del tiempo de mezclado	80
4.5.2 Efecto del tiempo en el vaciado.....	81
A tiempos de 15 minutos el espesor es muy grueso, disminuyendo la eficiencia como ánodo en las celdas de combustible (figura 4.17C).....	81
4.5.3 Efecto del tiempo de secado.....	81
4.5.4. Caracterización de los mini-tubos	82
<i>CONCLUSIONES</i>	92

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS..... 94

ÍNDICE DE FIGURAS

Figura		Pág.
2.1	Diagrama químico de la operación de la celda de combustible.....	9
2.2	Componentes de la celda de combustible.....	10
2.3	Diagrama esquemático de las reacciones de las celdas de combustible basadas en la conductividad de iones oxígeno.....	12
2.4	Diagrama esquemático de las reacciones en celdas de combustible basada en la conductividad de protones.....	12
2.5	Conductividad iónica de la ZrO_2 estabilizada como una función de la presión parcial de oxígeno ($T=1000\text{ }^\circ\text{C}$).....	15
2.6	Variación de la conductividad iónica de la ZrO_2 estabilizada con concentraciones de dopantes ($T=807\text{ }^\circ\text{C}$).....	15
2.7	Conductividad del cermet de níquel/ ZrO_2 como una función del contenido de níquel ($T=1000\text{ }^\circ\text{C}$).....	21
2.8	Coeficiente de expansión térmica del ánodo de cermet como función del contenido de NiO (óxido de níquel).....	22
2.9	Microestructura del ánodo de la SOFC: (A) después de la sinterización y (B) después de la reducción en hidrógeno.....	23
2.10	Resistencia interfacial del electrodo del cermet de Níquel/ ZrO_2 como función de la presión parcial del H_2O (balance H_2) a $1000\text{ }^\circ\text{C}$	29
2.11	Diseño tubular sin sello de la celda de combustible de óxido sólido....	33
2.12	Conexión eléctrica en tubos sin sello para celdas de combustible de óxido sólido.....	34
2.13	Proceso de fabricación de tubos sin sello para SOFC.....	35
2.14	Principio de deposición electroquímica en vapor.....	37
2.15	Diseño de celdas segmentadas en serie de SOFC.....	39
2.16	Diseño de celdas segmentas en serie de SOFC (configuración de campana y espiga).....	39
2.17	Diseño de la celda de combustible de óxido sólido monolítico (Configuraciones flujo paralelo, coflow y flujo cruzado, crossflow).....	42
2.18	Diagrama esquemático de (A) colada en cinta y (B) cinta calandrada....	43
2.19	Celdas de combustible de óxido sólido monolíticas sinterizadas en crossflow.....	45
2.20	Diseño de plato plano para celdas de combustibles de óxido sólido....	46

3.1	Diagrama general del procedimiento experimental.....	52
3.2	Caracterización y mezclas de los óxidos precursores.....	53
3.3	Preparación de las suspensiones de NiO-8YSZ.....	53
3.4	Diagrama del estudio de moldes para llevar a cabo el vaciado de suspensión.....	54
3.5	Vaciado de suspensión para obtener mini-tubos de NiO-YSZ.....	55
3.6	Reducción del óxido de níquel.....	56
3.7	Microscopio electrónico de barrido (MEB).....	58
3.8	Difractómetro de rayos-X (DRX).....	58
3.9	Difractómetro de luz láser (DLL).....	59
3.10	Molino de alta energía.....	59
3.11	Prensa hidráulica.....	60
3.12	Horno de tubo.....	61
3.13	Viales y bolas de circonia.....	61
4.1	Difractogramas de los óxidos precursores: A) óxido de níquel (NiO) y B) circonia estabilizada con itria al % en peso (8YSZ).....	65
4.2	Micrografía obtenidas por MEB de los óxidos precursores. A) NiO y b) 8YSZ.....	66
4.3	Distribución de tamaño de partícula y tamaños medio de partícula de los óxidos precursores.....	66
4.4	Difractogramas de rayos X de las mezclas de los óxidos de NiO-8YSZ en tres proporciones (30, 50 y 70 % en peso de NiO).....	67
4.5	Micrografía obtenida del microscopio electrónico de barrido de la mezcla de NiO-8YSZ en una proporción de 50-50 respectivamente.....	68
4.6	Tamaño de partícula de las mezclas de los óxidos precursores.....	69
4.7	Suspensiones de NiO-8YSZ/AD a pH's 1-11.....	70
4.8	Suspensiones de NiO-8YSZ/PEG a pH's 1-11.....	70
4.9	Suspensiones de NiO-8YSZ/PEI a pH's 1-12.....	71

4.10	Estudio de potencial Z para mezclas de NiO-8YSZ en una proporción de 70-30 respectivamente en tres soluciones (PEG, PEI y AD).....	72
4.11	Probetas fabricadas.....	75
4.12	Absorción de probetas de yeso.....	75
4.13	Absorción de las probetas de yeso:cemento blanco.....	76
4.14	Absorción de las probetas de yeso-cemento gris.....	77
4.15	Comparación de las probetas de yeso, yeso:cemento (blanco y gris)....	78
4.16	Morfología de las piezas fabricadas de acuerdo a la tabla II.....	80
4.17	Mini-tubos a diferentes tiempos de vaciado: A) 10 minutos, con el espesor adecuado; B) 5 minutos, mini-tubos delgados y quebradizos y C) 15 minutos, mini-tubos gruesos.....	81
4.18	Mini-tubo A) deshidratado a 30 minutos; B) deformación por falta de consolidación a 10 minutos.....	82
4.19	Difractograma de mezclas NiO-8YSZ en verde, para diferentes proporciones.....	83
4.20	Micrografías obtenidas por MEB de la superficie del mini-tubo, así como su composición y distribución obtenida mediante EDS.....	84
4.21	Determinación de la energía libre de Gibbs de las probables reacciones principales y secundarias en un rango de temperaturas de 0 a 1000°C.....	86
4.22	Difractograma de rayos X de mezclas NiO-8YSZ en verde, para diferentes proporciones.....	87
4.23	Difractograma de rayos X de mezclas NiO-8YSZ reducidas con hidrógeno, para diferentes proporciones.....	88
4.24	Difractograma de mezclas NiO-8YSZ en proporciones 50:50 prensados a 800 MPa en verde y reducidas con hidrógeno.....	89
4.25	Difractograma de rayos X de mezclas NiO-8YSZ en proporciones 30:70 prensados a 400 y 800 MPa.....	89
4.26	Micrografías obtenidas por MEB de las piezas reducidas de NiO-8YSZ y prensadas a 800 MPa, en proporciones a) 30:70, b) 50:50 y c) 70:30. Las flechas muestran la presencia de partículas de Ni reducidas (EDS).....	90

ÍNDICE DE TABLAS

Figura		Pág.
I	Datos de conductividad para la ZrO_2 estabilizada dopado con varios óxidos de los elementos de tierras raras.....	16
II	Polielectrólitos utilizados.....	54
III	Características de los polvos precursores.....	56
IV	Proporciones de precursores.....	62
V	Mezclas y relaciones de polvo/agua (P/A).....	63
VI	Relaciones y composiciones de las probetas.....	74
VII	Tiempo de fraguado y densidades.....	79
VIII	Fórmula para la obtención de los mini-tubos de NiO-8YSZ.....	82

RESUMEN

En este trabajo de tesis se contribuyó con el conocimiento actual de sobre la preparación y conformado de ánodos tubulares de óxido de níquel (NiO) con circonia estabilizada con itria (8YSZ), mediante la técnica denominada vaciado de suspensión, optimizando las condiciones de tiempo de molienda, tiempo de mezclado, vaciado de la suspensión y tiempo de secado. Adicionalmente se empleó la metalurgia de polvos para obtener compactos por compactación convencional, que sirvieron para conformar pastillas, sobre las cuales se realizó un estudio de optimización de las condiciones de reducción química del NiO a Ni metálico.

En la parte experimental se realizaron moliendas por 1 h del NiO para reducir el tamaño de partícula y posteriormente se mezcló con polvo de 8YSZ, con estas mezclas se prepararon suspensiones de una solución de agua desionizada con polietilenglicol (AD-PEG) para mantener las partículas en suspensión durante el procesamiento de los mini-tubos. Adicionalmente se analizó y se determinó el tiempo de agitación necesario para mantener el mayor tiempo posible a las partículas en suspensión, el tiempo de vaciado para no tener asentamientos y obtener un espesor de las paredes del mini-tubo no mayor a 2 mm y finalmente el tiempo de secado para que las piezas al ser desmoldadas presente plasticidad y no se rompan durante este proceso.

De los resultados obtenidos se puede concluir que se pueden obtener mini-tubos de NiO-8YSZ, con una buena resistencia mecánica, una distribución uniforme de las partículas de NiO e 8YSZ, una longitud mayor a 10 mm, un espesor del mini-tubo no mayor de 2 mm y presentando una elevado grado de porosidad.

INTRODUCCIÓN

El consumo de energía es uno de los grandes medidores del progreso y bienestar de una sociedad, sin embargo su generación implica la explotación y procesamiento de una gran cantidad de recursos naturales que en la gran mayoría de casos son no renovables. El concepto de "crisis energética" aparece cuando las fuentes de energía tradicionales de las que se abastece la sociedad, se empiezan a agotar. Un modelo económico como el actual, cuyo funcionamiento depende de un continuo crecimiento productivo, exige también una creciente demanda de energía. Puesto que las fuentes de energía fósil y nuclear son no renovables, es inevitable que en un determinado momento la demanda no pueda ser abastecida y todo el sistema socio-económico colapse, salvo que se utilicen, descubran y desarrollen nuevos métodos para obtener energía.

Genéricamente, se denomina *fuentes de energía alterna*, a aquellas fuentes de energía planteada como alternativa a las tradicionales o clásicas. No obstante, no existe consenso respecto a qué tecnologías están englobadas en este concepto, y la definición de "energía alterna" difiere según los distintos autores. Dentro de las definiciones más restrictivas, *energía alternativa* sería equivalente al concepto de energía renovable o energía verde, mientras que las definiciones más amplias consideran *energías alternativas* a todas las fuentes de energía que no implican la quema de combustibles fósiles (carbón, gas y petróleo); en estas definiciones, además de las renovables, están incluidas la energía nuclear o incluso la hidroeléctrica.

Como puede observarse, aunado al problema de abasto en la producción de energía se tienen los daños ocasionados al medio ambiente como efecto secundario de este proceso, como es sabido la quema de combustibles fósiles libera a la atmósfera grandes cantidades de CO₂, compuesto que ha sido acusado de ser la causa principal del calentamiento global. Por estos motivos, se estudian distintas opciones para sustituir la quema de combustibles fósiles por otras fuentes de energía carentes de estos problemas.

Dentro de las distintas opciones como fuentes de energía alterna, se tienen a las denominadas celdas de combustible, las cuales han sido objeto de un estudio sistemático

desde hace más de medio siglo habiéndose desarrollado diversos trabajos de investigación científica y tecnológica, con la intención de profundizar en el entendimiento de su funcionamiento y hacerlas más eficientes así como disminuir sus costos de fabricación, todo esto con la finalidad de hacerlas accesibles a un mayor número de usuarios y solventar el problema de abasto energético y los de contaminación ambiental. Cabe señalar que existen diferentes tipos de celdas de combustible esto de acuerdo al tipo de electrolito y a la temperatura de operación.

Las celdas de combustible están formadas por ánodo, cátodo, electrolito e interconectores. Actualmente, los ánodos de Ni/YSZ de las celdas de combustible de óxido sólido se comercializan en distintas configuraciones. Así, existen dos grupos bien diferenciados: con forma de disco plano y con forma tubular. Los monolitos multicanal y las estructuras de nido de abeja se consideran una variación tubular.

En vista de la necesidad que tienen los ánodos actuales de poseer una mayor área superficial posible, el uso de la configuración de disco plano ha disminuido a favor de las tubulares, sin embargo su utilización está bastante generalizada y existen muchos ánodos que se comercializan con esta forma.

Los ánodos tubulares poseen un área superficial mayor, el incremento del mercado de esta configuración también se ha debido a que ofrecen un buen compromiso entre resistencia a la presión y adaptabilidad a procesos continuos de flujo. En la primera generación de ánodos tubulares, los principales problemas estaban en que requerían una alta energía para bombear un fluido a su través y poseían una baja relación superficie/volumen. Los requisitos que debe cumplir un ánodo son una alta permeabilidad y selectividad, resistencia mecánica adecuada, estabilidad química y térmica en las condiciones de trabajo a altas temperaturas, baja velocidad de obstrucción, un largo y fiable funcionamiento así como una relación coste/producción adecuada.

También debemos hablar de la producción de los ánodos, existen diferentes formas y tipos para producir ánodos tubulares (por ejemplo Ni/YSZ o Ni-GDC) pero en la actualidad su coste es elevado y se requieren equipos muy complejos para su elaboración. Con base a lo anteriormente expuesto, esta tesis plantea como objetivos:

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Obtener y caracterizar mini-tubos del cermet Ni-YSZ, que posean alta conductividad eléctrica y estabilidad química, por el método de vaciado de suspensión, con la finalidad de aplicarlos como ánodos en celdas de combustible de óxido sólido.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

1. Obtener la mezcla de NiO-YSZ en tres porcentajes 30, 50 y 70 de NiO se usará un molino de alta energía con la finalidad de tener una mezcla homogénea para su posterior uso en las suspensiones.
2. Realizar estudios de métodos cualitativos y cuantitativos de las suspensiones de NiO-YSZ con y sin polielectrolitos para obtener las condiciones óptimas para realizar el vaciado de suspensión.
3. Fabricar moldes de yeso para optimizar los parámetros de proceso del vaciado de suspensión y obtener los mini-tubos de NiO-YSZ.
4. Caracterizar mini-tubos en verde por medio de MEB para conocer su topografía, morfología y tamaño de partícula puntual y EDS para determinar cualitativamente la composición química de los mini-tubos.
5. Efectuar la reacción de reducción del NiO a Ni metálico en los mini-tubos obtenidos en un horno de tubo a una temperatura de $\frac{3}{4}$ del punto de fusión del NiO y atmósfera reductora.
6. Sinterizar los mini-tubos de Ni/YSZ en un horno tubular modificando los parámetros de tiempo y temperatura.
7. Caracterizar los mini-tubos sinterizados de Ni/YSZ por medio de MEB para conocer si existen fracturas por la expansión térmica de los materiales, conocer el tamaño y la distribución del poro.

CAPITULO I. ANTECEDENTES

Las pilas de combustible permiten la generación directa de energía eléctrica a partir de la oxidación electroquímica de un combustible. Estos permiten un uso más eficiente de la energía química de un combustible, convirtiéndose en uno de los temas de investigación a los que mayor esfuerzo dedica los países de primer mundo [1-4].

El desarrollo a gran escala de las celdas de combustible es relativamente reciente, su funcionamiento básico fue descrito hace ya más de 150 años. Christian Friedrich Schönbein publicó un artículo acerca de la pila de combustible de hidrógeno-oxígeno, y paralelamente William Grove publicaba su descubrimiento de que la reacción hidrógeno-oxígeno podría ser utilizada para generar electricidad. En 1842 Grove presentó el funcionamiento básico de las pilas de combustible que es el que conocemos hoy en día [5].

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) aparecieron después, comenzando en 1899 con el descubrimiento de electrolitos de óxido sólido y en 1937 Baur y Preis mostraron la operación de la primera SOFC, a 1000 °C. A partir de entonces, se han obtenido grandes adelantos en la tecnología de las SOFC, con capacidades de hasta varios MW, que emplean un electrolito de zirconio estabilizado, han podido mantenerse funcionando por miles de horas con un excelente desempeño. A últimas fechas, la investigación y el desarrollo de las celdas cerámicas de combustible han recibido mucha atención, reflejo del gran interés en este tipo de tecnología [7].

Las SOFC presentan ciertas ventajas respecto a otro tipo de celdas de combustible, como por ejemplo el uso de materiales “no preciosos”, no trabajan en fase líquida y no existe desgaste del electrolito. El empleo de un electrolito en fase sólida en las celdas cerámicas elimina la corrosión y el desgaste del electrolito [8,9]. Las celdas cerámicas de combustible generalmente operan a temperaturas mayores a 600 °C, estas altas temperaturas promueven la velocidad de reacción, permitiendo la reforma de los combustibles hidrocarburos dentro de la celda de combustible (reforma interna), obteniéndose una gran cantidad de calor como subproducto el cual se utiliza para cogeneración. Así, la obtención de energía empleada en las celdas cerámicas de combustible, es más simple y eficiente que empleando otras tecnologías. Más allá, debido a que todos los componentes de la celda se encuentran en

estado sólido, las celdas cerámicas de combustible pueden fabricarse en capas muy delgadas, y los componentes de la celda pueden configurarse con formas únicas que serían prácticamente inconcebibles en celdas de combustible que utilizan un electrolito en fase líquida. Esta característica permite obtener diseños de celdas con beneficios adicionales de desempeño [10-12].

Por otra parte, las celdas cerámicas presentan requerimientos estrictos respecto a los materiales. El proceso de elaboración de la cerámica necesita incorporar los materiales de acuerdo a la configuración específica del arreglo. Actualmente, el reto es desarrollar materiales compatibles y la fabricación de las estructuras cerámicas. La ingeniería de los materiales cerámicos y el desarrollo de procesos juegan un papel fundamental en la tecnología de las celdas cerámicas de combustible. En este capítulo se hablará de los principios de operación de las celdas cerámicas, los materiales que se emplean en los componentes de la celda, y varios aspectos relacionados con el diseño y fabricación de la celda. Se enfatiza en las propiedades de los materiales, las reacciones en la celda, y los procesos de fabricación críticos en el desarrollo de celdas cerámicas [13-15].

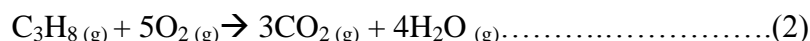
Durante muchos años se han estudiado las celdas de combustible, en la actualidad las celdas de combustible de óxido sólido han tomado una gran importancia en el área de energías verdes o energías renovables, las SOFC presentan una alta eficiencia hasta del 70 % aprox. A continuación se mencionan algunos de los investigadores que han dedicado su tiempo a la investigación, así como sus trabajos realizados sobre las SOFC:

D.G. Lamas y sus colaboradores, presentan estudios preliminares sobre nuevos ánodos de NiO/ZrO₂-CeO₂ para celdas de combustible de óxido sólidos de una cámara. Si bien se han encontrado dificultades para la adhesión de los mismos sobre electrolitos de YSZ, los resultados obtenidos muestran que estos ánodos tienen un muy buen rendimiento. Los estudios por la técnica de reducción a temperatura programada (RTP) indican que la incorporación de Zr en la red del CeO₂ favorece la reducción del Ce, lo que explica las buenas propiedades observadas [16].

Actualmente, se están desarrollando otros estudios:

- Optimización de la adhesión de los ánodos de NiO/ZrO₂-CeO₂ con composiciones ricas en CeO₂ y estudio de sus propiedades.
- Análisis de actividad catalítica de las soluciones sólidas de ZrO₂CeO₂ para la oxidación parcial o total de CH₄ en presencia y en ausencia de O₂.
- Evaluación de los ánodos propuestos a temperaturas intermedias (500 – 700 °C) con electrolitos de CeO₂-10 % molar Sm₂O₃ y cátodos de Sm_{0,5}Sr_{0,5}CoO₃.

M. Morales, S. Piñol, y F. Espiell, estudiaron las pilas de combustible de una sola cámara soportadas en el ánodo y asegurarse que son una prometedora alternativa para obtener elevadas densidades de potencia a relativamente bajas temperaturas porque permiten reducir considerablemente el espesor del electrolito. Sin embargo, es difícil obtener una buena calidad de capa de electrolito y una óptima porosidad para ánodos al mismo tiempo. El La_{0,5}Sr_{0,5}CoO_{3-δ} (LSCO) es un cátodo estable en atmósfera de propano diluido en aire para pilas de combustible de óxido sólido de una sola cámara basada en electrolito soportado sobre el ánodo, hasta temperaturas de trabajo próximas a 650 °C. En las pilas de combustible soportadas en el ánodo de una cámara es posible aumentar la temperatura de la pila aumentando el aislamiento del horno. Por tanto, el calentamiento producido por la oxidación del propano, el cual es mucho más exotérmica que la oxidación del hidrógeno:



Pueden ser usados para mantener las condiciones operacionales de las pilas de combustible. Las propiedades eléctricas dependen notablemente de la velocidad de flujo de gas transportador y de la presión parcial de propano. Este comportamiento probablemente se debe a que el mecanismo de la reacción está controlado por la difusión de los gases [17].

D.G. Lamas, presentó el método de gelificación-combustión el cual permite obtener polvos cerámicos nanocristalinos y homogéneos en composición de forma sencilla y partiendo de materias primas de bajo costo. Para todos los materiales estudiados se lograron tamaños cristalinos muy pequeños, entre 4 y 13 nm. En el caso de los polvos de circonia dopada con

Y_2O_3 , CaO y CeO_2 , se logró la completa retención de la fase metaestable tetragonal a temperatura ambiente [18].

V. Gil, J. Tartaj, y C. Moure, de acuerdo a las observaciones experimentales realizadas, obtuvo un cermet con la composición de $Ni-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ con un 30 % en volumen de Ni. La cuales son compatibles químicamente con los electrolitos basados en ceria dopada con gadolinia ($Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$), al menos hasta temperaturas tan elevadas como de 1450 °C.

En los pares cosinterizados, no existe la presencia de una cierta migración o interdifusión de ciertas especies a lo largo de la región o interdifusión de ciertas especies a lo largo de la región interfacial, desde el cermet hacia el electrolito o viceversa. Además, las interfaces están bien definidas y no presentan grietas o delaminaciones, características óptimas para el correcto funcionamiento de la celda.

Los cermet, $Ni-Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ son compatibles termo mecánicamente con las cerámicas $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$, presentando valores de coeficientes de expansión térmica que resultan ser muy próximos entre sí.

La presencia en el electrolito de una pequeña cantidad de óxido de bismuto (1.0 % en peso de Bi_2O_3) como ayudante de sinterización no afecta ni a su comportamiento termo mecánico, por lo tanto se puede concluir que, ambos materiales, Ni-GDC y GDC o GDC-Bi se presentan como unos excelentes materiales cerámicos para formar en cosinterización una futura semicelda SOFC de temperatura intermedia [19].

R. Campana, A. Larrea, R.I. Merino, I. Villarreal, y V.M. Orera, acondicionaron los óxidos comerciales de partida hasta optimizarlos para el proceso de prensado isostático en frío, y mejoraron la composición de los mismos para obtener soportes tubulares de NiO-YSZ con diferentes porosidades y con dimensiones de 150 mm de longitud, 400 μm de espesor y 2.4 mm de diámetro interno. Depositaron capas finas de YSZ (10-20 μm) por spray con control de espesor, perfectamente permeables al paso de gas y con una

contribución óhmica mínima ($0.1 \Omega\text{cm}^2$ a $850 \text{ }^\circ\text{C}$) que se sinterizan junto con el soporte. Sobre ellos se depositan los diferentes cátodos para construir así celdas tubulares a las que se añaden los colectores de corriente y los conectores.

El horno de medida, el diseño y obtención de las minipilas permite el testeo electroquímico evitando el uso de sellos cerámicos y el empleo de distintos gases de alimentación. Las potencias obtenidas, $500 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ empleando Pt como cátodo y H_2 al 100 %, hacen prever que las potencias empleando cátodos compuestos y alimentación de H_2 al 100 % dupliquen los $200 \text{ mW}\cdot\text{cm}^{-2}$ obtenidos hasta la fecha empleando H_2 al 5 %.

Las minipilas han sido medidas durante más de 100 h con pérdidas en el rendimiento menores del 1 % [20].

J.C. Ruiz Morales y colaboradores, Las pilas de combustible SOFC son dispositivos para la generación eficiente de electricidad en módulos que pueden llegar a tener una capacidad de hasta varios MW. Esto ha traído consigo un notable aumento de la actividad científica en la investigación y desarrollo de nuevos componentes que mejoren las prestaciones actuales. La relativamente elevada temperatura de trabajo es el factor que determina tanto la elección de los componentes como las técnicas para la caracterización de los mismos. La lista de materiales candidatos que permiten una operación eficiente y duradera es reducida, ya que siempre se observan márgenes de mejora ya sea en conductividad electrónica y/o iónica, estabilidad, actividad catalítica o compatibilidad. Por otra parte, esta misma temperatura de operación implica que sea una tecnología actualmente cara, por lo que una de las líneas más explotadas es la búsqueda de componentes que permitan trabajar a temperaturas más bajas (IT-SOFCs, del inglés celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia). Una nueva vía interesante puede ser la de investigar materiales que pueden funcionar tanto de ánodo como cátodo, simultáneamente, dando lugar a diseños de pilas más sencillos, baratos y eficientes (pilas simétricas). Mientras tanto, todos los días aparecen un sinnúmero de trabajos de investigación en los que se dan a conocer nuevos métodos y materiales para su caracterización, que poco a poco hacen que la comercialización de las celdas SOFC para la generación limpia y eficiente de energía esté cada vez más próxima [21].

CAPITULO II. MARCO TEÓRICO

2.1. Las celdas de combustible

Son una nueva forma de obtener energía eléctrica a partir de diferentes combustibles. Una celda de combustible es un dispositivo que produce energía eléctrica y calor por medio de la reacción electroquímica entre un combustible y un oxidante. La celda de combustible se compone de dos electrodos (ánodo y cátodo) separados por un electrolito (figura 2.1). El combustible (hidrógeno por ejemplo) alimenta al ánodo en donde se oxida y los electrones se liberan hacia el circuito. El oxidante (oxígeno por ejemplo) alimenta al cátodo en donde se reduce, aceptando los electrones que vienen del circuito externo. El flujo de electrones (del ánodo hacia el cátodo), a través del circuito externo produce una corriente directa. El electrolito permite la conductividad iónica entre los dos electrodos. En la práctica, las celdas no operan como unidades individuales, más bien, se conectan unas con otras para obtener un voltaje mayor. A las celdas en serie se les conoce como “Stack”. Un interconector o separador bipolar, conecta el ánodo de una celda con el cátodo de la siguiente celda en serie (figura 2.2). Los arreglos pueden realizarse en serie, paralelo, mixtos, o como unidades individuales, dependiendo del uso al que estén destinadas [22].

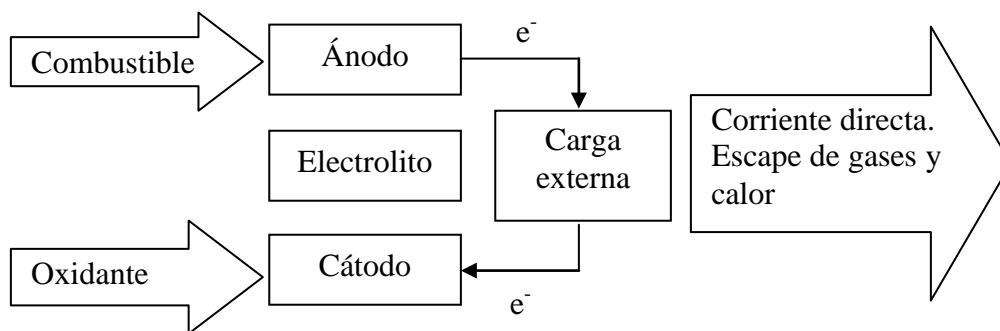


Figura 2.1. Diagrama químico de la operación de la celda de combustible.

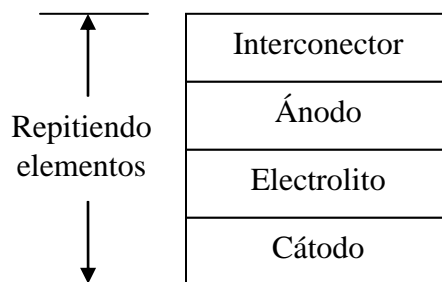


Figura 2.2. Componentes de la celda de combustible.

2.2. Requisitos de los componentes de la celda

Los componentes principales de una celda son: el electrolito, el cátodo, el ánodo y el interconector. Cada componente cumple funciones específicas dentro de la celda y debe cubrir ciertos requisitos. Cada componente debe presentar una estabilidad propia (química, de fase, morfológica y dimensional) dentro de ambientes oxidantes y/o reductores, compatibilidad química con otros componentes y una conductividad apropiada. Los componentes de una celda cerámica deben tener, además, coeficientes similares de expansión térmica para evitar que se separen o fracturen durante la fabricación y operación. El electrolito y el interconector deben ser densos para evitar la mezcla de gases, mientras que el cátodo y el ánodo deben ser porosos para permitir el transporte gaseoso hacia los sitios de reacción.

Adicionalmente a los requisitos citados, otras propiedades que deben tener los componentes de la celda son una alta resistencia y dureza, ser fácilmente fabricadas y de bajo costo. También, para ciertos diseños de celdas, los componentes deben poder adaptarse a ciertas condiciones de fabricación ya que las condiciones del proceso no pueden seleccionarse

independientemente para cada componente. Por ejemplo, si los componentes se fabrican uno por uno, la temperatura de sinterizado de cada componente debe ser menor que la de su predecesor para evitar alteraciones en la microestructura del componente anterior. Si los componentes se forman en verde, entonces todos los componentes deben ser sinterizados bajo las mismas condiciones de temperatura. Más aún, los componentes de una celda cerámica deben ser compatibles no sólo a la temperatura de operación si no a temperaturas mayores como a las que se tienen cuando las estructuras cerámicas se fabrican.

2.3. Tipos de celdas cerámicas

En teoría, cualquier gas capaz de oxidarse y reducirse electroquímicamente puede utilizarse como combustible y oxidante dentro de una celda de combustión. Sin embargo, el hidrógeno es el más utilizado en las celdas cerámicas de combustible. El hidrógeno presenta una alta reactividad electroquímica y puede obtenerse a partir de los combustibles comunes como los hidrocarburos, los alcoholes o el carbón. El oxidante más común dentro de las celdas cerámicas es el oxígeno, debido a su disponibilidad y rentabilidad obteniéndose del aire atmosférico. Un electrolito para una celda basada en la combustión electroquímica del hidrógeno (para producir agua) es un conductor de iones oxígeno o de iones hidrógeno (protones). Así, la generación de celdas cerámicas puede clasificarse en 2 tipos: aquellas basadas en un conductor de iones oxígeno y aquellas basadas en un conductor de protones. Las figuras 2.3 y 2.4 muestran las reacciones en una celda de conductor de iones oxígeno y en una celda de conductor de protones, respectivamente. La principal diferencia entre ambas es el sitio en donde se tiene la producción de agua (en el caso de las celdas de conductor de protones es el lugar del oxidante y en el caso de las celdas de conductor de iones oxígeno es el sitio por donde se alimenta el combustible). También, algunos gases, como el CO, pueden utilizarse como combustible en una celda conductora de iones oxígeno pero no es así en una celda conductora de protones. Hasta la fecha, solo los óxidos son considerados para los electrolitos de las celdas cerámicas. Desde que a las celdas de combustión se les identifica por el tipo de electrolito utilizado, se ha acuñado el término de celda de combustible de óxido sólido (siglas en inglés SOFCs).

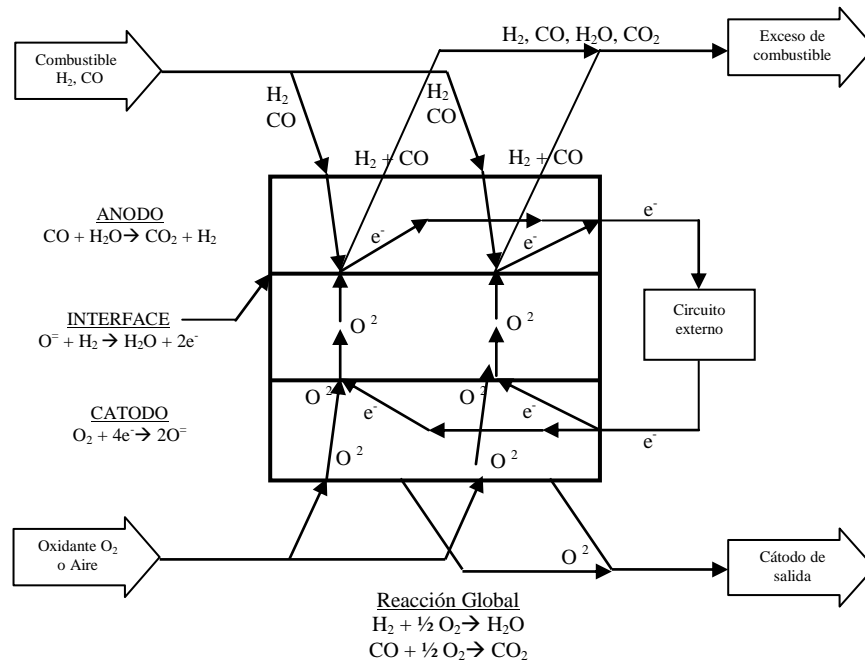


Figura 2.3. Diagrama esquemático de las reacciones de las celdas de combustible basadas en la conductividad de iones oxígeno [22].

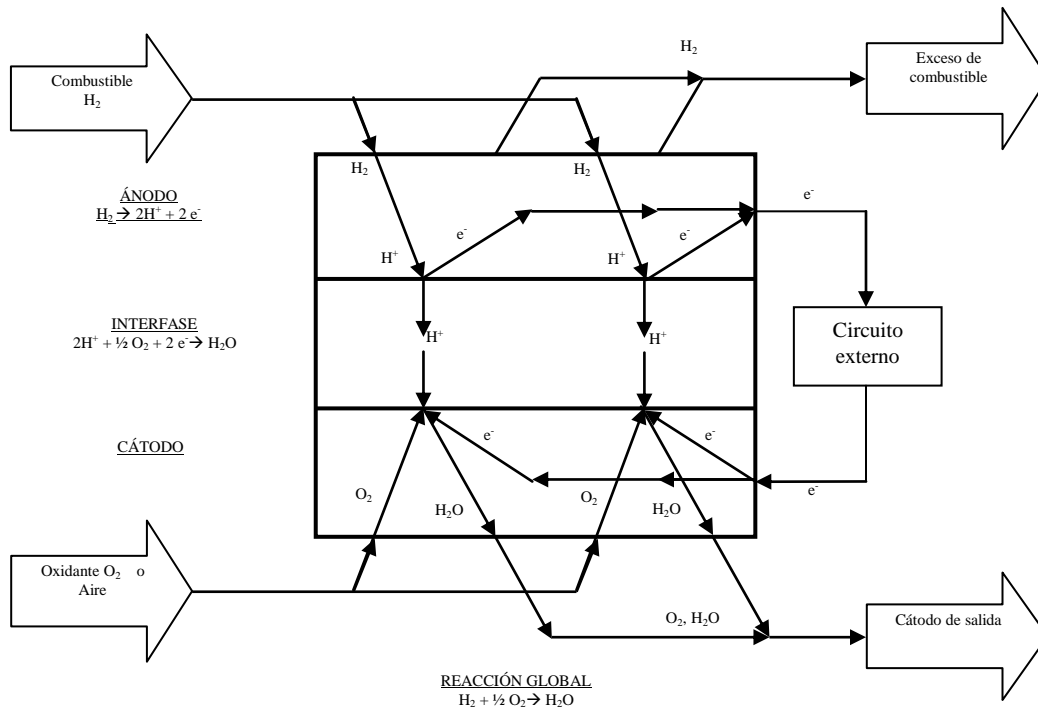


Figura 2.4. Diagrama esquemático de las reacciones en celdas de combustible basada en la conductividad de protones [22].

2.4. Celdas cerámicas basadas en conductores de iones de oxígeno

Las SOFCs más avanzadas son aquellas que utilizan como conductor de iones oxígeno un electrolito de zirconio estabilizado. Los requisitos de conductividad del electrolito determinan la temperatura de operación de esta SOFC (alrededor de 1000 °C). Los otros materiales comúnmente utilizados para este tipo de SOFC son un cermet de níquel/zirconio estabilizado para los ánodos, manganita de lantano para el cátodo y cromato de lantano como interconector.

2.4.1. Materiales para los componentes de la celda

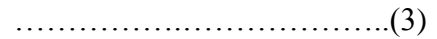
A. *Electrolito*

a) Zirconio estabilizado (ZrO_2): Especialmente zirconio estabilizado con itria (YSZ), es el electrolito más común en las SOFCs ya que este material presenta una adecuada conducción de los iones oxígeno, así como estabilidad tanto en ambientes oxidantes como reductores. Las propiedades del zirconio estabilizado han sido ampliamente estudiadas.

La ZrO_2 en su forma pura, no sirve como un buen electrolito, en primera instancia porque su conductividad iónica es muy baja. A temperatura ambiente ZrO_2 tiene una estructura cristalina de tipo monoclinico (*m*). Las estructuras monoclinicas se transforman en tetragonal (*t*) alrededor de 1170 °C y a estructuras cúbicas tipo fluorita alrededor de los 2370 °C. El cambio de tetragonal a monoclinico se asocia a una importante variación en volumen (3% a 5%) (Se contrae durante el calentamiento y se expande al enfriarse). La fase cúbica persiste hasta el punto de fusión (2680 °C). Sin embargo, al agregarse ciertos óxidos aliovalentes se estabiliza la estructura cúbica tipo fluorita del ZrO_2 desde la temperatura ambiente hasta el punto de fusión y al mismo tiempo, se incrementa la concentración de oxígeno disponible. Esto aumenta la conductividad iónica y propicia una extensión en el rango de conducción iónica a presión parcial del oxígeno, dando estabilidad al ZrO_2 disponible para su uso como electrolito en SOFCs [29-31] (Esta extensión del rango de la

presión parcial del oxígeno cubre el valor al cual opera la SOFC (1 a 10^{-18} atm)). Los compuestos que más comúnmente se utilizan como estabilizadores son CaO, MgO, Y_2O_3 , Sc_2O_3 y algunos óxidos de los elementos de tierras raras. Estos óxidos presentan una relativa solubilidad de ZrO_2 y son capaces de formar la estructura fluorita junto con el ZrO_2 , la cual es estable en amplios rangos de temperatura.

La estabilización del ZrO_2 se realiza por sustitución directa de los cationes divalentes o trivalentes de tamaño apropiado para recibir al ion Zr^{+4} . Esta sustitución no solo estabiliza la estructura cúbica sino que trae consigo un aumento en la concentración del oxígeno disponible, de acuerdo a la siguiente reacción:



El aumento en la concentración del oxígeno disponible incrementa la movilidad de los iones oxígeno. La conducción de los iones oxígeno se realiza en el ZrO_2 estabilizado debido al movimiento de los iones oxígeno vía vacancias. Por encima de un amplio rango de temperatura, la conductividad iónica del ZrO_2 estabilizado es independiente de la presión parcial del oxígeno (Fig. 2.5). Bajo estas condiciones, el coeficiente de transporte iónico es cercano a la unidad. La conductividad eléctrica del ZrO_2 estabilizado ha sido estudiada por un gran número de investigadores. La fig. 2.6 muestra, como ejemplo, la variación en la conductividad para varios dopantes de ZrO_2 . Las isoterms de conductividad presentan un máximo. El punto máximo de conductividad se obtiene en o cerca de la cantidad mínima requerida de dopante para estabilizar por completo la fase cúbica. A partir de ese punto la conductividad decrece con posteriores aumentos en la concentración del dopante, esta tendencia es acompañada por un incremento en la energía de activación para la conducción. La disminución en la conductividad a mayores incrementos en la concentración del dopante, se atribuye a un defecto en el ordenamiento, conjunto de vacancias, o a la interacción electrostática.

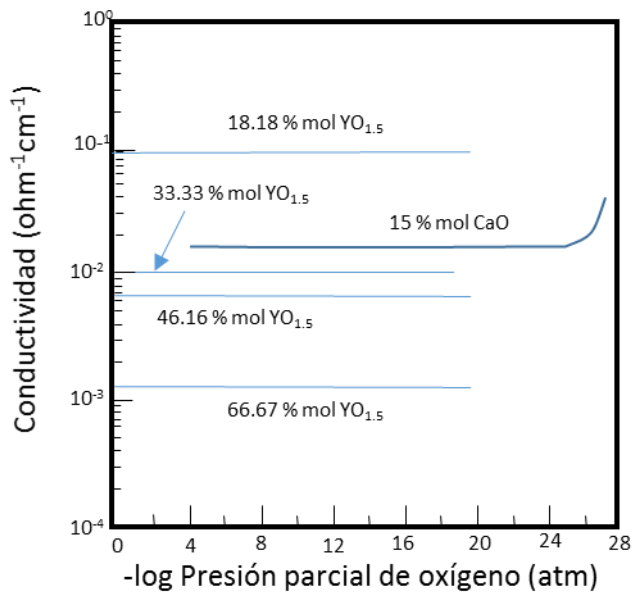


Figura 2.5. Conductividad iónica de la ZrO_2 estabilizada como una función de la presión parcial de oxígeno ($T=1000\text{ }^\circ\text{C}$).

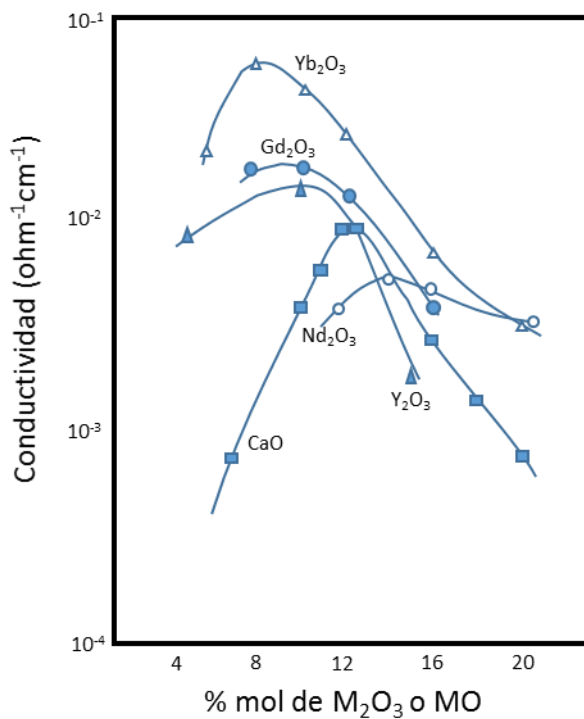


Figura 2.6. Variación de la conductividad iónica de la ZrO_2 estabilizada con concentraciones de dopantes ($T=807\text{ }^\circ\text{C}$).

En general, el ZrO_2 completamente estabilizado se elige para las SOFCs para tener una máxima conductividad. El uso del ZrO_2 completamente estabilizado evita los problemas de

cambio de fase asociados con los materiales parcialmente estabilizados durante la operación de la celda. La conductividad del ZrO_2 completamente estabilizado en función de la temperatura sigue el comportamiento tipo Arrhenius [32-36]. La tabla I presenta los datos de conductividad del ZrO_2 dopada con varios óxidos de los elementos de tierras raras. Aunque la ZrO_2 estabilizada con Y_2O_3 (YSZ) no permite obtener las más altas conductividades, si es la más utilizada por su disponibilidad y costo.

Tabla I. Datos de conductividad para la ZrO_2 estabilizada dopado con varios óxidos de los elementos de tierras raras.

Dopante (M_2O_3)	Composición (% mol M_2O_3)	Conductividad (1000°C) ($\times 10^{-2} \Omega^{-1} \cdot cm^{-1}$)	Energía de activación (kJ/mol)
Y_2O_3	8	10.0	96
Nd_2O_3	15	1.4	104
Sm_2O_3	10	5.8	92
Yb_2O_3	10	11.0	82
Sc_2O_3	10	25.0	62

En las SOFCs, la YSZ se utiliza en forma de delgadas láminas policristalinas. Es bien sabido que la conductividad iónica (resistividad) de las cerámicas policristalinas depende de las microestructuras, especialmente en los límites de grano. El efecto de límite de grano en la conductividad se debe principalmente a la presencia de impurezas o segundas fases introducidas por vía de la materia prima o durante el proceso de fabricación. Las impurezas tienden a segregar hacia los límites de grano y a la superficie externa durante el proceso y subsecuente calentamiento de la cerámica.

Mediciones de impedancia han sido utilizadas para determinar el tamaño y la resistividad de los límites de grano del ZrO_2 estabilizado policristalino. En general, la influencia de los límites de grano en la conductividad del ZrO_2 estabilizado puede ser considerable a temperaturas bajas e intermedias (por debajo de 700 °C). A temperaturas elevadas, la influencia de los límites de grano es pequeña, especialmente cuando el material se obtiene a partir de polvos sin impurezas ni aditivos. Así, se cree que los efectos del límite de grano y tamaño de grano en las SOFCs que utilizan YSZ como electrolito a 1000 °C, son insignificantes.

La YSZ debe fabricarse en láminas sumamente densas para utilizarse como electrolito en las SOFCs. Un método común de fabricación es la aproximación de partículas. Este involucra la compactación del polvo de YSZ para darle forma y densificación a elevadas temperaturas. En general, la densificación de los materiales por aproximación de partículas depende del material y del proceso; características del polvo (reactividad, pureza, morfología), compactación, condiciones del proceso (temperatura, tiempo, atmósfera). Idealmente, pequeñas partículas esféricas (gran superficie de contacto) son deseables porque esto aumenta la reactividad y el compactamiento, lo que permite la densificación. Avances recientes indican que YSZ con estas características pueden prepararse y han sido procesadas como láminas densas bajo condiciones adecuadas para la fabricación de SOFCs. Por ejemplo, polvos de YSZ de tamaño submicrométrico (nanocristales) se han transformado en piezas en verde y quemadas a 95% de densidad teórica en aire a 1125 °C. Los polvos de ZrO_2 se obtienen generalmente a partir de compuestos clorados por lo que pueden contener residuos de este elemento [37-40]. La presencia de una cantidad significativa de cloro (1% en peso) puede elevar la temperatura de sinterización del material casi 150 °C. En caso necesario, deberán emplearse las técnicas apropiadas para eliminar los residuos de cloro.

Las SOFCs, tal y como otras estructuras cerámicas avanzadas, son quebradizas y susceptibles de fracturarse a causa de imperfecciones introducidas en la celda durante los variados estados de su fabricación y servicio. La fractura en el electrolito permite que el combustible y el oxidante entren en contacto (cruce de gases) lo que reduce el desempeño y eficiencia de la celda. Un cruce de gases significativo puede hacer que la celda se vuelva inoperable. Un electrolito con resistencia a la fractura es deseable. Un electrolito resistente es menos sensible a la presencia de imperfecciones y menos propenso a la fractura durante la fabricación y operación de la celda. Se pueden mejorar las propiedades mecánicas de los YSZ adicionando m- ZrO_2 , sin embargo, esta adición degrada la conductividad del YSZ hasta niveles inaceptables para aplicaciones en SOFCs. Partículas finas de ZrO_2 parcialmente estabilizado (PSZ) y Al_2O_3 también se han adicionado a los YSZ. Estos aditivos incrementan la resistencia a la fractura sin afectar significativamente la

conductividad del material. El MgO también ha sido utilizado para mejorar las propiedades mecánicas del YSZ. A la fecha, solo se cuenta con pruebas limitadas del desempeño de estos YSZ adicionados.

Debido a su fuerza y resistencia a la fractura, el t-ZrO₂ se ha propuesto como electrolito para las SOFCs. Comparando, el rango de dureza del YSZ oscila entre 2 y 3 MPa·m^{1/2}, mientras que la del t-ZrO₂ es cerca de 6.5 MPa·m^{1/2}. A temperaturas por debajo de los 500 °C, la conductividad del t-ZrO₂ es mucho mayor que la del YSZ. Esto sugiere la posibilidad de que se le utilice como electrolito en las SOFCs que operan a bajas temperaturas. Sin embargo, hay 2 consideraciones importantes respecto a las SOFCs que utilizan t-ZrO₂ como electrolito: la integridad mecánica y el efecto de envejecimiento. En general, los electrolitos de t-ZrO₂ pueden sufrir degradación mecánica después de un largo tiempo de exposición a las temperaturas a las que operan las celdas. Esta degradación resulta del crecimiento y consecuente transformación de la fase tetragonal. El t-ZrO₂ también muestra un pronunciado desgaste (envejecimiento) de la conductividad. El desgaste por envejecimiento es resultado, en parte, del límite de grano y el efecto de bloqueo. La segregación de las impurezas hacia los límites de grano con el tiempo es uno de los mecanismos responsables de este desgaste [41].

b) Otros materiales como electrolitos: Entre los conductores de ion oxígeno más conocidos, el Bi₂O₃ estabilizado muestra la más alta conductividad iónica. En ciertos rangos, la conductividad del Bi₂O₃ estabilizado excede $10^{-1}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 700 °C y $10^{-2}\Omega^{-1}\cdot\text{cm}^{-1}$ a 500 °C, de 1 a 2 órdenes de magnitud mayor que los valores para el ZrO₂ estabilizado. Esta mayor conductividad iónica del Bi₂O₃ estabilizado ofrece la posibilidad de utilizarlo como electrolito en las SOFCs que operan a bajas temperaturas (por debajo de 1000 °C). El principal inconveniente de este material es su pequeño rango de conducción iónica a presión parcial de oxígeno. El Bi₂O₃ estabilizado se reduce fácilmente a presiones bajas de oxígeno y se descompone en bismuto metálico a una presión parcial de 10^{-13} atm a 600 °C. Por tanto, el uso del Bi₂O₃ como electrolito en la SOFC es cuestionable.

De manera similar al ZrO_2 , el CeO_2 dopado con CaO , Y_2O_3 y algunos otros óxidos de tierras raras es un excelente conductor de iones oxígeno. Este compuesto muestra una alta conductividad y una baja energía de activación de conducción comparado con el ZrO_2 estabilizado, así, el CeO_2 ha sido considerado como un candidato potencial como electrolito de las SOFCs. Sin embargo, el material presenta grandes pérdidas estequiométricamente a elevadas temperaturas en una atmósfera reductora con un acompañamiento de la conductividad electrónica. Así, la conductividad electrónica del CeO_2 debe minimizarse bajo condiciones reductoras si se quiere que el CeO_2 sea útil como electrolito en las SOFCs. Ciertos aditivos han demostrado que pueden mejorar los límites del dominio iónico a 10^{-21} atm a $700\text{ }^\circ\text{C}$. Se ha notado que el cubrir al CeO_2 con una capa de ZrO_2 estabilizado suprime la tendencia a la reducción del compuesto dentro de atmósferas reductoras [42]. En este caso, la estabilidad del CeO_2 depende de la presión parcial del oxígeno en la interface $\text{ZrO}_2/\text{CeO}_2$. La presión parcial del oxígeno en la interface depende de las características de transporte, especialmente de la conductividad electrónica del CeO_2 . La alta conductividad electrónica (además de su alta conductividad iónica) del CeO_2 asegura una alta presión parcial del oxígeno en la interface, y de esta manera una alta estabilidad termodinámica.

El desarrollo de otros materiales, especialmente de aquellos que exhiben conductividades iónicas suficientes a temperaturas intermedias (600 a $800\text{ }^\circ\text{C}$) ha recibido mucho interés recientemente. El reemplazo de YSZ por un conductor de iones oxígeno de temperaturas reducidas en SOFCs reduciría enormemente los problemas de fabricación e incrementaría la confiabilidad durante tiempos prolongados de operación. Algunos electrolitos sólidos dopados perovskita (ABO_3) han sido identificados. La identificación de estos compuestos se basa en la relación empírica entre la energía de activación para la conducción de los iones oxígeno y el volumen libre de las estructuras reticulares. La tendencia observada se ha utilizado para desarrollar un algoritmo para maximizar el volumen libre, el cual permite la identificación de los cationes en el perovskita A y B para maximizar el volumen disponible para el transporte iónico a través de la red. Como ejemplo, algunos de los electrolitos perovskita identificados son: $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_3$, $\text{CaAl}_{0.7}\text{Ti}_{0.3}\text{O}_3$ y $\text{SrZr}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_3$. A la fecha, solo se han realizado trabajos preliminares al respecto.

B. Ánodo.

a) Un cermet de níquel/Ytrio-Circonio: A causa de las características reductoras del gas combustible, los metales pueden utilizarse en el ánodo de las SOFCs. Por los cambios en la composición del combustible durante la operación de la celda, los metales deben ser inoxidable bajo las condiciones de entrada y salida del combustible. Operando a 1000 °C, los metales factibles de ser utilizados en SOFCs de YSZ, se limitan a níquel, cobalto y los metales nobles. El níquel es el más comúnmente utilizado debido a su bajo costo (comparado con el cobalto, platino y paladio). Para mantener la estructura porosa del níquel por periodos largos a 1000 °C y proveer de otras propiedades deseables al ánodo, frecuentemente el níquel metálico se dispersa sobre un YSZ. El soporte de YSZ se adiciona a la formulación del ánodo en la forma de polvo. Las funciones del soporte de YSZ en el ánodo incluyen el soporte de las partículas de níquel metálico, inhibir el que las partículas metálicas se “apelmacen” (se vuelvan toscas) en la celda de combustible a la temperatura de operación, y proveer al ánodo de un coeficiente de expansión térmica aceptable, cercano al de los otros componentes de la celda. El soporte YSZ es considerado como “inactivo” aunque puede jugar un papel importante al dirigir la actividad catalítica del ánodo [43].

La conductividad eléctrica del cermet de níquel/YSZ depende fuertemente de su contenido de níquel. La conductividad en función del contenido de níquel muestra la curva típica en S de la teoría de filtrado (Fig. 2.7). El umbral de filtrado para la conductividad es del alrededor del 30% volumende níquel. Este comportamiento puede explicarse por la presencia de dos mecanismos de conducción a través del cermet: un flujo de electrones a través del níquel y un flujo de iones a través de la fase YSZ. Por debajo de un 30% volumen de níquel, la conductividad del cermet es muy similar a la del YSZ, lo que señala una conducción iónica a través de la fase YSZ. Por encima de un 30% volumen de níquel, la conductividad se incrementa por alrededor de tres órdenes, correspondiendo a un cambio en el mecanismo de conducción electrónica a través de la fase níquel. Esto se evidencia por el hecho de que la conductividad del cermet níquel/YSZ que contiene más de 30% volumen de níquel, disminuye con un incremento en la temperatura, y la energía de activación para la conducción es similar a la del níquel puro (5.38 kJ·mol⁻¹). La conductividad del cermet

también depende de su microestructura (área de la superficie de soporte). Para un mismo % volumen de níquel, un soporte con una menor área superficial tiene una mejor cobertura de níquel, dando como resultado un mejor contacto entre partículas, incrementando así la conductividad del cermet.

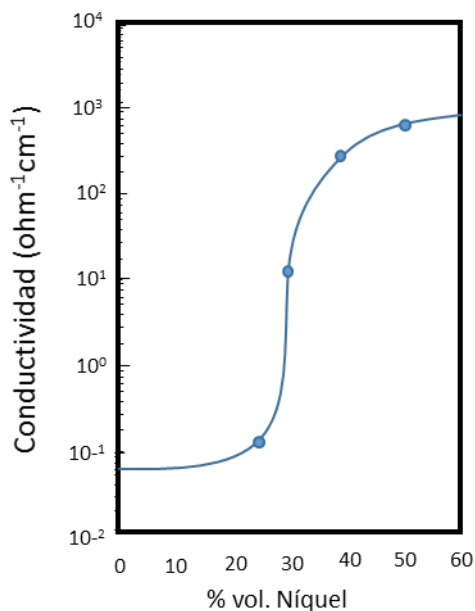


Figura 2.7. Conductividad del cermet de níquel/ZrO₂ como una función del contenido de níquel (T=1000°C).

Dado que el níquel tiene un coeficiente de expansión térmica mayor que el de YSZ, hay aspectos relacionados con la expansión térmica que impiden un correcto acoplamiento entre el ánodo y el electrolito. Grandes variaciones en los coeficientes de expansión térmica entre los componentes de la SOFCs pueden resultar en un incremento de la tensión, que derivaría en fractura o delaminación durante la fabricación y operación [44]. El coeficiente de expansión térmica del cermet de níquel/YSZ se incrementa de forma lineal respecto al contenido de níquel (Fig. 2.8). El cermet que contiene más del 30 % volumen de níquel tiene un coeficiente de expansión térmica mayor que el del electrolito YSZ (alrededor de $10.5 \times 10^{-6} \text{ cm} \cdot (\text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1})$). Se han propuesto varias soluciones para minimizar los efectos del desacoplamiento por expansión térmica. Por ejemplo, incrementando la resistencia a la fractura del electrolito se ha intentado dar suficiente tolerancia a la tensión generada por la incompatibilidad en la expansión térmica. El control de las fallas críticas durante el proceso es otra solución efectiva que permite incrementar la resistencia del electrolito a la

fractura. Variando el espesor de los componentes de la celda se puede tolerar el desacoplamiento debido a la expansión térmica. Algunos componentes menores se han adicionado a la formulación del ánodo para empatar la expansión térmica de éste con la de los otros componentes de la celda.

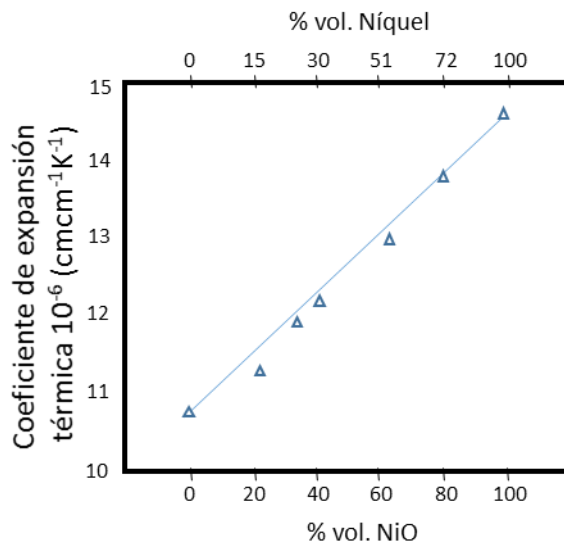


Figura 2.8. Coeficiente de expansión térmica del ánodo de cermet como función del contenido de NiO (óxido de níquel).

El ánodo de la SOFCs está hecho comúnmente de polvos de YSZ y NiO. El NiO se reduce a níquel metálico cuando es expuesto a la acción del combustible dentro de la celda de combustible. Ejemplos de las microestructuras del ánodo en las SOFC después de someterse a una corriente de aire y a la reducción con hidrógeno se muestran en la Fig. 2.9. Se muestra que el ánodo reducido es más poroso como resultado de la pérdida del oxígeno por la conversión del NiO en Ni. Para una delgada lámina de NiO/YSZ (p. Ej. 100 μm de espesor) sólo toma unos minutos completar la reducción de NiO a 1000 $^{\circ}\text{C}$. Durante la reducción, la conductividad del ánodo generalmente alcanza su máximo muy rápidamente para luego disminuir lentamente hasta que se estabiliza. El máximo se alcanza cuando una cantidad suficiente de NiO se reduce hasta formar una matriz conductora de níquel metálico, la caída corresponde a una pérdida de contacto de las partículas de níquel debido al encogimiento de las partículas por la reducción del NiO [43].

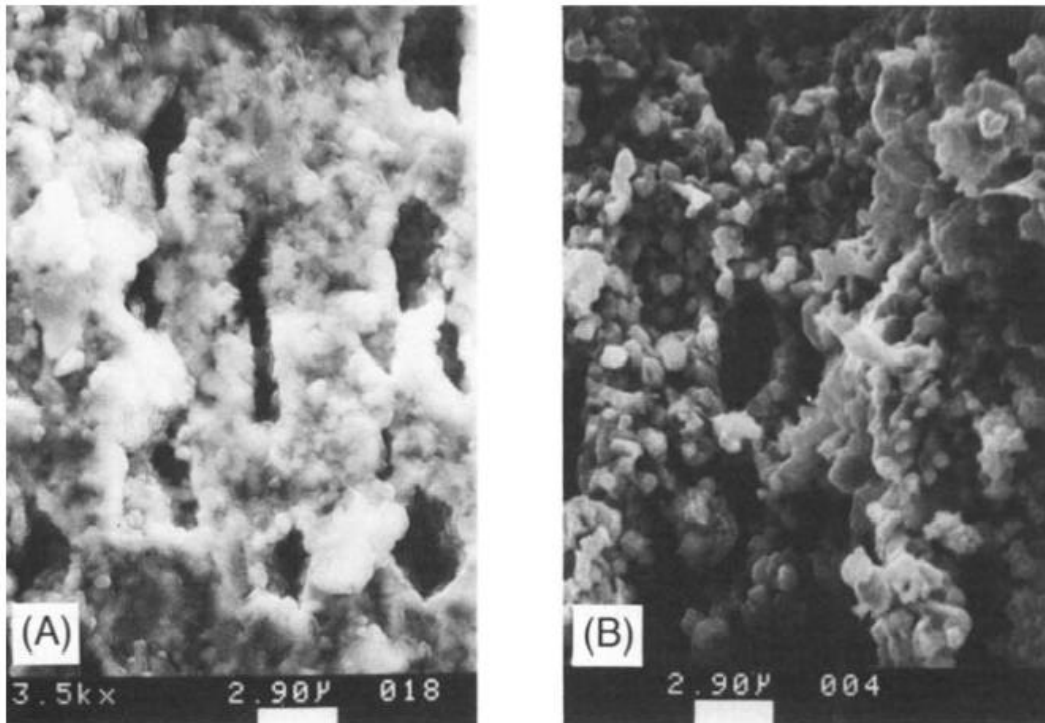


Figura 2.9. Microestructura del ánodo de la SOFC: (A) después de la sinterización y (B) después de la reducción en hidrógeno.

El Sinterizado de las partículas de níquel es el principal aspecto a considerar en la operación a largo plazo del ánodo de una SOFC que opera a 1000 °C. El sinterizado del níquel trae como resultado una disminución en el área de la superficie activa y reduce la conductividad del ánodo, desmeritando el funcionamiento de la celda. Como las partículas de níquel son sólidos de una gran superficie, siempre habrá una fuerza termodinámica tratando de disminuir la energía libre, es decir, tratando de disminuir la superficie de contacto. Así, la tendencia al sinterizado del ánodo de níquel/YSZ depende fuertemente de las propiedades de hidratación del níquel en el YSZ. En general, la rapidez de sinterizado del ánodo depende de la distribución del tamaño de partícula de níquel, incrementándose la velocidad conforme la dispersión aumenta [44-50]. La rapidez de sinterizado también aumenta cuando el contenido de níquel en el ánodo se eleva. A la fecha, no se ha publicado mucha información, en la literatura abierta, respecto al sinterizado en el cermet ánodo.

b) Otros materiales para el ánodo: El cobalto es otro material utilizable para el ánodo de una SOFC, ya que permanece sin oxidarse al contacto con el combustible. Los ánodos de

cobalto, estabilizado con ZrO_2 , se han utilizado en las SOFCs. Comparado con el níquel, el cobalto presenta una mayor tolerancia al azufre; sin embargo, el cobalto no se utiliza frecuentemente debido a su alto costo. También, el potencial de oxidación del cobalto es mayor que el del níquel, por lo que requiere de una combustión incompleta. Recientemente, se han probado los cermetes de Rutenio estabilizado con ZrO_2 en los ánodos de las SOFCs. El Rutenio presenta una mayor resistencia al sinterizado y una alta tendencia a reformarse. Otros materiales, como los óxidos conductores, también se han propuesto como posibles candidatos para los ánodos de las SOFCs. Recientemente, una solución sólida de Y_2O_3 - ZrO_2 - TiO_2 fue probada como electrodo en la SOFC.

C. Cátodo

a) Reacción: En el cátodo ocurre la reacción del oxígeno, proceso que consta de varias etapas que ocurren en el seno del material y en su superficie, y que depende fundamentalmente de la presión parcial del oxígeno, temperatura y características del electrodo. Asimismo, las características del electrolito, sobre el que se deposita el electrodo, también pueden afectar a este proceso. El uso de conductores iónicos en el cátodo, al igual que en el ánodo, ayuda a mejorar las áreas de reacción disminuyendo las pérdidas por polarización.

Las condiciones de trabajo son oxidantes, aunque los requisitos son similares a los del ánodo. Los materiales candidatos deben tener buena conductividad electrónica e iónica para facilitar la llegada de electrones a los sitios de reacción donde se reduce el O_2 y permitir el flujo de los O^{2-} hacia la interfaz cátodo/electrolito. También deben poseer actividad catalítica para promover la reducción del oxígeno molecular y generar los iones óxido. Y por último, el cátodo debe ser poroso con el fin de permitir la llegada de flujo del oxidante a los sitios activos. Al igual que sucede con el ánodo, existe un rango de porosidad en el que se debe trabajar. Fuera de estos límites, el dispositivo pierde eficiencia.

b) Otros materiales para el cátodo: las altas temperaturas de trabajo de las SOFC (600-1000 °C) hacen que los candidatos sean compuestos con conductividad electrónica o mixta. Los metales nobles como el Pt o Pd, aunque presentan propiedades adecuadas para ser utilizados como cátodos, tiene un costo demasiado elevado para fines prácticos.

En la actualidad, los materiales de cátodo más empleados son las manganitas de lantano y estroncio (LSM), generalmente $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$ ($x=0.2-0.5$) con altos valores de conductividad electrónica tipo- p del orden de 200 Scm^{-1} a $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Los elevados coeficientes de difusión de ion óxido en este material, hace que presente buenas prestaciones las SOFC operando entre 800 y $1000 \text{ }^\circ\text{C}$. Sin embargo, existen algunos inconvenientes derivados de su uso. El LSM presenta una resistencia de polarización elevada a baja temperatura, además de cierta incompatibilidad química con el electrolito estándar (YSZ), dando lugar a la formación de fases aislantes como $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, que produce una caída del rendimiento tras largos periodos de operación [51].

La búsqueda de materiales que favorezcan la reducción del oxígeno ha llevado al desarrollo de nuevas fases, principalmente con estructuras tipo perovskita. Entre ellas cabe destacar las ferritas con fórmula general $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ y las ferritas de cobalto, $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$. Estos materiales son conductores mixtos y presentan una notable actividad catalítica hacia la reducción del oxígeno, aunque la compatibilidad química de estos materiales con la YSZ es aún cuestionable. No obstante, la aplicación de dichos cátodos con electrolitos que operan a bajas temperaturas, como la ceria dopada, sí es posible, de hecho, la fase de composición $\text{Ba}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) ha sido recientemente propuesta como una buena alternativa para temperaturas inferiores a $600 \text{ }^\circ\text{C}$.

D. Interconectores

Los interconectores se encargan de conectar el ánodo de una celda con el cátodo de la siguiente y de separar los flujos de gases entre celdas adyacentes. A continuación se describen los requisitos más importantes que deben poseer los materiales interconectores:

El interconector debe ser un conductor electrónico en un amplio rango de presiones parciales de oxígeno, ya que estará en contacto simultáneo con la atmósfera reductora del ánodo y con la oxidante del cátodo. También, debe ser química, morfológica y dimensionalmente estable en atmósferas oxidantes y reductoras, puesto que se encuentran en contacto simultáneo con el combustible y el oxidante. Los materiales candidatos deben ser químicamente compatibles con los demás componentes de la celda y además deben ser tolerantes a ciertos niveles de contaminantes que se encuentran en el combustible. El coeficiente de expansión térmica del interconector debe ser similar al resto de componentes

de la celda para evitar roturas por estrés. Y por último, deber ser impermeable al paso de gases desde temperatura ambiente hasta la temperatura de operación de las SOFC, para evitar la mezcla del combustible y el oxidante.

Estas condiciones tan restrictivas hacen que el número de posibles candidatos para operar a las altas temperaturas de las SOFC sea bastante reducido. Actualmente los derivados de la cromita de lantano, LaCrO_3 , son los materiales más empleados como interconectores, especialmente los que sustituyen el Cr por Fe con el fin de minimizar las pérdidas, del primero, por volatilización. No obstante, hay que señalar que una reducción de la temperatura de trabajo por debajo de los $700\text{ }^\circ\text{C}$ implicaría la posibilidad de emplear aceros inoxidable, lo que a su vez daría lugar a una reducción significativa en los costes de fabricación.

2.4.2. Reacciones en fase gaseosa en los electrodos de la celda de combustible

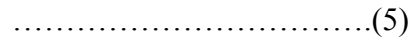
El voltaje reversible E^0 es el voltaje máximo que se puede obtener en una SOFC bajo condiciones específicas de temperatura y composición del gas. E^0 puede calcularse utilizando la ecuación de Nernst. El voltaje de una celda E es siempre menor que E^0 . Como la corriente proviene de la celda de combustible, el voltaje puede caer debido a la resistencia interna y las perdidas por polarización. Así, el voltaje de una celda está dado por:

$$\dots\dots\dots(4)$$

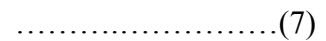
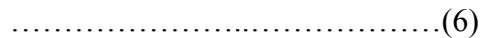
En la ecuación anterior, IR es la resistencia interna o pérdida óhmica (I es la corriente de la celda y R_i la resistencia interna de la celda), n_a y n_c son la polarización del ánodo y del cátodo, respectivamente. Las pérdidas óhmicas se deben a la resistencia del electrolito y de otros componentes de la celda. Las pérdidas por polarización (sobrepotencial) se asocian a las reacciones electroquímicas que se efectúan en la interfase entre los electrodos y el electrolito. La cinética de estas reacciones (la oxidación del hidrógeno y del CO en el ánodo y la reducción del oxígeno en el cátodo) desempeña un papel crítico en las pérdidas por polarización en las SOFCs. Otras reacciones importantes en las SOFCs son aquellas que se

relacionan con los contaminantes del combustible (como los sulfuros) y la reformación de los gases de los hidrocarburos en el ánodo.

La oxidación electroquímica del hidrógeno en los ánodos de níquel, en contacto con los electrolitos YSZ no ha recibido mucha atención en el desarrollo de las SOFCs, debido probablemente a que se cree que las pérdidas por polarización en el ánodo son pequeñas, comparadas con las que se tienen en el cátodo para la reducción del oxígeno (V''_O). La oxidación del hidrógeno en los electrodos de níquel produce agua, de acuerdo a la siguiente reacción:

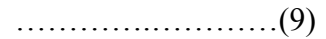
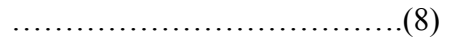


De manera general, se presume que el níquel desempeña una función como catalizador en la oxidación. La influencia del material del que se elaboran los electrodos se caracteriza electroquímicamente por la reacción del hidrógeno a 1000 °C. El efecto catalítico de la superficie del electrodo también se apoya en la observación de que un incremento en el flujo de electrones aumenta la velocidad de reacción. En este caso, el mecanismo de reacción involucra la adsorción del hidrógeno por el níquel seguido de una reacción electroquímica:



Sin embargo, recientemente, se ha obtenido evidencia que sugiere que el electrolito desempeña un papel como catalizador, respecto a la reacción del hidrógeno. El soporte experimental incluye lo siguiente: la velocidad de la reacción de oxidación del hidrógeno y de los hidrocarburos en el ánodo, con un electrolito sólido, es independiente del material del que esté fabricado el electrodo; la entalpía de activación de la reacción también es

independiente del material del electrodo; y el ennegrecimiento del electrolito por electrolisis conlleva un marcado aumento de la velocidad de reacción. Así, se ha concluido que la reacción se desarrolla principalmente, en los sitios activos de la superficie del electrolito. Los sitios reactivos electroquímicos (ERS) pueden, hipotéticamente, convertirse en vacancias de oxígeno (V_{ERS}) con electrones dirigiéndose hacia los sitios activos, a través de la superficie del electrolito. A continuación aparece el mecanismo de reacción sugerido:



Hasta ahora, se cree que tanto el electrodo como la superficie del electrolito contribuyen al desarrollo de la reacción.

En el electrodo de níquel y de otros metales, la oxidación del hidrógeno seco ocurre con un sobre potencial significativo o resistencia interfacial. (En las SOFCs y otros sistemas electrolíticos sólidos, las pérdidas de voltaje además de las pérdidas de resistencia en el material, son comúnmente llamadas perdidas por resistencia interfacial). La resistencia interfacial puede reducirse dramáticamente con una pequeña fracción molar de agua en el hidrógeno (figura 2.10). A altas concentraciones de agua la resistencia interfacial aumenta con un incremento de la relación H_2O/H_2 . Así, se espera que el electrodo de hidrógeno exhiba una mínima resistencia interfacial para un valor determinado de la relación H_2O/H_2 . El papel del agua en la oxidación del hidrógeno no se ha comprendido del todo, aunque se cree que el agua es adsorbida en la superficie del electrolito de ZrO_2 y aumenta la conductividad electrónica alrededor del punto triple contacto (electrolito-electrodo-gas), aumentando así la velocidad de reacción. En las SOFCs las pérdidas por resistencia interfacial en el ánodo debidas a la ausencia de H_2O no son un problema, ya que ésta está siempre presente (por lo menos en porcentaje) durante la operación de la celda de combustible.

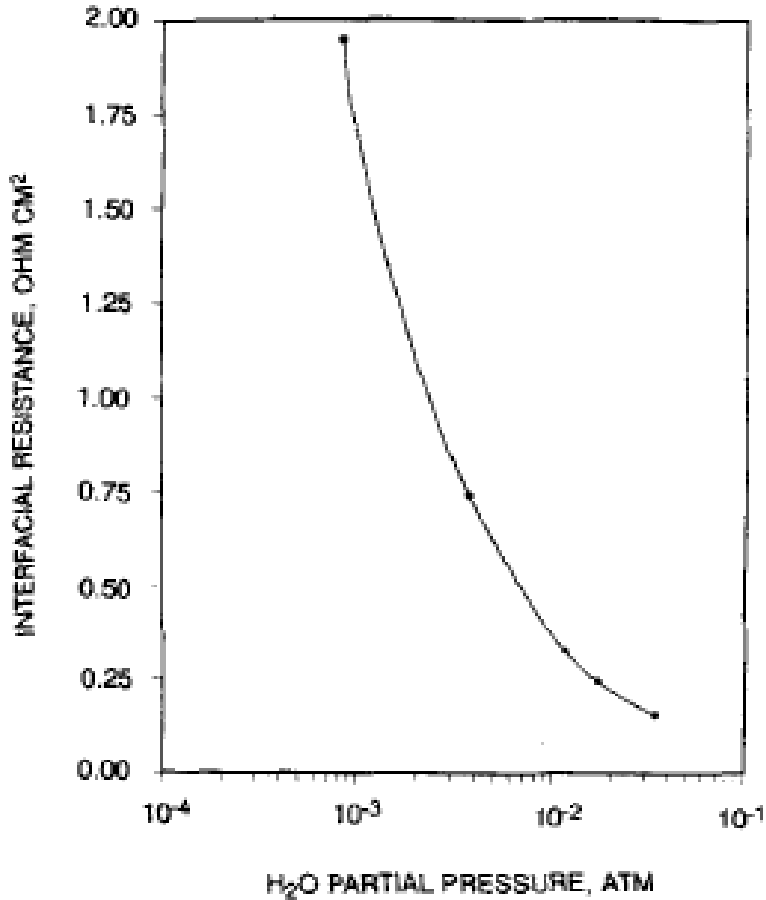


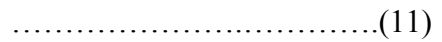
Figura 2.10. Resistencia interfacial del electrodo del cermet de Níquel/ZrO₂ como función de la presión parcial del H₂O (balance H₂) a 1000 °C.

El sobre potencial para la oxidación del hidrógeno en el ánodo níquel/ZrO₂ de la SOFC sigue la ecuación de Tafel:

$$\eta = \frac{RT}{\alpha n} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right) \dots \dots \dots (10)$$

Donde η es el sobre potencial, R la constante de los gases, T la temperatura, i la densidad de corriente, e i_0 la densidad de corriente de intercambio. El sobre potencial característico de la reacción está fuertemente influenciado por la formación del óxido en la superficie del electrodo.

Las reacciones electroquímicas en el ánodo de la SOFC pueden también incluir la oxidación de CO. Comparando con la reacción del hidrógeno, la oxidación del CO en el electrodo de níquel a 1000 °C presenta un mayor sobre potencial. De manera similar al hidrógeno, la oxidación del CO en el electrodo metálico puede también presentar un mínimo de resistencia interfacial en función de la relación CO₂/CO. El papel del CO₂ es similar al del agua en los sistemas H₂O/H₂. La adición de hidrógeno gaseoso al CO reduce la resistencia interfacial. En mezclas gaseosas, tal como aquellas que contienen H₂, H₂O y CO, la vía más favorable para la formación de hidrógeno es:



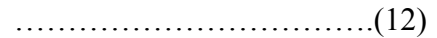
Bajo las condiciones de operación de la celda de combustible, se espera que el ánodo de níquel tenga un bajo sobre potencial por las reacciones electroquímicas, y por tanto, pequeñas pérdidas por resistencia interfacial. Sin embargo, esto no se da siempre en la práctica. Dado que el ánodo de la SOFC tiene partículas de níquel dispersas en un soporte de ZrO₂, el desempeño del ánodo depende fuertemente de las condiciones de preparación del electrodo y de su morfología. Por ejemplo, el desempeño del ánodo de níquel/estabilizado ZrO₂ presenta una fuerte dependencia respecto a la distribución del níquel. Menores resistencias interfaciales se han obtenido con ánodos que tengan una menor separación entre las partículas de níquel. Reduciendo el tamaño de partícula del níquel en el ánodo, disminuye significativamente la resistencia interfacial de éste en la SOFC.

Se pueden dar diversas aplicaciones a las SOFCs si se emplean gases distintos al hidrógeno (p. ej. gas natural) como combustibles. Dependiendo de la fuente de la que se obtengan los gases y/o del proceso empleado para su obtención, puede haber impurezas presentes. Se espera que estas impurezas afecten el desempeño de la SOFC, especialmente el S, que se presenta como H₂S. Aún a niveles muy bajos (en ppm), el H₂S puede ocasionar disminuciones significativas en el desempeño del ánodo. En general, si la concentración de S es baja, una recuperación total del desempeño de la celda es posible si se restablece la limpieza del combustible. Operaciones bajo niveles altos de azufre (por encima de las 100

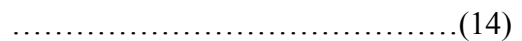
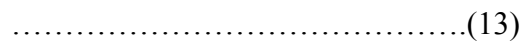
ppm) pueden resultar en pérdidas severas de desempeño, las cuales solo podrán restablecerse de manera parcial. Los límites de tolerancia de H₂S en el combustible a utilizarse en la SOFC no han sido establecidos claramente.

Algunos mecanismos pueden impactar en la disminución del desempeño de la SOFC debido a la presencia de H₂S en el combustible: la formación de sulfuro de níquel en el electrodo de níquel, puede envenenar el ánodo; el H₂S puede contaminar la reacción de oxidación del hidrógeno por adsorción en los sitios activos del ánodo; y el H₂S una deficiencia de hidrógeno en la celda. Hasta la fecha, el mecanismo exacto, responsable de estas pérdidas, no está claramente definido.

Como consecuencia de las altas temperaturas de operación (cerca de 1000°C), la SOFC puede reformar los combustibles hidrocarbonados internamente. Se espera que la regeneración interna en la SOFC simplifique el diseño de la totalidad del sistema por la eliminación del reformador externo. La posibilidad de la reformación interna ya ha sido demostrada. La regeneración del vapor de los combustibles hidrocarbonados involucra la siguiente reacción (escrita para el metano):



Durante la reacción se establece también un equilibrio en el vapor de agua (ecuación 11). Como consecuencia, se obtiene una mezcla de H₂, CO, CO₂ y CH₄. Los factores que afectan el equilibrio son: la presión de operación, la temperatura y la relación de vapor (la relación entre los moles de vapor de carbono en la corriente de alimentación). La ecuación 12 se favorece a bajas presiones, altas temperaturas, y una relación alta de vapor. Si no se presenta suficiente vapor en el lado izquierdo de las ecuaciones 11 y 12, el carbono se puede depositar de acuerdo a las siguientes reacciones:



La formación de carbono es indeseable en la SOFC ya que se deposita y puede conectar el flujo de gas y degradar el desempeño del ánodo por bloqueo de los sitios activos.

En general, la regeneración del ánodo de las SOFCs aumenta con una alta área superficial de níquel, y un pequeño tamaño cristalino de níquel. La acidez y la capacidad de adsorción de agua pueden incidir en la formación de carbono, aunque los resultados preliminares indican que el soporte de ZrO_2 juega un pequeño papel en la formación de carbono. Modificar los soportes se ha utilizado como forma de prevenir la deposición de carbono. Se ha encontrado que los ánodos de CeO_2 son efectivos para la oxidación del metano sin una formación significativa de carbono.

2.5. Diseño y fabricación de celdas de combustible

En la actualidad, se han propuesto y fabricado cuatro tipos de arreglos para las SOFCs: el diseño tubular sin sello, el diseño de celda segmentada en serie, el diseño monolítico y el diseño de plato plano. Los diseños varían en cuanto a las pérdidas por disipación en el interior de las celdas, en la forma de sellado entre los canales de combustible y los oxidantes, y en las conexiones eléctricas celda con celda en el arreglo. La factibilidad de fabricación y ensamblado varía de diseño a diseño, pero las diferencias son difíciles de cuantificar en esta etapa de desarrollo.

2.5.1. Diseño tubular sin sello

Es el diseño más avanzado entre algunos de los prototipos propuestos de las SOFCs. En este diseño, los componentes de la celda se configuran como delgadas láminas en un soporte tubular (fig. 2.11). Para operar, el oxidante se introduce en la celda utilizando un inyector cerca de su terminación, donde atraviesa y sale por el anillo abierto entre el tubo de soporte y el inyector de oxidante. El combustible fluye por el exterior del tubo de soporte. Por la terminación abierta de la celda, el combustible reacciona utilizando la corriente oxidante que sale de la celda.

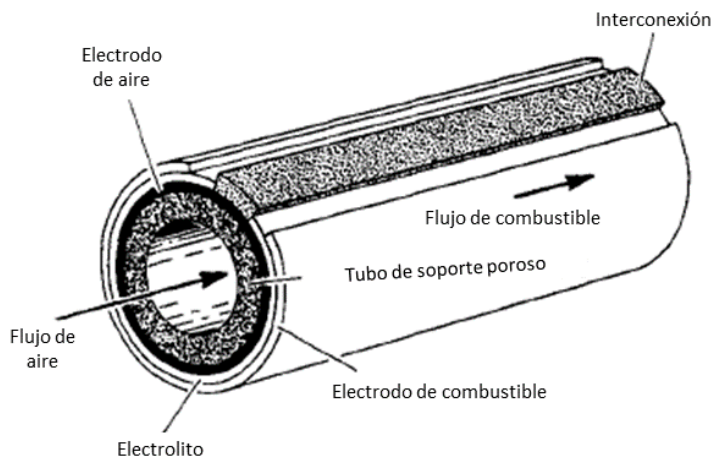


Figura 2.11. Diseño tubular sin sello de la celda de combustible de óxido sólido.

El soporte que se utiliza es un tubo poroso (35% de porosidad) 15 %mol CaO estabilizado ZrO_2 , el cual tiene un diámetro interior de 12 a 13 mm, un espesor de 1 a 1.5 mm, y una longitud de 36 cm a 1 m. El tubo está recubierto con una capa porosa (alrededor del 35 % de porosidad) de $LaMnO_3$ dopado con estroncio (10 % mol) de 1.4 mm. Una capa de electrolito de 40 micrómetros de espesor de Y_2O_3 estabilizado (10 %mol de Y_2O_3) ZrO_2 cubre el cátodo excepto en una ranura de cerca de 9 mm de largo. Esta ranura del cátodo expuesta se recubre con una capa de 40 micrómetros del interconector de $LaCrO_3$ adicionado con magnesio. El ánodo de níquel/estabilizado ZrO_2 de 100 micrómetros cubre la totalidad de la superficie del electrolito. El trabajo actualmente continúa para extender la longitud de la celda hasta 2m o más y para reemplazar el tubo de soporte de ZrO_2 con un tubo para el cátodo.

Las celdas individuales se conectan en serie y/o en paralelo para obtener bloques básicos para la generación de corriente (fig. 2.12). Las conexiones en serie y en paralelo se diseñan para proteger el arreglo en caso de una falla de una celda individual, o de la totalidad del arreglo. Una capa de níquel se utiliza para conectar el ánodo de una celda con la superficie de níquel del interconector de la siguiente celda en un arreglo en serie, y el ánodo de una celda se conecta con el ánodo de la siguiente en una conexión en paralelo. Este arreglo minimiza la tensión a la que se someten las celdas durante la operación.

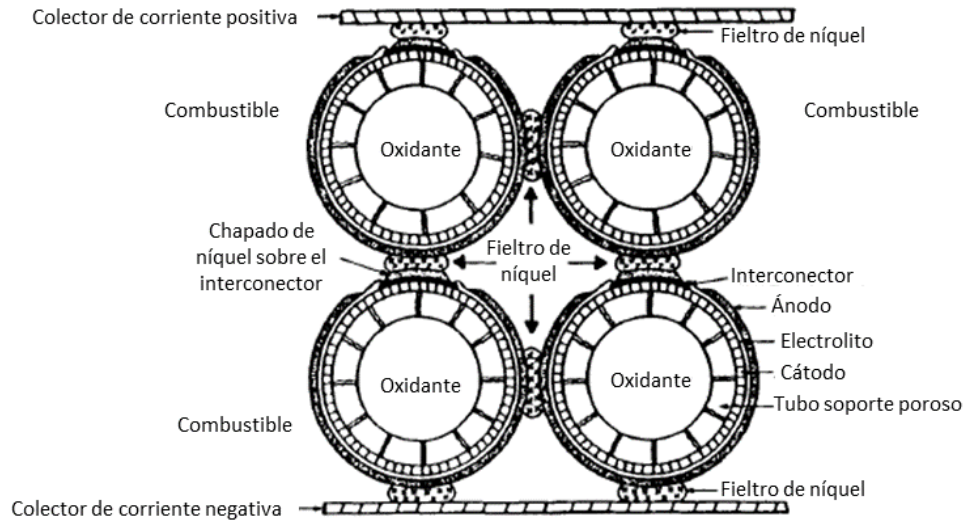


Figura 2.12. Conexión eléctrica en tubos sin sello para celdas de combustible de óxido sólido.

La característica distintiva de este diseño es que no tiene sellos; así, los problemas por el sellado hermético en cerámicos a altas temperaturas se eliminan. Además, el diseño tiene la ventaja de que cada celda se construye como una unidad. Esto libera de la expansión térmica y minimiza los problemas de fracturas por la tensión térmica que se tendría en un arreglo monolítico de celdas conectadas. Por otro lado, el diseño tubular sin sello presenta un relativamente largo, flujo de corriente a través de la celda.

El flujo de corriente es largo en el sentido de los electrodos, trayendo como consecuencia una mayor pérdida resistiva. El tubo de soporte es una limitante para el desempeño de la celda. El grueso del tubo de soporte restringe la cantidad de oxígeno que se puede transportar hacia la interfase cátodo/electrolito. Así, la difusión gaseosa a través del tubo se convierte en una limitante para la celda. Aún por debajo de la corriente limitante, el transporte gaseoso representa una pérdida en el desempeño de la celda. El proceso de deposición electroquímica de vapor (EVD) utilizado en la fabricación restringe la selección de los materiales disponibles para utilizarse como dopantes para el electrolito y el interconector.

Las SOFCs tubulares sin sello se manufacturan siguiendo el proceso que mostrado en la fig. 2.13 y que se describe a continuación en las siguientes etapas:

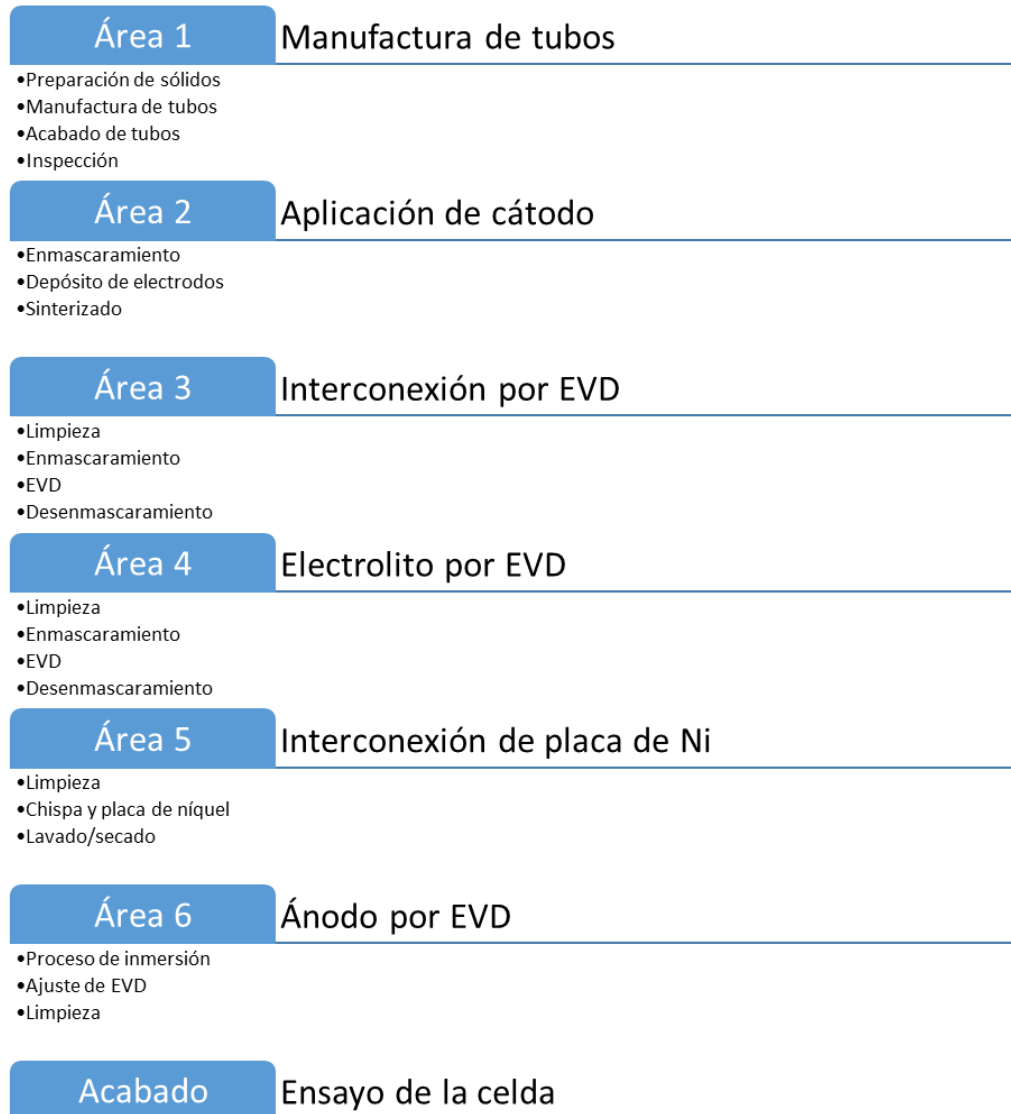


Figura 2.13. Proceso de fabricación de tubos sin sello para SOFC.

- (i) El tubo de soporte se forma en un proceso de extrusión. La extrusión es el proceso preferido por su bajo costo y porque permite fabricar grandes cantidades de tubos. Para fines prácticos, el tubo de soporte sinterizado debe poseer una adecuada resistencia mecánica (se requiere material de baja porosidad) y permitir que el gas se difunda rápidamente (se requiere una estructura porosa). Así, las características de la materia prima y las condiciones del proceso deben ajustarse para obtener un tubo con propiedades óptimas. En la actualidad, los tubos de soporte para las SOFCs tubulares sin sello se fabrican por extrusión de una mezcla plástica de

ZrO₂ estabilizado con CaO en polvo y celulosa, la cual posteriormente se sinteriza en aire a 1550 °C.

- (ii) El cátodo se fabrica depositando una suspensión de LaMnO₃ dopado en el tubo de soporte y sinterizando en aire alrededor de 1400 °C. Los procedimientos deben ajustarse para obtener capas para el cátodo con las propiedades deseadas.
- (iii) El interconector se fabrica con la técnica EVD. Esta técnica ha probado ser la única fiable para producir una capa delgada y densa para el interconector del diseño tubular sin sello. Más detalles del proceso EVD se discutirán posteriormente. El enmascarado se utiliza para limitar la deposición del interconector en la ranura que se encuentra a lo largo del cátodo. El material que se usa para enmascarar puede removerse fácilmente en operaciones de limpieza después de la deposición.
- (iv) El electrolito también se fabrica con la técnica EVD. El electrolito se deposita sobre la totalidad del área activa de la celda, incluyendo las zonas de superposición de cerca de 0.5 mm en todos los lados del interconector. Nuevamente, se utiliza un material para enmascarar que proteja al interconector durante la deposición del electrolito.
- (v) El interconector se recubre con níquel para darle conductividad eléctrica.
- (vi) El ánodo es aplicado sumergiendo la celda en una dispersión de níquel. El ánodo cubre completamente la superficie del electrolito pero no entra en contacto con el interconector, para evitar el cortocircuito dentro de la celda. El enmascarado se usa para cubrir el interconector. El ánodo se coloca entonces por EVD de ZrO₂ dopada en la matriz de níquel. Este ZrO₂ actúa como inhibidor del sinterizado y mantiene una estructura porosa estable en el ánodo.

El proceso EVD es la principal técnica de fabricación para las SOFC tubulares sin sello. El principio del proceso se muestra esquemáticamente en la fig. 2.14. El proceso (una

deposición electroquímica en vapor CVD) involucra un crecimiento de la capa de óxido en un sustrato poroso a elevadas temperaturas y presiones reducidas. En el EVD para fabricar los componentes de la celda tubular, el vapor y/o el oxígeno se alimentan hacia el interior del tubo de soporte mientras el vapor del cloruro metálico, el hidrógeno y el argón se alimentan hacia el exterior. El hidrógeno se utiliza para remover el cloruro formado, y el argón se usa como flujo de régimen del gas condicionante. El crecimiento de la capa de óxido ocurre en dos etapas a 1200 °C y 1350 °C, a presiones de 53 a 267 Pa.

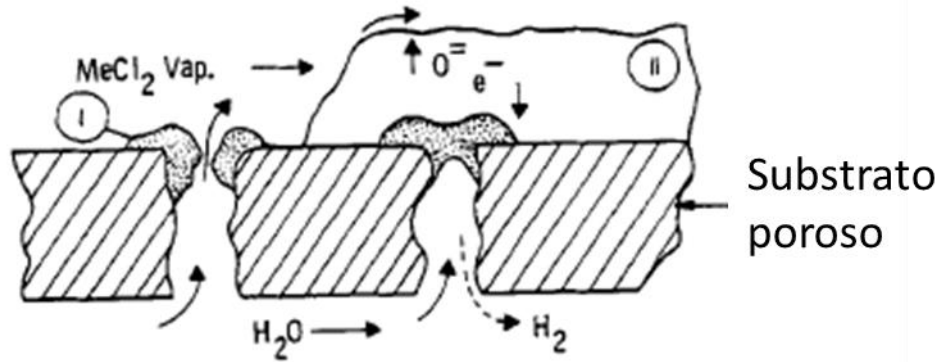


Figura 2.14. Principio de deposición electroquímica en vapor.

- (i) Etapa 1, proceso CVD, que involucra la formación de los óxidos de acuerdo a las siguientes reacciones:



Esta formación de óxidos cierra los poros del sustrato.

- (ii) Etapa 2, un proceso EVD, que involucra el crecimiento de escamas de óxido por reacción del cloruro metálico con los iones de oxígeno en el óxido (por conducción electrónica).

Los iones de oxígeno son transportados hacia los sitios de reacción por difusión:

$$\dots\dots\dots(22)$$

$$\dots\dots\dots(23)$$

La velocidad de crecimiento de las escamas del EVD, puede variar en función de la temperatura, la presión, la concentración del cloruro y, prácticamente, ronda los 0.5 y 2 $\mu\text{m}\cdot\text{min}^{-1}$. Algunos aspectos del proceso EVD han sido estudiados. Los reactores EVD han sido desarrollados para procesar automáticamente, lotes de hasta 60 celdas de combustible.

Las SOFCs tubulares sin sello, se han fabricado en diferentes tamaños. El desempeño y la vida de las celdas individuales de este tipo han sido evaluados extensamente. El estado de las celdas ha exhibido un estable y excelente desempeño. El desempeño típico de una SOFC tubular sin sello es de cerca de 0.68 V a 250 $\text{mA}\cdot\text{cm}^{-2}$ con hidrógeno como combustible (89% H_2 , 11% H_2O), con un 85% de utilización del combustible. Algunas celdas han sido probadas por períodos de hasta 30 000 horas. Arreglos con distintos valores de salida también se han construido y operado. Los arreglos probados han demostrado el desempeño y la fiabilidad totales de esta tecnología. Por ejemplo, un arreglo de 144 celdas tubulares sin sello se hizo funcionar con gas natural, desulfurizado, por más de 5000 hrs, obteniéndose alrededor de 3 kW a 110 A. Recientemente, un sistema de 20 kW operando con 576 celdas de 50 cm de longitud activa, fue construido y probado.

2.5.2. Diseño segmentado de celdas en series

Este tipo de diseños consisten en celdas segmentadas conectadas en serie, incluso con la corriente de gas. Las celdas son acomodadas como una delgada estructura en forma de banda, sobre el tubo poroso de soporte, en una configuración de celda en forma de banda (fig. 2.15), o puestas una sobre otra para formar una estructura tubular auto soportada en una configuración de campana en serie (fig. 2.16). Los interconectores unen (y eléctricamente también) el ánodo de una celda con el cátodo de la siguiente. En este diseño, el combustible fluye desde una celda hacia la siguiente por dentro del arreglo tubular y el oxidante circula por fuera. En el arreglo en forma de banda en el que se utiliza el tubo de soporte (hecho de ZrO_2 o Al_2O_3), las celas deben fabricarse con componentes cuyos

grosos vayan de los 100 a los 250 μm . En el arreglo de campana-espiga, las celdas individuales se colocan dentro de cilindros cortos de alrededor de 1.5 cm de diámetro. Las celdas tienen cerca de 0.3 mm de espesor para proveer un soporte estructural.

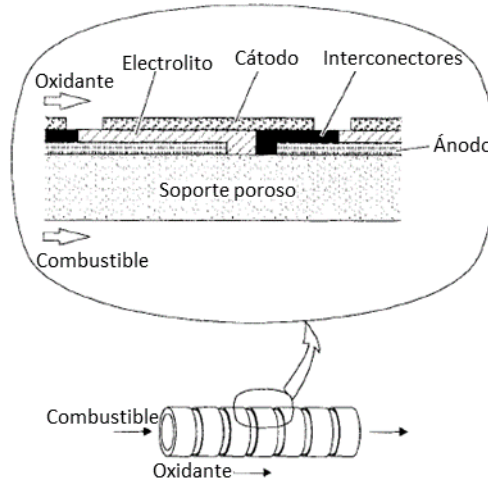


Figura 2.15. Diseño de celdas segmentadas en serie de SOFC.

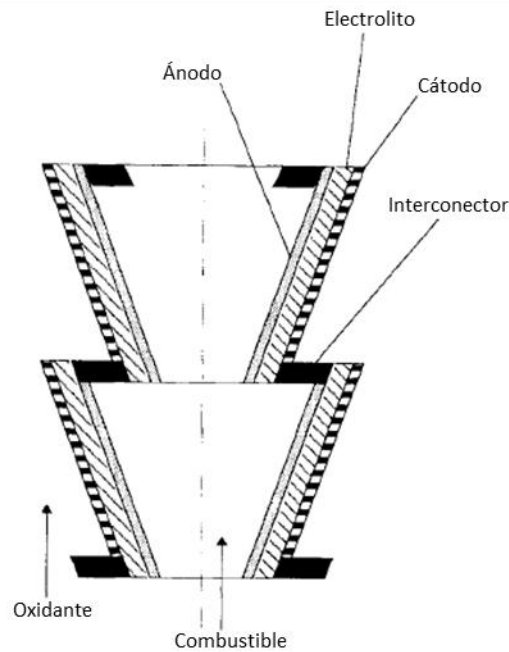


Figura 2.16. Diseño de celdas segmentadas en serie de SOFC (configuración de campana y espiga).

El diseño de celdas segmentadas tiene la ventaja de aumentar la eficiencia. Las celdas en serie tienen menores pérdidas de energía por resistencia, ya que la primera celda de la serie tiene una mayor salida de voltaje. Por ejemplo, cuatro o cinco celdas en serie con el flujo de

combustible, pueden producir cerca del 10% más de energía que una celda individual que tenga la misma superficie total activa. Los beneficios de ir agregando celdas disminuyen rápidamente por encima de las 5 ó 6 celdas en un arreglo en serie. Al igual que en los diseños tubulares sin sello, el grosor del tubo de soporte en este tipo de diseños restringe el transporte gaseoso, limitando así el desempeño de la celda. En el caso de la configuración de campana, el electrolito auto soportado reduce las pérdidas derivadas del transporte gaseoso pero aumenta significativamente las pérdidas por resistividad. La resistencia interna de la celda es un aspecto de gran importancia en este tipo de diseños. La longitud de la celda debe mantenerse lo suficientemente corta como para minimizar el flujo de corriente en los electrodos. Los diseños en serie requieren sellos herméticos que eviten las fugas de gas. El combustible y el oxidante deben separarse, sellando las puntas del arreglo. Además, también deben sellarse los espacios entre cada celda y las áreas de interconexión.

En la actualidad, las capas de la celda de los arreglos en banda se fabrican mediante procesos basados en métodos de plasma pulverización a la llama. En el proceso de rociado de plasma el material, en polvo, con el que se desea recubrir se calienta por encima de su punto de fusión mientras está siendo acelerado por una corriente de gas a través de un arco eléctrico. El polvo fundido se dirige hacia el sustrato, y con el impacto, forma una cubierta sobre la superficie del sustrato.

La fabricación de los componentes del tubo de soporte se detalla a continuación. Las capas de Al_2O_3 se aplican primero sobre el tubo mediante la técnica de rociado de plasma. La función de estas delgadas capas de Al_2O_3 es servir de sello para las áreas de interconexión. Delgadas cintas de cobre se utilizan para enmascarar y así obtener el patrón deseado en el tubo. Durante el rociado, el tubo de soporte gira alrededor de su propio eje mientras la pistola de rociado atraviesa a lo largo del eje del tubo de soporte. El ánodo (con un espesor de 80 a 110 micrómetros de NiO) se coloca sobre el tubo de soporte mediante un proceso de rociado con flama de acetileno. El electrolito (ZrO_2 estabilizado Y_2O_3 , de 100 a 150 micrómetros de espesor y 22 mm de ancho) es rociado (con la técnica del plasma) en el ánodo, después del enmascarado apropiado. Un espesor de cerca de 100 micrómetros es requerido para evitar fugas de gas. El compactamiento del electrolito se ha mejorado

utilizando la técnica de rociado de plasma a bajas presiones. Recientemente, una técnica de recubrimiento basada en un láser de CO_2 ha sido empleada para fabricar las capas del electrolito. El interconector (NiAl , de 200 a 250 micrómetros de espesor) se prepara por rociado de plasma. Las terminales de los interconectores se cubren con una capa de Al_2O_3 para prevenir la oxidación durante la operación de la celda. El cátodo (LaCoO_3 dopado, de 150 a 200 micrómetros de espesor) se deposita sobre las capas del electrolito y del interconector mediante la técnica de rociado con flama de acetileno. Durante el proceso, la estructura cristalina del cobalto puede verse afectada, sin embargo, la estructura original puede recuperarse calentando a $1100\text{ }^\circ\text{C}$ en aire, por algunas horas.

Para las SOFCs de tipo campana, los electrolitos auto-soportados se fabrican por presión axial. La soldadura por difusión se utiliza para sellar las interconexiones entre los cilindros del electrolito. Los electrodos se aplican por recubrimiento de una suspensión.

En la actualidad, el desarrollo de las celdas segmentadas en serie se ha centrado en el arreglo de las bandas en la celda. Se han fabricado tubos de 6, 12 y 15 celdas. Se ha obtenido un desempeño de la celda de 0.65 V a 200 mA/cm^2 y 80% de utilización de combustible, y los arreglos han sido probados por más de 5000 horas. Se construyó y probó un módulo de 1 kW , conteniendo 48 tubos. Una salida de 1.3 kW con un 56% de utilización de combustible fue lograda.

2.5.3. Diseño monolítico

Este diseño se caracteriza por sus delgados componentes colocados en una estructura compacta y corrugada que puede tener una configuración, respecto al flujo de gas, de coflujo o de flujo cruzado (fig. 2.17). La celda de combustible de este diseño está hecha de dos tipos de cerámicos multicapa, cada uno compuesto por tres elementos: ánodo/electrolito/cátodo y ánodo/interconector/cátodo. Los espesores típicos para las capas y la distancia celda-celda son 100 micrómetros y 1 a 2 mm, respectivamente. En la versión coflow, el combustible y el oxidante fluyen paralelamente a través de canales adyacentes formados por la lámina corrugada del ánodo/electrolito/cátodo y la lámina plana del ánodo/interconector/cátodo. En la versión crossflow, la celda de combustión se compone de

láminas planas alternadas del ánodo/electrolito/cátodo y del ánodo/interconector/cátodo, separadas por capas corrugadas del ánodo y del cátodo. El corrugado del ánodo y del cátodo se orienta hacia los ángulos derechos de uno y de otro. La principal diferencia entre las dos versiones es el flujo de energía y las variaciones de gas. La versión crossflow proporciona una menor cantidad de energía, respecto de la versión coflow. Por otro lado, el arreglo crossflow ofrece una manera sencilla de conducir los gases por dentro y fuera de la estructura de la celda cerámica.

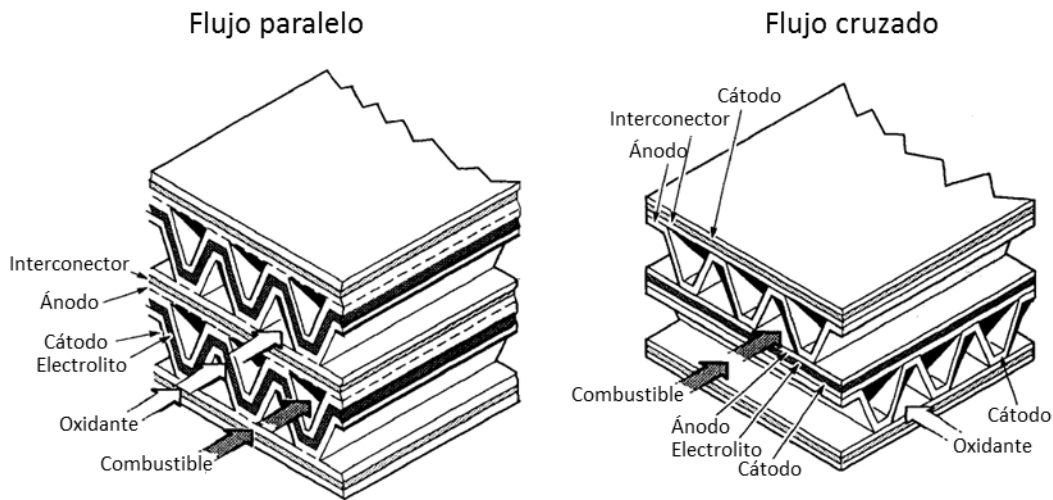


Figura 2.17. Diseño de la celda de combustible de óxido sólido monolítico (Configuraciones flujo paralelo, coflow y flujo cruzado, crossflow).

La principal característica del diseño monolítico es su pequeño tamaño y la alta densidad de poder. El tamaño reducido incrementa el área de la superficie activa y reduce las pérdidas por resistividad debidas a flujos cortos de electrones/iones. Como resultado de esta baja resistencia, la celda de combustión de diseño monolítico puede operar bajo mayores densidades de corriente que otros diseños que proporcionan el mismo voltaje de salida.

El diseño monolítico proporciona una gran cantidad de energía por unidad de masa o de volumen. Esta alta densidad de energía resulta de una mayor área de la superficie activa, una alta densidad de corriente y un bajo peso. El bajo peso de los diseños monolíticos es resultado, primordialmente, de haber eliminado los soportes estructurales inactivos. El desarrollo de los materiales necesarios y de los procesos de fabricación es crítico para los

diseños monolíticos. La principal desventaja de las estructuras monolíticas es lo difícil de la elaboración de las estructuras corrugadas. Por su intrincada estructura, las celdas de combustible monolíticas se fabrican por pre-cocido. Así, la integridad estructural de este tipo de celdas depende de dos factores: la expansión térmica y el encogimiento debido al calor. Cualquier incompatibilidad, por insignificante que sea, respecto a estos dos factores, entre los componentes de la celda puede ocasionar tensión, que resulte en fractura al momento del proceso y operación.

En la actualidad, las celdas de combustible monolíticas se conforman en verde para después someterse a un pre-cocido a elevadas temperaturas para obtener una estructura sinterizada. Se han desarrollado cintas de moldeo y cintas de calentamiento para la elaboración de las capas y multicapas delgadas de cerámica que se necesitan para construir las celdas monolíticas.

Las cintas de moldeo se han desarrollado para poder obtener capas planas de cerámica, delgadas y de superficie grande para las SOFC monolíticas. El proceso con las cintas de moldeo comienza con la dispersión de un deslizamiento del material cerámico en un líquido. El líquido es una solución de aglutinantes orgánicos y plastificantes. Se desliza sobre una superficie plana y se lleva hacia un controlador del grosor, el cual tiene en la punta un bisturí, y entonces se permite a los solventes secar. Este proceso se ilustra en la figura 2.18(A). Las cintas multicapas se logran moldeando una capa sobre la superficie de otra. La cinta que se obtiene es flexible, y puede retirarse de la superficie moldeada, cortarse al tamaño deseado, corrugarse o dársele otra forma antes de someterse al cocido.

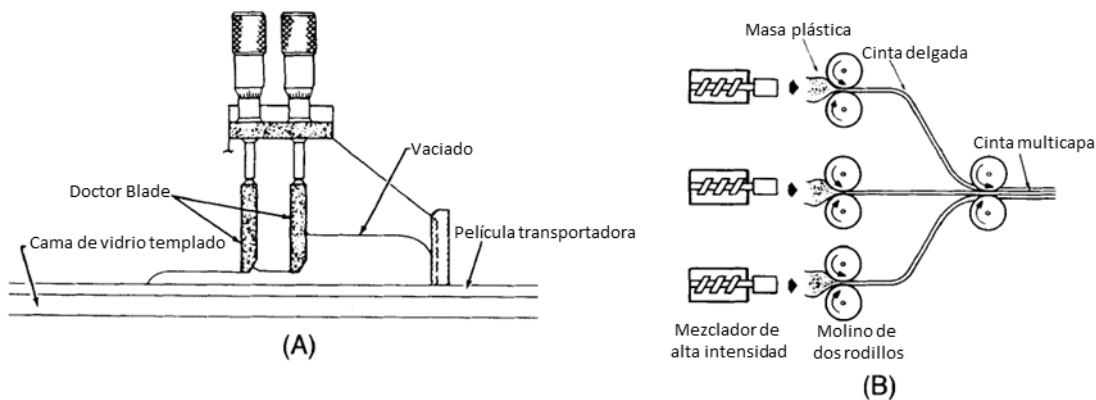


Figura 2.18. Diagrama esquemático de (A) colada en cinta y (B) cinta calandrada.

La técnica de cinta calandrada también se ha utilizado para producir capas de cerámicas delgadas y flexibles para las SOFC de tipo monolítico. En este proceso, el polvo cerámico, la capa y el plastificante se llevan a una mezcladora de alta intensidad. La fricción resultante del proceso de mezclado calienta el recipiente y suaviza la capa, formándose una masa plástica. La masa se traba en rodillos para formar una cinta delgada y plana, utilizando un molino de dos rollos, fig. 2.18 (B). El grosor de la cinta se controla mediante el espaciado entre los dos rollos. Para obtener cintas multicapas, las cintas individuales se laminan en una segunda operación con rodillos, como se muestra en la fig. 2.18 (B).

El éxito en la fabricación de la estructura de las celdas de combustible de tipo monolítico por cintas de moldeado o de calandrado, depende de varios factores críticos, a saber, las características del polvo que se utiliza como materia prima, formación en verde y el cocido:

- (i) Las características del polvo que se utiliza como materia prima (especialmente el área de la superficie y el tamaño de partícula) influyen significativamente en la fabricación de las SOFC de tipo monolítico, de diversas maneras, incluyendo la cantidad de aglutinantes requerida para la conformación en verde, el comportamiento del sinterizado, la relación porosidad/densidad en el sinterizado y la microestructura. Las características de cada material deben ajustarse para que los materiales se acoplen respecto al encogimiento por calor y a otras propiedades deseadas. Por ejemplo, mezclas de polvos de LaMnO_3 de diferente sinterabilidad se han utilizado para alcanzar el nivel de porosidad deseado y ajustarse al perfil de encogimiento por calor del cátodo.
- (ii) El control cuidadoso de los parámetros de formado en verde es esencial para alcanzar resultados favorables en la fabricación de las celdas de combustibles de tipo monolítico. Por ejemplo, se requiere balancear la conformabilidad y la sinterabilidad, cuando se determina la carga de los sólidos. Un alto contenido de sólidos facilita la densificación con un menor encogimiento. Pero, por otra parte,

este alto contenido produce cintas menos flexibles, dificultando los procesos de laminado y corrugado.

- (iii) El proceso de cocción es extremadamente importante en la fabricación de las SOFC de tipo monolítico. Los índices de encogimiento de los distintos componentes, para las fases de agotamiento y de sinterizado deben ser razonablemente bien acoplados. El índice de recalentado y el tiempo a la temperatura son variables importantes desde el punto de vista de permitir que varios de los componentes se encojan uniformemente durante el calentamiento.

Además, se necesitan desarrollar métodos de evaluación no destructiva para los procesos de fabricación de las SOFC de tipo monolítico, para garantizar una manufactura confiable.

En la actualidad, un número pequeño, de estructuras de coflow y crossflow han sido fabricadas a escala de laboratorio. La figura 2.19 muestra un ejemplo de arreglo crossflow. Bajas resistencias por áreas específicas y altas densidades de corriente se han alcanzado con celdas de combustible monolíticas; este tipo de celdas se han operado a 2.2 A/cm^2 con hidrógeno como combustible y aire como corriente oxidante. Arreglos multiceldas de configuración crossflow han sido probados. Un stack (dos celdas conectadas en serie; cada una con una superficie activa de 9 cm^2) fue operado por más de 650 horas. Las capacidades de reformado y regeneración de una SOFC de tipo monolítico también han sido evaluadas y demostradas.

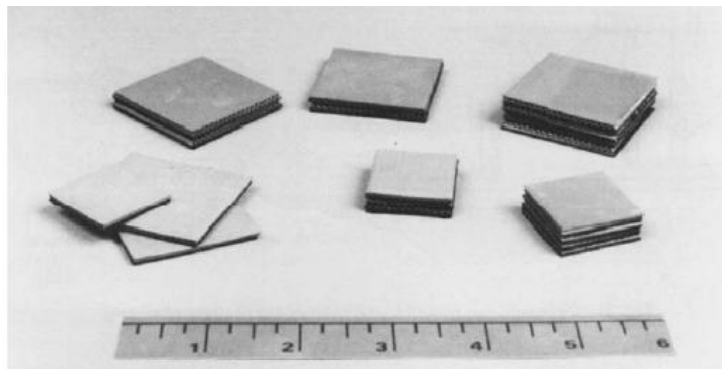


Figura 2.19. Celdas de combustible de óxido sólido monolíticas sinterizadas en crossflow.

2.5.4. Diseño de plato plano

Este diseño, muy común en otro tipo de celdas de combustión, consiste en una celda individual (ánodo/electrolito/cátodo) y un interconector, configurados como delgados platos planos (fig. 2.20). El espesor de la celda individual (principalmente el grosor del electrolito) es típicamente mayor de 200 micrómetros para poder auto soportarse. El interconector, ribeteado por ambos lados, forma conductos para el gas y sirve como un separador de gases de tipo bipolar, conectando el ánodo con el cátodo de celdas adyacentes. La estructura porosa de las capas del electrodo también permite el paso del gas. El diseño de plato plano proporciona alternativas en la conducción de los gases por dentro y fuera de la celda de combustible. En el arreglo más común, el combustible fluye por una cara del arreglo de celdas y por fuera de la cara opuesta, como se muestra en la figura 2.20. De manera similar, el oxidante fluye por dentro de una cara y por fuera de la cara opuesta. Otros arreglos incluyen un flujo paralelo y radial o axial, con entradas y salidas localizadas dentro del arreglo de la celda de combustible.

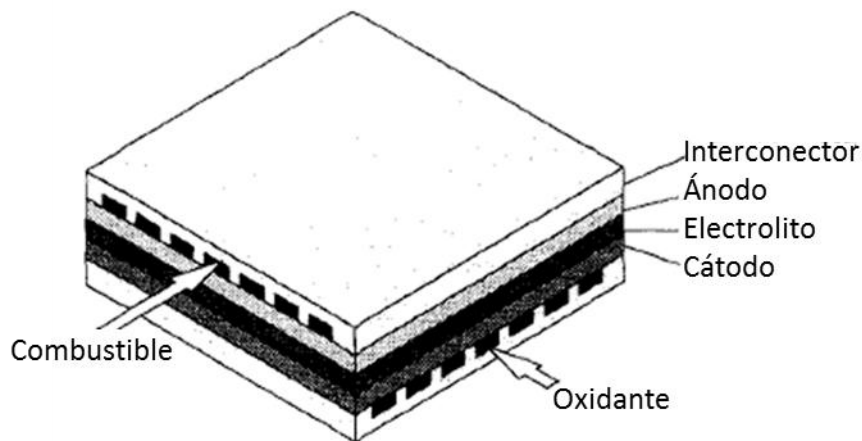


Figura 2.20. Diseño de plato plano para celdas de combustibles de óxido sólido.

El diseño de plato plano ofrece un desempeño mejorado y una mayor densidad de poder comparado con los diseños tubulares sin sello y los de celdas segmentadas. Debido a la conducción en plano, las pérdidas por resistencia interna son independientes del área de la celda. Así, los componentes de la celda pueden fabricarse lo suficientemente delgados como para minimizar la resistencia eléctrica. El diseño de plato plano también simplifica la fabricación. Los componentes más densos, el electrolito y el interconector, pueden

fabricarse de manera independiente. Esto evita las dificultades del pre-sinterizado del interconector de LaMnO_3 y da múltiples opciones de procesamiento. Aún más, la fabricación de las SOFC de plato plano permite la evaluación de cada componente de la celda en lo individual, permitiendo así, un mejor control de calidad.

Las SOFCs de plato plano requieren sellos para gases a altas temperaturas en los extremos de los platos. Los sellos de compresión, de cemento, de vidrio y de vidrio-cerámica han sido propuestos. Sin embargo, la imperdonable naturaleza de los sellos de compresión puede ocasionar una distribución de la tensión no uniforme en la cerámica y una fractura de las capas. El cemento y el vidrio tienden a reaccionar con los materiales de la celda a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, que es la temperatura de operación. Más aún, los sellos pueden limitar la altura del arreglo de celdas. Existe una alta probabilidad de desacoplamientos en tolerancias (creando niveles inaceptables de tensión) en arreglos muy altos. La resistencia al contacto puede ser relativamente alta en las SOFCs de plato plano. Algunas configuraciones incluyen un área de contacto limitada (vía el interconector) entre el ánodo de una celda y el cátodo de otra. Como resultado, se tiene un largo camino para la corriente en el plano de cada electrodo y las pérdidas por resistividad pueden ser altas. Se espera que sea difícil sinterizar láminas cerámicas para un arreglo largo; esto limita el tamaño práctico de las celdas de plato plano.

La fabricación y ensamblado del arreglo parece ser más simple en este tipo de diseños comparado con los otros. El electrolito se fabrica comúnmente por cintas de moldeado; con este método se han obtenido electrolitos de ZrO_2 estabilizado, planos, de 50 a 120 micrómetros de espesor. Los electrodos se aplican sobre el electrolito sinterizado por el método de mezcla por impresión de pantalla, por rociado de plasma, o con algunas otras técnicas de depositación.

Los electrodos también han sido configurados con el electrolito. El interconector de LaCrO_3 se fabrica por colada en cinta o por presión en caliente. Además de los cerámicos de LaCrO_3 , los metales pueden utilizarse como interconectores en las SOFCs de plato plano. Algunos materiales metálicos propuestos son aleaciones a altas temperaturas basadas en hierro y níquel. Se han propuesto aleaciones recubiertas con una delgada capa de óxido

perovskita. Los arreglos de SOFCs de plato plano se conforman apilando las capas hasta obtener la altura deseada. Materiales para utilizarse como compresión de carga y como soldadura conductora se han utilizado para mejorar el contacto eléctrico entre capas.

La naturaleza del diseño de plato plano da una variedad de opciones de fabricación. Así, algunos métodos de fabricación han sido probados para elaborar los componentes de la celda: rocío pirolisis, evaporación al vacío, chisporroteo, plasma de metales orgánicos CVD (MOCVD), EVD, evaporación con láser de CO₂, rociado de plasma y deposición electrolítica en fase vapor. Muchas de estas técnicas son capaces de producir capas de espesores micrométricos para las celdas de plato plano. Los componentes delgados reducen la resistencia óhmica y ofrecen la posibilidad de operar a temperaturas más bajas. Los beneficios de operación a bajas temperaturas incluyen una amplia elección de materiales para la celda y auxiliares, una vida más larga de la celda, reducción del estrés térmico, mayor confiabilidad y una reducción de costos.

Las SOFCs de plato plano se han fabricado y operado bajo condiciones muy variadas. Por ejemplo, una densidad de corriente de 1.9 A-cm⁻² ha sido obtenida con una SOFC de plato plano. Celdas individuales se han operado a 0.7 V y 260 mA-cm⁻² por más de 5000 horas con menos del 4%/1000 hrs de degradación de desempeño. Arreglos de varias celdas de plato plano se han fabricado y probado. La operación de un arreglo de 1 KW (30 celdas y 225 cm² de la huella de la zona) ha sido demostrada con una densidad de poder de 0.2 W-cm⁻². Un arreglo de 40 celdas de plato plano también ha sido probado por 1800 horas, produciendo 45W de potencia. La resistencia específica de área del arreglo es 1.1 ohm.cm².

2.6 Métodos de procesamiento

2.6.1 Colada en cinta

La colada en cinta consiste en extender sobre una superficie plana un compuesto acuoso obtenido al mezclar el material cerámico con aditivos orgánicos adecuados. Estos consisten en disolventes, dispersantes, aglomerantes (binder) y plastificantes, que se van añadiendo a la mezcla en diversas etapas mediante un molino de bolas. Una vez obtenido el compuesto

acuoso de viscosidad adecuada, se produce una capa de grosor uniforme mediante un sencillo dispositivo conocido como doctor blade, en el que mecánicamente o manualmente el compuesto acuoso contenido en un depósito se extiende mediante unas cuchillas regulables. La cinta obtenida se seca para formar el cuerpo en verde, de apariencia flexible, debido a los aditivos, y de fácil manejo. Esta capa se corta según la forma deseada, y seguidamente se sinteriza a altas temperaturas para producir una capa cerámica densa cuyo grosor oscila entre 25 y 2000 μm .

2.6.2 Serigrafía

En este caso la suspensión, constituida por la muestra, aglomerados y plastificantes, se presiona, a través de un polímero serigrafiado sobre la superficie del soporte deseado. El tamaño de las partículas, forma y composición de la suspensión debe optimizarse en cada caso, así como la temperatura y tiempo de calcinación para obtener una fijación adecuada. Las capas resultantes presentan un grosor que oscila entre 10 y 100 μm .

2.6.3 Baño en giro

En este proceso se fija el molde sobre una base rotatoria que se hace girar a velocidad constante. A continuación se deja caer gotas de una disolución, normalmente muy diluida y alcohólica, de la muestra. Con este proceso se consiguen capas muy homogéneas que pueden tener un espesor de tan sólo 50 nm. Repitiendo este proceso numerosas veces se puede controlar el grosor final deseado. Generalmente el grosor buscado se sitúa entre 500 nm y 1 μm . Este proceso es económico.

2.6.4 Depositación química en vapor (CVD)

Es un proceso químico, en fase vapor, en el que un compuesto es expuesto a uno o más precursores volátiles, que reaccionan y/o descomponen en la superficie del soporte produciendo el depósito deseado. La técnica de CVD permite obtener depósitos homogéneos y uniformes, así como controlar la reproducibilidad del mismo. La velocidad de la deposición oscila entre 1-10 $\mu\text{m/h}$. Las principales desventajas son la alta temperatura necesaria para que transcurra la reacción, gases corrosivos y sobre todo el equipamiento es caro.

2.6.5 Depositación por pulso láser (PLD)

En esta técnica se hace incidir el haz de un láser sobre un blanco (diana), que es transformada del estado sólido a plasma, y luego éste se deposita perpendicularmente sobre el sustrato donde condensa al estado sólido. Sus ventajas son que permite depositar casi cualquier tipo de material, manteniendo la estequiometría de los sistemas multicomponentes y es relativamente fácil depositar capas de diferentes materiales, simplemente sustituyendo el blanco. En cuanto a sus inconvenientes, destaca la facilidad con que aparecen grietas en el depósito y su alto costo económico.

CAPITULO III. DESARROLLO EXPERIMENTAL

En este capítulo se describen los materiales, los equipos e instrumentos utilizados, así como los ensayos que se emplearon para establecer las diferentes estrategias para alcanzar los objetivos previamente planteados en este trabajo de tesis.

3.1. Diseño experimental

En el diagrama mostrado en la figura 3.1 se describe de manera estructurada a través de un esquema las diferentes actividades realizadas para desarrollar el trabajo de investigación sobre la fabricación y caracterización de los ánodos tubulares de Ni-YSZ que fueron obtenidos por el método de vaciado de suspensiones de NiO-YSZ. Con el propósito de lograr una explicación de forma clara, se optó por dividir el diagrama anterior en 4 etapas.

La primera etapa describe la caracterización y preparación de las mezclas a partir de los óxidos precursores, así como la preparación de las suspensiones, la segunda etapa describe el estudio y la preparación de los moldes de yeso, la tercera etapa corresponde a la obtención y caracterización de los mini-tubos obtenidos por el método de vaciado de suspensión y la cuarta etapa describe la reducción de Ni y caracterización de los mini-tubos.

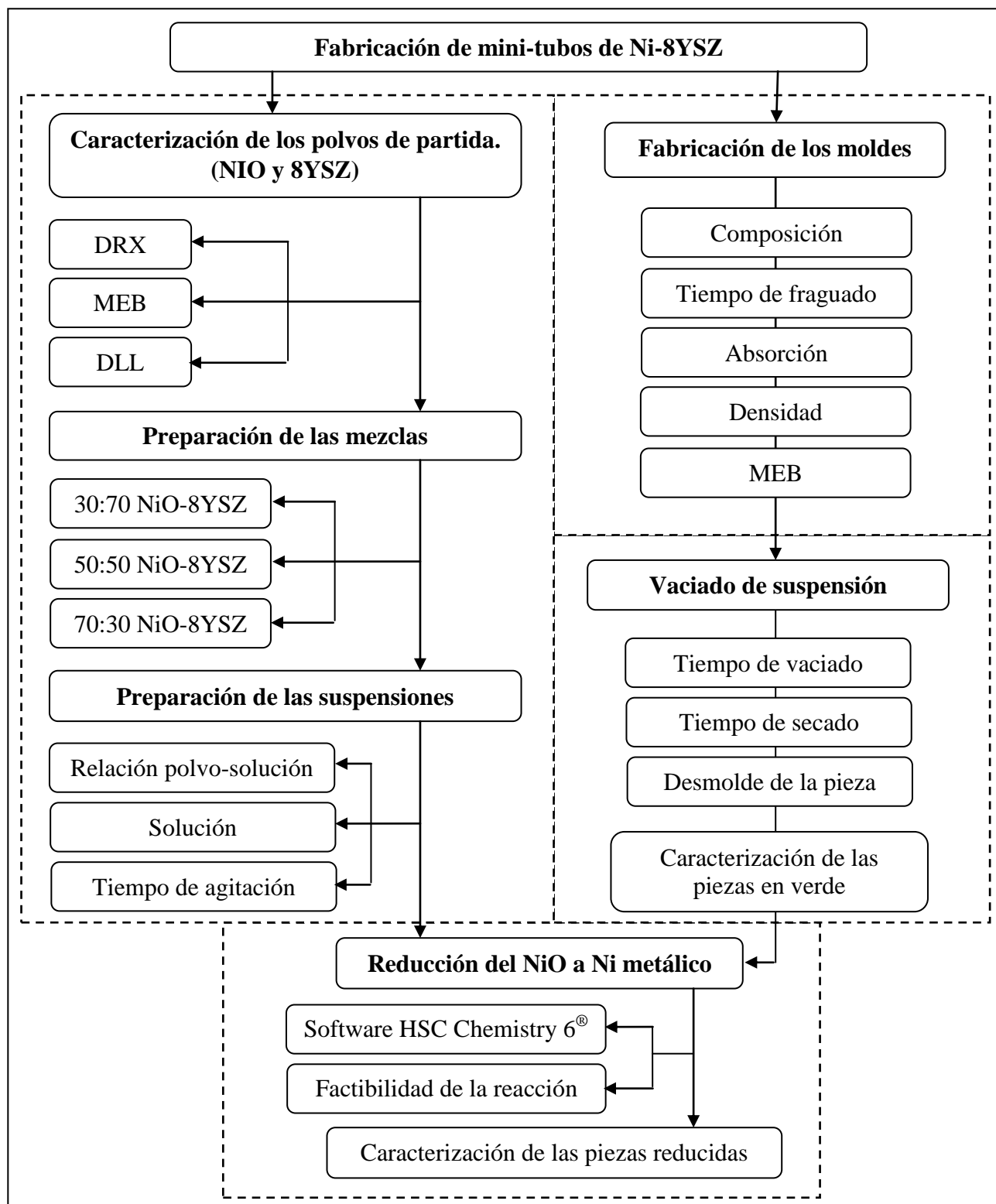


Figura 3.1. Diagrama general del procedimiento experimental.

3.1.1. Etapa I: Caracterización, mezclas y preparación de las suspensiones

En la primera etapa se llevó a cabo la caracterización de los óxidos precursores, posteriormente se prepararon mezclas de óxido de níquel y circonia estabilizada con 8% de itria, como se muestra en el diagrama de la figura 3.2, con las mezclas obtenidas se prepararon suspensiones de NiO-8YSZ en tres medios, para esto se utilizó agua desionizada, y dos polielectrolitos, lo cual es descrito en la figura 3.3.

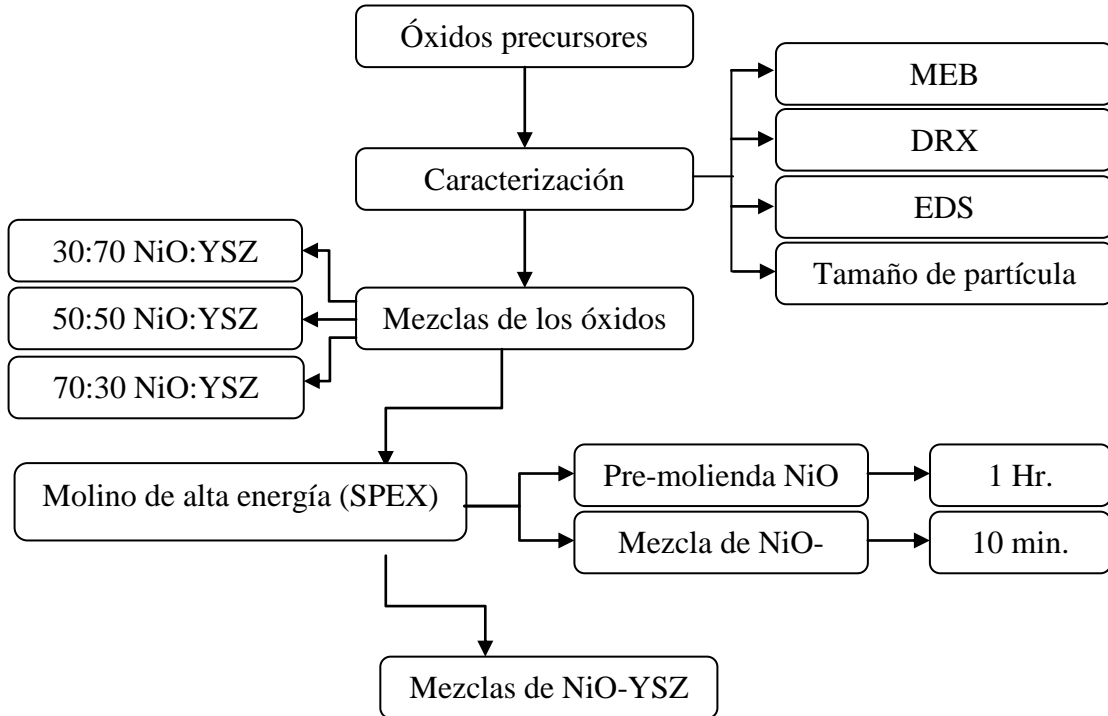


Figura 3.2. Caracterización y mezclas de los óxidos precursores.

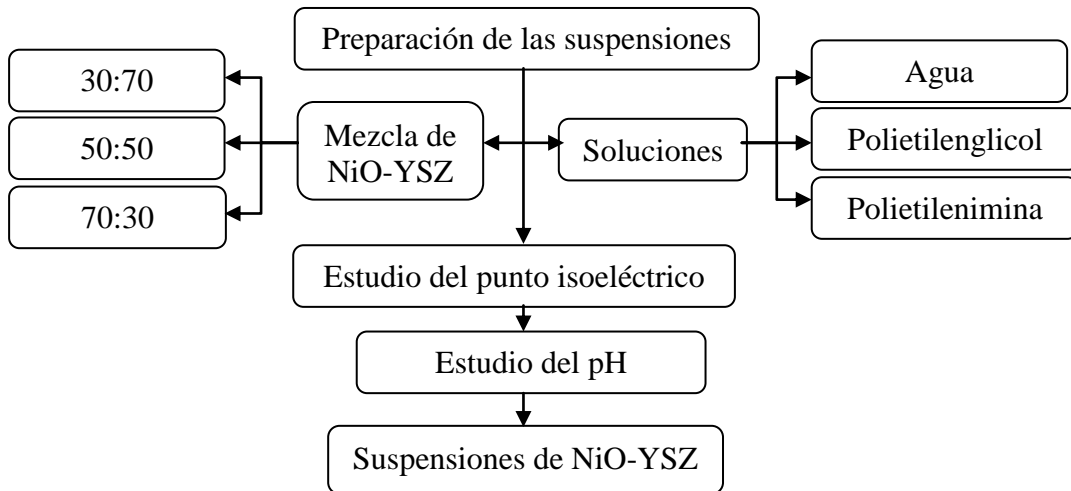


Figura 3.3. Preparación de las suspensiones de NiO-8YSZ.

Tabla II. Polielectrólitos utilizados.

Polielectrólito	Abreviatura	Densidad (g-cm ⁻³)	Concentración
Polietilenglycol	PEG	1.08	~ 50 wt. % en H ₂ O
Polietilenimina	PEI	1.03	~ 50 wt. % en H ₂ O

3.1.2. Etapa II: Fabricación de molde para el vaciado de suspensión.

Para la segunda etapa que se muestra el diagrama de la figura 3.4, que corresponde al estudio de los moldes de yeso. Se fabricaron probetas de 2 x 2 x 3 cm en diferentes composiciones de sólidos (Yeso (Y), Cemento blanco (CB) y Cemento Gris (CG)), también se utilizaron diferentes relaciones de agua-polvo. Con las probetas fabricadas se estudió la absorción, densidad, tiempo de fraguado (inicial y final) y se observó su estructura con la ayuda del microscopio electrónico de barrido.

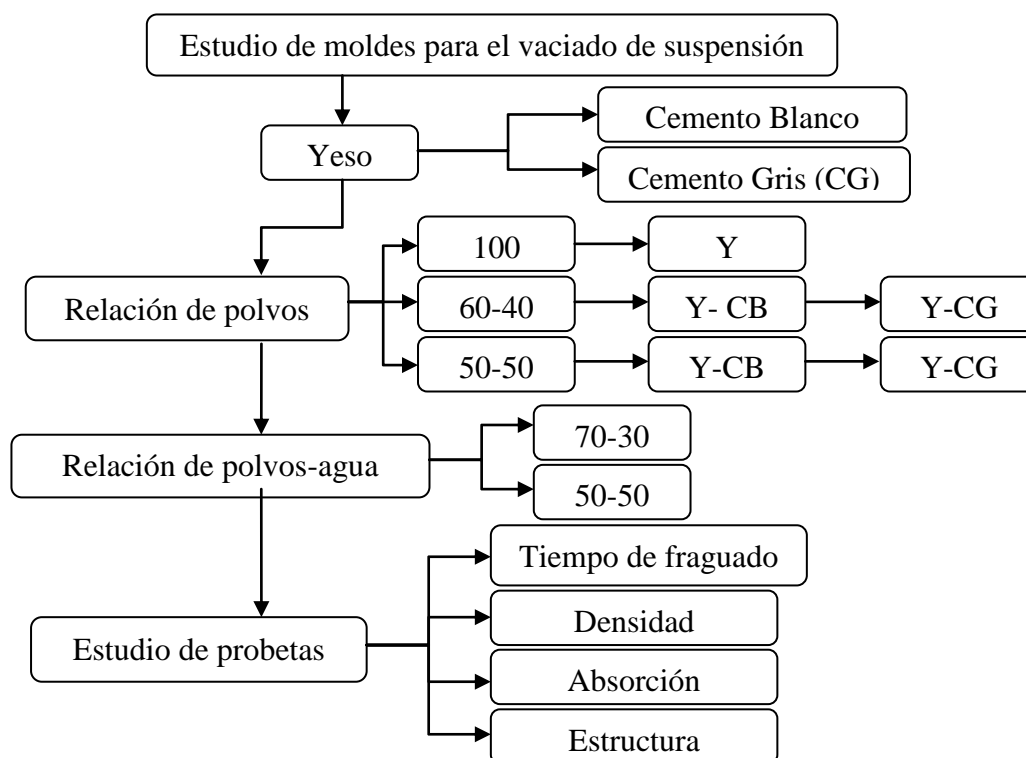


Figura 3.4. Diagrama del estudio de moldes para llevar a cabo el vaciado de suspensión.

3.1.3. Etapa III: Método de vaciado de suspensión.

La tercera etapa se muestra en la figura 3.5 que muestra el diagrama del proceso de vaciado de suspensión para la obtención de los mini-tubos de NiO-YSZ, para llevar a cabo esta etapa, se prepararon los moldes y las suspensiones, de acuerdo a los estudios anteriores. En esta parte del trabajo se estudió el tiempo de vaciado, el tiempo de secado y finalmente se caracterizaron los mini-tubos obtenidos en verde, para ver su morfología se utilizó el microscopio electrónico de barrido, para ver la distribución del NiO y 8YSZ se utilizó la espectroscopia de energía dispersiva y finalmente con la difracción de rayos X, se obtuvo su composición química.

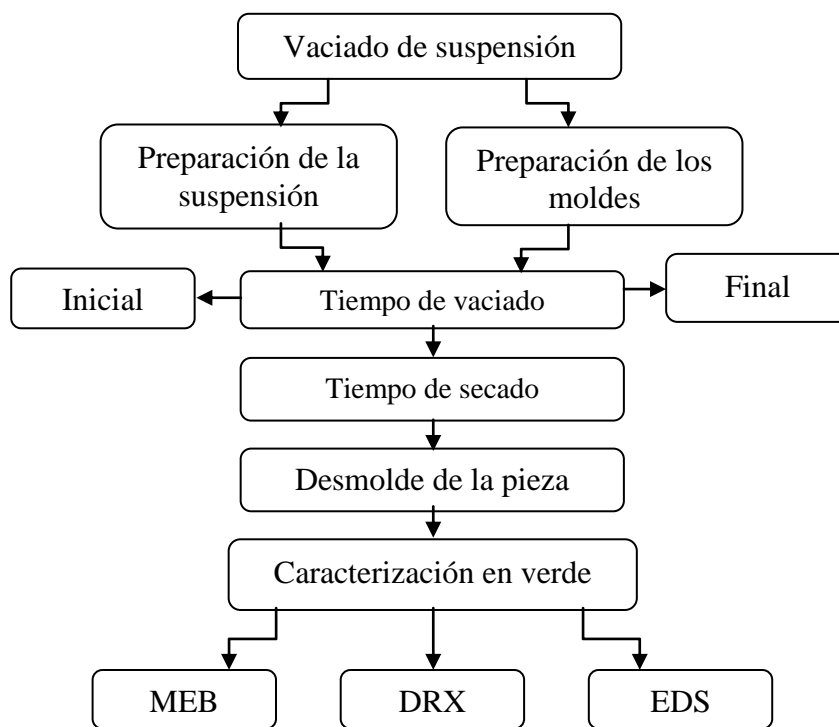


Figura 3.5. Vaciado de suspensión para obtener mini-tubos de NiO-YSZ.

3.1.4. Etapa IV: Reducción del NiO a Ni metálico

Y por último en la cuarta etapa, se realizó la reducción del óxido de níquel a níquel metálico, esto se muestra en la figura 3.6.

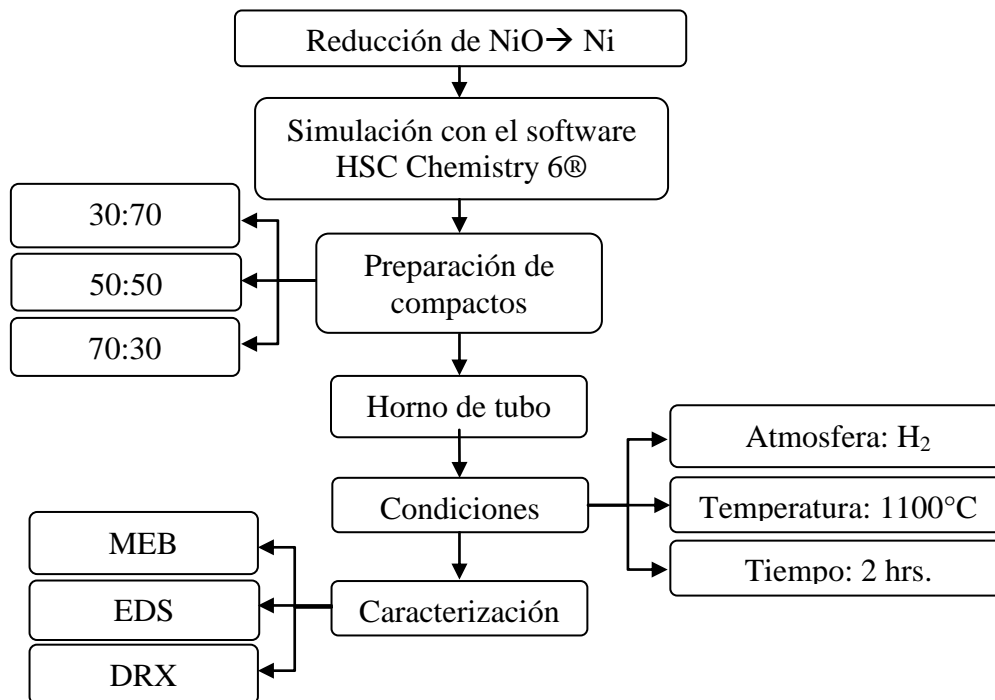


Figura 3.6. Reducción del óxido de níquel.

Para llevar a cabo la reducción se utilizó el software HSC Chemistry 6[®] con la finalidad de conocer las condiciones a las cuales se da la reducción del NiO para obtener Ni metálico. Con los datos obtenidos se prepararon compactos de NiO-YSZ en las tres composiciones, se prensaron mediante compactación uniaxial en una prensa hidráulica, se modificó la presión de compactación (400, 600, 800 y 1000 MPa.). Los compactos fueron reducidos en atmósfera de hidrógeno (99.99% de pureza), en un horno de tubo a 1100 °C durante 2 horas. Se fijó un caudal de 50 ml normales-min⁻¹ y se programó una rampa de subida y bajada de 10 °C-min⁻¹.

3.2. Reactivos

Los reactivos empleados como precursores se presentan en la tabla III, donde podemos observar algunas de sus propiedades físicas y químicas más importantes.

Tabla III. Características de los polvos precursores.

Fórmula molecular	Densidad (g·cm ⁻³)	Peso molecular (g·mol ⁻¹)	Marca	Pureza (% en peso)
NiO	6.67	74.69	Sigma aldrich	99.8
8YSZ		349.03	Sigma aldrich	99.9

3.2.1. Óxido de Níquel

Debido a su excelente capacidad catalítica en la oxidación del combustible y a su alta conductividad electrónica además de bajo coste en comparación con otros metales, el níquel metálico ha sido seleccionado ampliamente como un buen material anódico para las celdas de combustible de óxido sólido, sin embargo al ser un metal su procesamiento es difícil, por lo tanto se utilizan el óxido de níquel y tras una reducción se obtiene el níquel metálico en la estructuras del ánodo.

3.2.2. Circonia estabilizada con 8 % de itria

Se utiliza circonia estabilizado con itria en fase cúbica, la cual se logra con un dopaje de entre 8-10 % molar de itria, en esta fase se tiene una alta conductividad iónica a temperaturas de 800-1000 °C y una excelente estabilidad química. El papel principal de la cerámica es de carácter estructural, constituyendo una red tridimensional sobre la que se dispersan las partículas metálicas, en este caso de níquel, además actúa como inhibidor de la agregación y crecimiento de grano de las partículas de níquel, tanto durante la fabricación de los componentes como en la operación e inhibe la coalescencia de éstas durante la consolidación y funcionamiento de la celda.

3.3. Equipos e Instrumentos

Los equipos e instrumentos utilizados durante el desarrollo experimental de acuerdo a como fueron utilizados se describen detalladamente a continuación.

3.3.1. Microscopio electrónico de barrido (MEB)

El análisis morfológico de las partículas de polvos, se llevó a cabo en un microscopio electrónico de barrido de la marca JEOL 1300, donde fue necesario para algunas muestras recubrirlas mediante con una capa de oro, debido a que no presentan buenas conductividad eléctrica a temperatura ambiente. Los análisis fueron realizados a 30 KV, von una distancia de trabajo de 39 mm y con un aumento de 2500 y 5000X. La microscopia electrónica de barrido se utiliza para poder conocer la morfología, así como el tamaño de partícula, mientras que la espectroscopia de energías dispersivas se utiliza para conocer la cantidad de elementos presentes.



Figura 3.7. Microscopio electrónico de barrido (MEB).

3.3.2. Difracción de rayos X (DRX)

La técnica de difracción de rayos X se utiliza para seguir la identificación de los compuestos y para seguir la transformación de fases durante los diferentes procesos. Se obtuvieron patrones de los óxidos precursores, de los mini-tubos en verde y de los mini-tubos reducidos, a temperatura ambiente con el equipo Philips X-Pert. Estos patrones fueron tomados en un ángulo de 2θ y en intervalos de 20 a 90° con incrementos de 0.05 (2θ). En todos los análisis se utilizó radiación de $\text{Cu-K}\alpha$ ($\lambda=1.5418 \text{ \AA}$).



Figura 3.8. Difractómetro de rayos-X (DRX).

3.3.3. Difracción de luz láser (DLL)

Para la determinación de la distribución de tamaños de partícula se empleó la técnica de difracción de luz láser, en el equipo Coulter LS 13320. Se utilizaron tres soluciones, las

cuales fueron preparadas con agua desionizada y con dos polielectrolitos, como dispersantes. La técnica anterior permitió determinar cuantitativamente el tamaño medio de partícula de las diferentes composiciones de NiO-8YSZ.



Figura 3.9. Difractometro de luz láser (DLL).

3.3.4. Molino de alta energía (SPEX 8800)

Se utilizó el molino de alta energía para realizar la pre-molienda del óxido de níquel (NiO) y posterior mezcla con la circonia estabilizada con 8% itria (8YSZ), el molino seleccionado tiene 3 grados de libertad, que a su vez provoca una trayectoria en forma de ocho a partir de las tres direcciones perpendiculares, lo que permite que el tiempo de mezclado sea muy corto, y el tiempo de molienda sea menor que el de un molino horizontal. Trabaja con una velocidad de 1725 rpm y posee también un contador programado en 99 minutos.



Figura 3.10. Molino de alta energía.

3.3.5. Prensa Hidráulica

Se utilizó la prensa hidráulica de la marca ENERPAC modelo RC-506, cuya capacidad de carga es de 50 toneladas y el pistón tiene una carrera máxima de 6": impulsado por una bomba de aceite, la carga de compactación es medida en una carátula analógica que permite tomar lecturas en toneladas. Para producir las probetas se ocupó una matriz y punzones de acero endurecido, con un diámetro interior del molde de 10 mm. Se utilizaron presiones de 9, 13.5, 18 y 22.5 toneladas que equivalen a 400, 600, 800 y 1000 MPa aproximadamente.



Figura 3.11. Prensa hidráulica.

3.3.6. Horno de tubo con una zona de calentamiento

Se empleó un horno de tubo de la marca Barnstead modelo F21135, el cual cuenta con un tubo de alúmina de 2 pulgadas de diámetro. El rango de trabajo es desde 100 °C hasta 1200 °C programados a través de un controlador de temperatura. Este horno permitió realizar la reducción del óxido de níquel a una temperatura de 1100 °C.



Figura 3.12. Horno de tubo.

3.3.7. Viales y bolas de circonia

Se utilizaron dos viales de circonia con un diámetro interior de 3.83 cm y un volumen de 49.88 cm^3 junto con 6 bolas de circonia de 1.02 cm de diámetro, en cada contenedor, utilizando una relación de bolas polvo de 10:1 en peso, para todas las mezclas.



Figura 3.13. Viales y bolas de circonia.

3.4. Ensayos.

3.4.1. Preparación de las mezclas de NiO-8YSZ

Este ensayo consiste en preparar mezclas de NiO y 8YSZ en tres composiciones 30:70, 50:50 y 70:30. La cuales serán utilizadas para la preparación de las suspensiones y fabricación de ánodos tubulares.

Se utilizó un molino de altar energía, con viales y bolas de circonia para llevar a cabo las mezclas, con la ayuda de una balanza analítica se pesaron los precursores de acuerdo a la tabla IV.

Tabla IV. Proporciones de precursores.

Precursor	Cantidad de precursor (g)			
	Relaciones:	30:70	50:50	70:30
NiO		8.75	6.25	3.75
8YSZ		3.75	6.26	8.75

Primero se agrega el NiO en los viales con las bolas de circonia y se realiza una pre-molienda durante 1 hora con la finalidad de reducir el tamaño de partícula, posteriormente se agrega la 8YSZ y se mezcla con el NiO durante 10 min. Este proceso se repite para cada una de las mezclas mostradas en la tabla III

3.4.2. Preparación de las suspensiones

Para preparar las suspensiones se utilizaron las mezclas de los polvos anteriormente preparadas, además se prepararon soluciones de polietilenglicol y polietilenimina para tener las mezclas en suspensión, a estas suspensiones se les realizaron estudios de potencial Z con la finalidad de conocer su punto isoeléctrico, además se llevó a cabo un análisis visual de pH con la finalidad de saber a qué pH son estables las partículas de las mezclas de NiO-8YSZ.

3.4.3. Preparación de moldes

Para la realización de este ensayo se utilizaron tres materiales, yeso, cemento blanco y cemento gris, en diferentes relaciones como se muestra en la tabla V, con la finalidad de

obtener el mejor molde para realizar el vaciado de suspensión y obtener mini-tubos de NiO-8YSZ.

Tabla V. Mezclas y relaciones de polvo/agua (P/A).

Serie A			
<i>Material utilizado: Mezclas de Yeso</i>			
Molde	% Yeso	Relación P/A	
A1	100	1	
A2	100	1.5	
Serie B			
<i>Material utilizado: Mezclas de Yeso, Cemento Blanco</i>			
Molde	% Yeso	% Cemento Blanco	Relación P/A
B1	70	30	1
B2	70	30	1.5
B3	50	50	1
B4	50	50	1.5
Serie C			
<i>Material utilizado: Mezclas de Yeso y Cemento Gris</i>			
Molde	% Yeso	% Cemento Gris.	Relación P/A
C1	70	30	1
C2	70	30	1.5
C3	50	50	1
C4	50	50	1.5

En una balanza analítica se pesaron cada uno de los compuestos de acuerdo a las relaciones mostradas en la tabla IV. En una bandeja de plástico se agregó de acuerdo a la relación polvo/agua (P/A) el agua y posteriormente se espolvorea el polvo y se deja por un minuto para que se hidrate, después se mezcla por un minuto y finalmente se vaciamos en los moldes y se deja secar por 24 h, transcurrido este tiempo se desmolda la pieza, y así obtenemos nuestros moldes.

Una vez que obtenemos nuestros moldes los estudiamos para conocer qué composición, de las mostradas en la tabla V es la más idóneo para llevar a cabo el vaciado de suspensión para obtener nuestros mini-tubos de NiO-8YSZ.

3.4.4. Vaciado de suspensión

En este ensayo realizan pruebas de vaciado de suspensión, con las suspensiones y moldes obtenidos anteriormente, las variables que fueron analizadas en este ensayo fueron el tiempo de mezclado de las suspensiones, el tiempo de vaciado de la suspensión dentro del molde y final mente el tiempo de secado dentro del moldes, esto con la fi realizaron de obtener mini-tubos de NiO-8YSZ.

CAPITULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este capítulo se muestran los resultados obtenidos del desarrollo experimental, así como su discusión. Se ha dividido en cinco apartados, acorde al desarrollo experimental mostrado en el capítulo III y que corresponden a:

- 4.1 Caracterización de los óxidos de partida o precursores.
- 4.2. Caracterización de mezclas de NiO-8YSZ.
- 4.3. Preparación de las suspensiones.
- 4.4. Estudios y fabricación de moldes.
- 4.5 Obtención de minitubos mediante vaciado de suspensiones.

Se describen a continuación los resultados obtenidos en cada uno de los apartados.

4.1. Caracterización de los óxidos de partida o precursores

Como primera etapa del desarrollo experimental y debido a que su conocimiento permitirá discutir los resultados que se han obtenido a lo largo de la tesis se realizó una caracterización sobre la estructura cristalina de los precursores, para conocer las fases presentes así como una caracterización física para conocer la morfología, tamaño y distribución de las partículas de los polvos de partida, estos resultados se muestran en los siguientes apartados.

4.1.1. Determinación de la estructura cristalina

Para identificar la estructura cristalina de los elementos de partida se procedió a obtener los diagramas de difracción (DRX) de los polvos adquiridos con los patrones de difracción de las bases de datos existentes.

En la figura 4.1 se tiene la identificación e indexación del óxido de níquel y de la circonia estabilizada con itria al 8 % en peso, el inciso A) corresponde al patrón de difracción del óxido de níquel el cual corresponde a una estructura cristalina cubica (JCPDS # 4-835, Fm3m, BCC) con reflexiones en (101), (012), (110), (113) y (202) ubicados a 37.24°,

43.28°, 62.85°, 75.40° y 79.37° de 2θ , respectivamente. Mientras que para el inciso B) se puede apreciar de igual forma, que su estructura cristalina corresponde a una fase cúbica (PDF # 00-030-1468, Fm3m, BCC), con planos en (111), (200), (220), (311), (222), (400), (331) y (420) ubicados a 30.08°, 34.86°, 50.13°, 59.59°, 62.54°, 73.66°, 81.58° y 84.19° de 2θ , respectivamente.

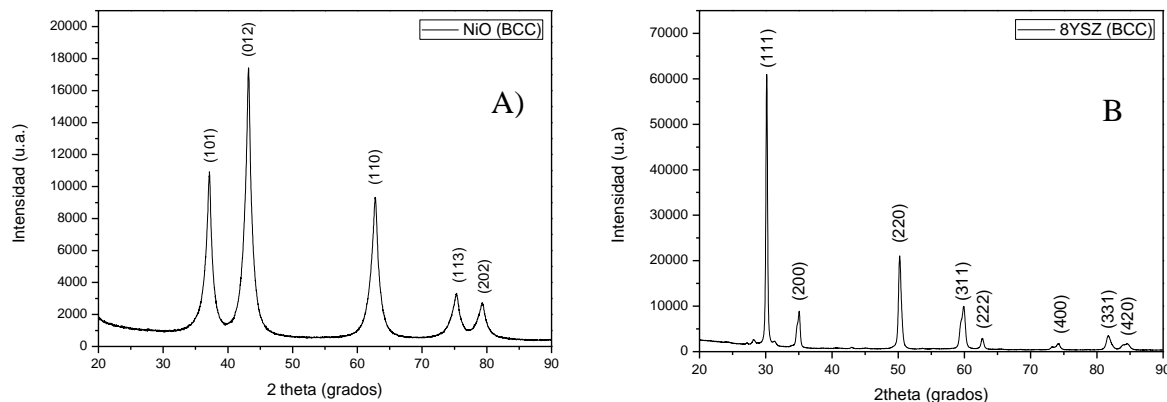


Figura 4.1. Difractogramas de los óxidos precursores: A) óxido de níquel (NiO) y B) circonia estabilizada con itria al % en peso (8YSZ).

De esta forma quedan caracterizados cristalográficamente los óxidos precursores, obteniendo una fase cúbica centrada en cuerpo (BCC) para el óxido de níquel y para la circonia estabilizada con itria al 8 % en peso.

4.1.2. Caracterización Morfológica

Con la finalidad de analizar cualitativamente los óxidos precursores, en la figura 4.2 se exhiben las micrografías tomadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), en donde es posible observar la morfología y el tamaño de los óxidos precursores.

En el inciso a) de la figura 4.2 se muestra la micrografía de las partículas de polvo del óxido de níquel, en ella se puede apreciar una morfología de tipo esponjosa con un tamaño entre 1 μm hasta 30 μm aproximadamente, los cuales forman pequeñas aglomeraciones, derivado de la técnica de obtención, la cual es típica de la atomización con tamaños medios de 15 μm . En el inciso b) se muestra la micrografía de la circonia estabilizada con itria al 8 % en peso, en donde es posible distinguir una morfología igual a

la del óxido de níquel, que es de tipo esponja que presenta la formación de aglomerados con tamaños de entre 30 y 100 μm , asimismo se observan partículas individuales de 1 μm aproximadamente. Adicionalmente se puede apreciar un alto nivel de porosidad, lo que indica que poseen una gran área superficial que puede facilitar el proceso de mezclado.

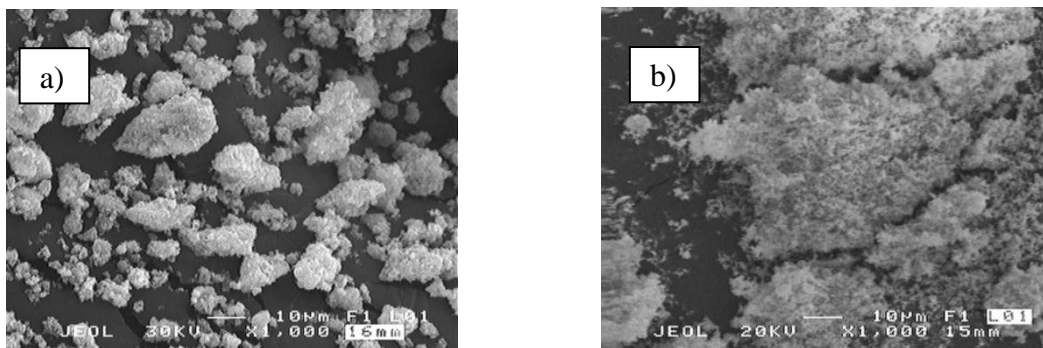


Figura 4.2. Micrografía obtenidas por MEB de los óxidos precursores. A) NiO y b) 8YSZ.

Para corroborar y complementar lo anteriormente expuesto, se realizó un análisis de distribución de tamaño de partícula en difracción de luz láser. Los resultados de esta caracterización son mostrados en la figura 4.3, en este gráfico se presentan los porcentajes de volumen acumulado, de los dos óxidos precursores, en función del tamaño medio de partícula. Se puede observar una distribución uniforme con un tamaño medio de partícula de 11.03 μm para las partículas del óxido de níquel, en tanto que para la circonia estabilizada con itria al 8 % en peso presenta un tamaño medio de 70.93 μm con distribución uniforme.

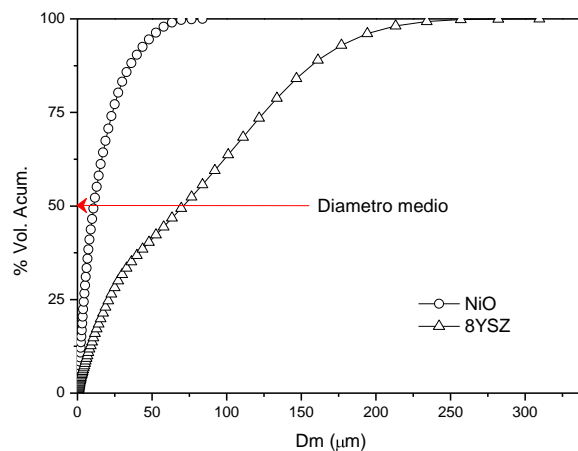


Figura 4.3. Distribución de tamaño de partícula y tamaños medio de partícula de los óxidos precursores.

La finalidad de conocer el tamaño de partícula de los óxidos precursores es porque al tener tamaños de partículas distintos no existe una distribución homogénea durante el proceso de mezclado y en algunos puntos existirá mayor cantidad de NiO o de 8YSZ.

4.2. Caracterización de mezclas de NiO-8YSZ

Continuando con la primera etapa del desarrollo experimental, se realizó una caracterización sobre la estructura cristalina para conocer las fases presentes, una caracterización física y química para conocer la forma, tamaño y distribución de las mezclas de los óxidos de partida, estos resultados se muestran en los siguientes apartados.

4.2.1. Caracterización cristalográfica

Continuando con los resultados de acuerdo al desarrollo experimental se obtienen la caracterización de las mezclas de los óxidos precursores, las mezclas se llevaron a cabo en el molino de alta energía (SPEX), en diferentes composiciones, manteniendo el tiempo de pre-molienda del NiO y el tiempo de mezclado la 8YSZ. En la figura 4.4 se muestra la caracterización por difracción de rayos X para cada una de las composiciones.

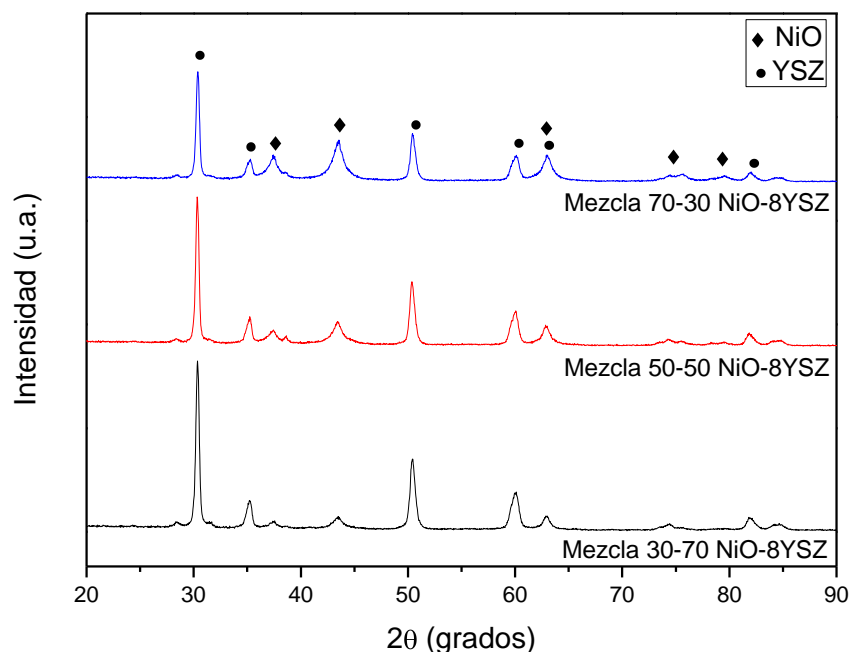


Figura 4.4. Difractogramas de rayos X de las mezclas de los óxidos de NiO-8YSZ en tres proporciones (30, 50 y 70 % en peso de NiO).

En la figura 4.4 se pueden observar los difractogramas de las tres mezclas realizadas, en la cual se observa que los picos correspondientes a la 8YSZ son más intensos en la composición que tiene 30 % en peso de NiO, mientras que para los picos del NiO ocurre lo contrario.

4.2.2. Caracterización morfológica

La figura 4.5 muestra las micrografías de las mezclas de los óxidos precursores tomadas con el microscopio electrónico de barrido.

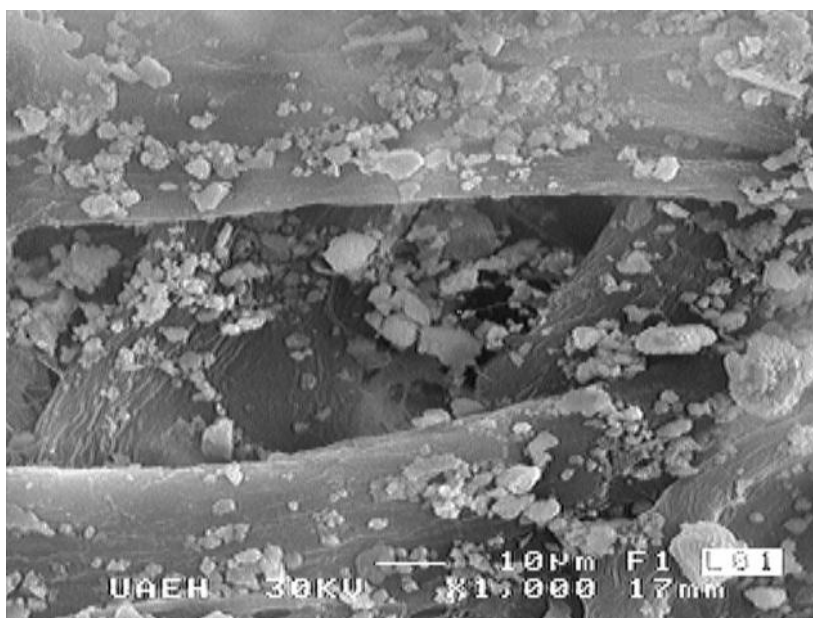


Figura 4.5. Micrografía obtenida del microscopio electrónico de barrido de la mezcla de NiO-8YSZ en una proporción de 50-50 respectivamente.

En la figura anterior se muestra las partículas de la mezcla de NiO-8YSZ que se llevó a cabo en el molino de alta energía, donde se puede observar que hay una distribución homogénea, también se puede observar que el tamaño de partícula ya anteriormente analizado varía de unos cuantos micrómetros hasta los 20 µm.

En la figura 4.6 se muestra el análisis de tamaño de partícula para cada una de las mezclas mostradas anteriormente.

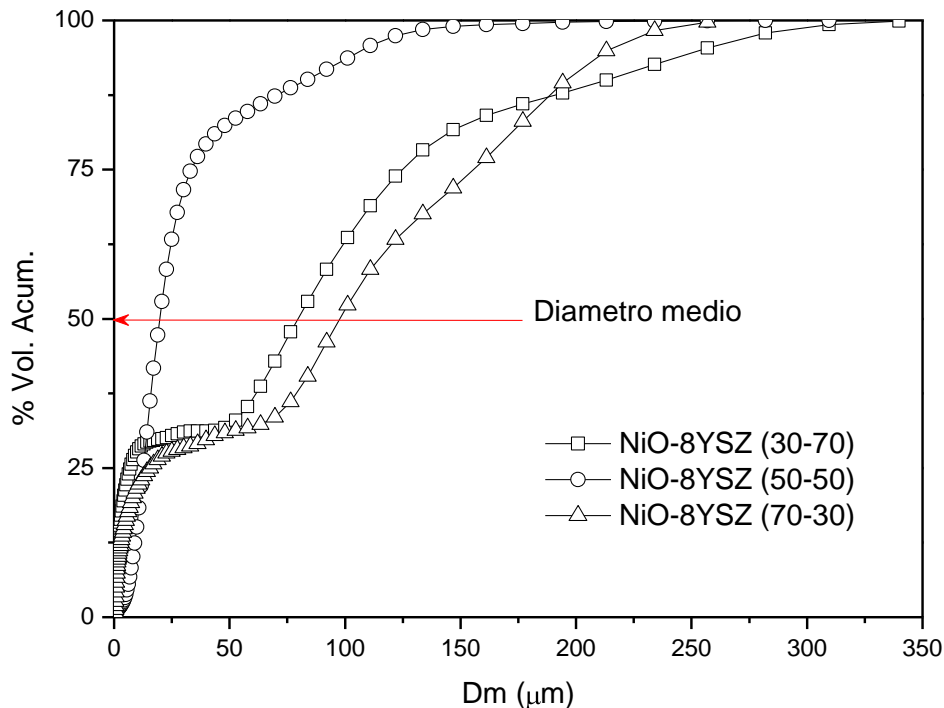


Figura 4.6. Tamaño de partícula de las mezclas de los óxidos precursores.

Como se puede observar en la figura 4.6 las tres mezclas muestran diferentes tamaños de partículas, para el caso de la mezcla 70 % en peso de NiO, se observa un tamaño de partícula bimodal, con tamaños máximo de partícula de 44 µm, mientras que para las composiciones 30 y 50 % en peso de NiO, se obtienen tamaños multimodales, de hasta 140 µm, esto se puede deber a aglomeraciones de las partículas las cuales no se rompieron durante el mezclado.

4.3. Preparación de las suspensiones

A continuación se presentan los resultados del análisis realizados a las suspensiones preparadas, análisis visual con respecto al pH y estudio de potencial Z para cada una de las suspensiones.

4.3.1. Análisis de visual del pH

En las figuras 4.8, 4.9 y 4.10 se muestran los resultados del estudio visual realizado a las suspensiones obtenidas.

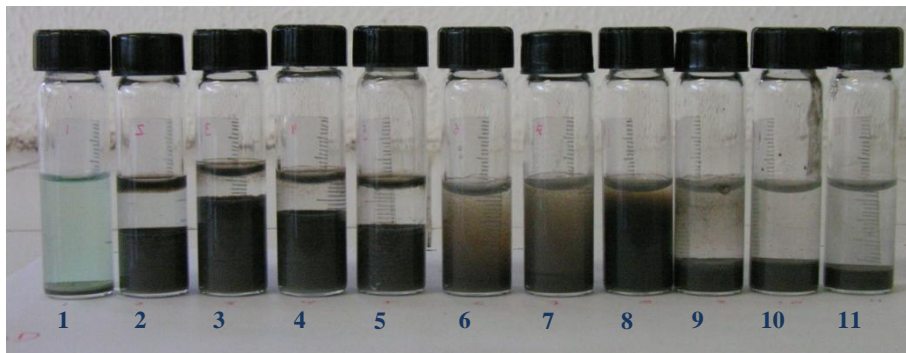


Figura 4.7. Suspensiones de NiO-8YSZ/AD a pH's 1-11.

En la figura 4.7 se muestra la suspensión de NiO-8YSZ/AD, para observar el efecto eléctrico de la suspensión sobre la superficie de las partículas. En esta figura se observa que la suspensión es estable a valores de pH de 2, 3, 4 y 5, es decir, que la sedimentación es más lenta que en la suspensión de pH 1. Se puede decir que la suspensión a valores de pH de 6, 7 y 8 son estables pero como se puede observar una parte está suspendida y otra está asentada, en los demás valores de pH se observa una sedimentación de la mezcla de NiO-8YSZ. La sedimentación parcial, tal vez sea debida al comportamiento diferente de los óxidos NiO e 8YSZ en los pH de 6, 7 y 8, a diferencia de las suspensiones a pH de 2, 3, 4 y 5, donde se observa que todas las partículas se sedimentan a la vez.

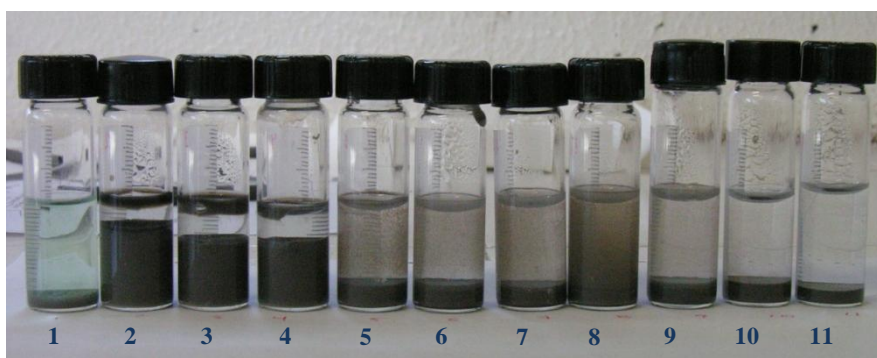


Figura 4.8. Suspensiones de NiO-8YSZ/PEG a pH's 1-11.

En la figura 4.8 se observa el comportamiento de la suspensión de NiO-8YSZ/PEG, para observar el efecto de la viscosidad del medio en la estabilidad de la suspensión (interacciones estéricas). En esta figura se observa que la suspensión es más estable a pH de 2, 3 y 4, también se observa que a pH de 5, 6, 7 y 8 presentan partículas en suspensión pero a la vez hay una gran cantidad de asentamientos, se podría decir que estas suspensiones no son estables.



Figura 4.9.Suspensiones de NiO-8YSZ/PEI a pH's 1-12.

En la figura 4.9, se observa la suspensión de NiO-8YSZ/PEI, donde se esperan ver las interacciones de tipo electroestéricas, modificando las cargas (pH), pero también las propiedades tribológicas del medio. En esta figura se observa que las suspensiones presentan estabilidad a pH de 9, 10 y 11, también podemos observar que a pH de 5 podría ser estable, pero presenta una parte en suspensión y otra se asienta. Los demás valores de pH presentan asentamientos por lo cual no se mantienen en suspensión.

En todos los casos, a pH de 1, se observa un color verde en el sobrenadante de las suspensiones preparadas, lo que puede indicar la disociación del níquel en el medio ácido. Pero en el caso de las suspensiones con polietilenimina, también se puede observar que las suspensiones a partir de pH 4 presentan un color morado, esto puede deberse a la oxidación del níquel hasta Ni^{3+} , el ataque químico empieza a presentarse después de una hora.

4.3.2 Potencial Z

Se realizaron estudios de potencial Z para poder determinar a qué pH las suspensiones son estables esto es, de acuerdo a sus cargas, cuando el potencial Z sea diferente de cero.

Mediante esta caracterización se obtiene el efecto eléctrico del medio en la estabilidad de la suspensión.

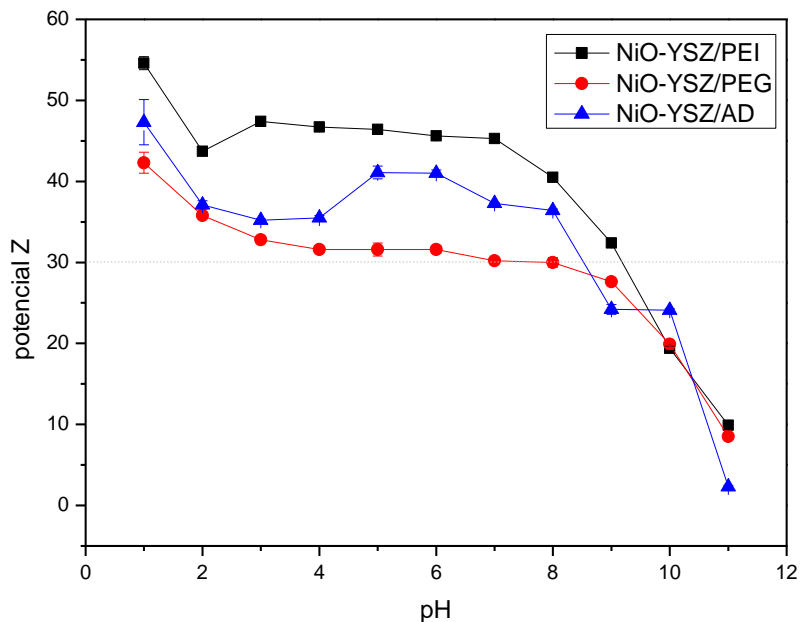


Figura 4.10. Estudio de potencial Z para mezclas de NiO-8YSZ en una proporción de 70-30 respectivamente en tres soluciones (PEG, PEI y AD).

En la figura 4.10 se observa el comportamiento de la mezcla de NiO-8YSZ en tres soluciones AD+PEG, AD+PEI y AD, las primeras dos soluciones se hicieron en una proporción de 1:100. De acuerdo a los reportes encontrados, por encima de 30 mV o por debajo -30 mV las suspensiones son estables, por lo tanto se puede decir que a pH de 1 hasta 8 las cargas son positivas y existe una repulsión entre ellas. Lo que hace que las partículas de NiO-8YSZ se mantengan en suspensión en las tres soluciones, esto si se considera solamente la interacción de cargas.

Las suspensiones de NiO-8YSZ/PEI y NiO-8YSZ/PEG presentan una estabilidad a valores pH de 3 a 7, esto se debe a que la afectación de la suspensión es de tipo electroestérica, sin embargo, en el caso de la suspensión de NiO-8YSZ/AD se puede observar que existen diferentes variaciones de las cargas por lo tanto, existen diferentes pH a los cuales la suspensión puede mantenerse estable.

Los estudios realizados hasta el momento muestran que existen dos tipos de interacciones entre las partículas y el medio para que se puedan obtener suspensiones estables. En el estudio visual se puede observar que las suspensiones de NiO-8YSZ/AD y NiO-8YSZ/AD+PEG tienen el mismo comportamiento y se observa que las suspensiones son estables a pH de 2, 3 y 4. Por otra parte se observa que después de pH 4 hasta 8 se siguen presentando partículas en suspensión pero con asentamientos de partículas. A diferencia de la suspensión de NiO-8YSZ/AD+PEI que presenta una estabilidad a pH de 8, 9, 10 y 11, pero también presenta partículas suspendidas con asentamientos a pH de 4 a 7. Comparándolo con el estudio de potencial Z se puede ver que para el caso de las suspensiones de AD y PEG esto es verdad pero para el caso de la suspensión con PEI es falso, esto se puede deber a que existen tres factores importantes que se deben tomar en cuenta para poder interpretar estos resultados. El primero se puede deber al factor estérico donde existe un impedimento en la sedimentación de partículas, causado por la influencia de un grupo funcional de una molécula en el medio, el segundo factor es el electrostático que se refiere a las interacciones de tipo eléctricas de la superficie de las partículas y por último al efecto electroestérico que se refiere a la mezcla de los dos tipos de interacción anteriores. En el caso de la suspensión de PEI existe un efecto electroestérico, y en el caso de las suspensiones de AD y PEG se ven afectadas por los factores electrostáticos y estéricos.

4.4. Estudios y fabricación de moldes

En este apartado se presentan los resultados de los estudios realizados a las probetas para poder formar los moldes donde se llevará a cabo el vaciado de suspensión de NiO-8YSZ.

4.4.1. Composición de los moldes

Para realizar este estudio, se utilizó yeso, cemento blanco y cemento gris en diferentes composiciones de yeso:cemento y relaciones de agua:mezcla de los polvos.

Tabla VI. Relaciones y composiciones de las probetas.

Probeta	Relación en masa Agua:mezcla de polvos	Relación en masa Yeso:Cemento
Yeso		
YA4	40:60	100:0
YA5	50:50	100:0
Cemento Blanco		
YB7A4	40:60	70:30
YB7A5	50:50	70:30
YB5A4	40:60	50:50
YB5A5	50:50	50:50
Cemento Gris		
YG7A4	40:60	70:30
YG7A5	50:50	70:30
YG5A4	40:60	50:50
YG5A5	50:50	50:50

La tabla VI muestra las relaciones con las que se trabajó para realizar las probetas, esto se hizo con la finalidad de reducir o aumentar la absorción de los moldes para llevar a cabo el vaciado de suspensión, las probetas para realizar estos estudios fueron fabricadas en cajas de madera con dimensiones internas de 2 x 2 x 3 cm. Para preparar cada una de las probetas utilizaron 30 gramos de polvo-agua, se pesó el polvo, se vació en un recipiente plástico y se agregó el agua dejándolo hidratar por 1 minuto, posteriormente se mezcló por un minuto y se vació en los moldes de madera, los cuales fueron cerrados con una pequeña prensa y las paredes fueron cubiertas con aceite para evitar que durante el desmolde se rompieran o se quedaran pegadas al molde. Después de este proceso las piezas se dejaron secar por 48 horas a temperatura ambiente. A continuación se realizaron los análisis para determinar sus propiedades de cada probeta.



Figura 4.11. Probetas fabricadas.

4.4.2. Absorción de los moldes

En la figura 4.12 se muestran los resultados obtenidos de la capacidad de absorción de agua de cada una de las probetas preparadas según la tabla VII. En la figura 4.12 se presentan los resultados de absorción de agua de las probetas preparadas únicamente con yeso, pero con una relación en masa de polvo:agua de 50:50 (YA5) y 60:40 (YA4).

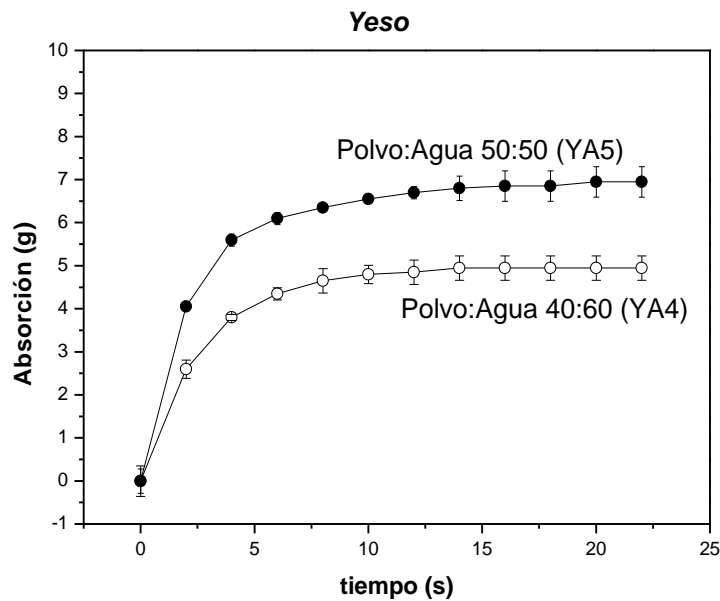


Figura 4.12. Absorción de probetas de yeso.

En la figura 4.13 se presenta la absorción de agua de las probetas preparadas con mezclas de yeso:cemento blanco en una relación en peso de 70:30 con una relación de polvo:aguade 60:40 (YG7A4) y de 50:50 (YG7A5) y la probeta preparada con una relación yeso:cemento blanco 50:50 y con una relación polvo:agua de 60:40 (YB5A4).

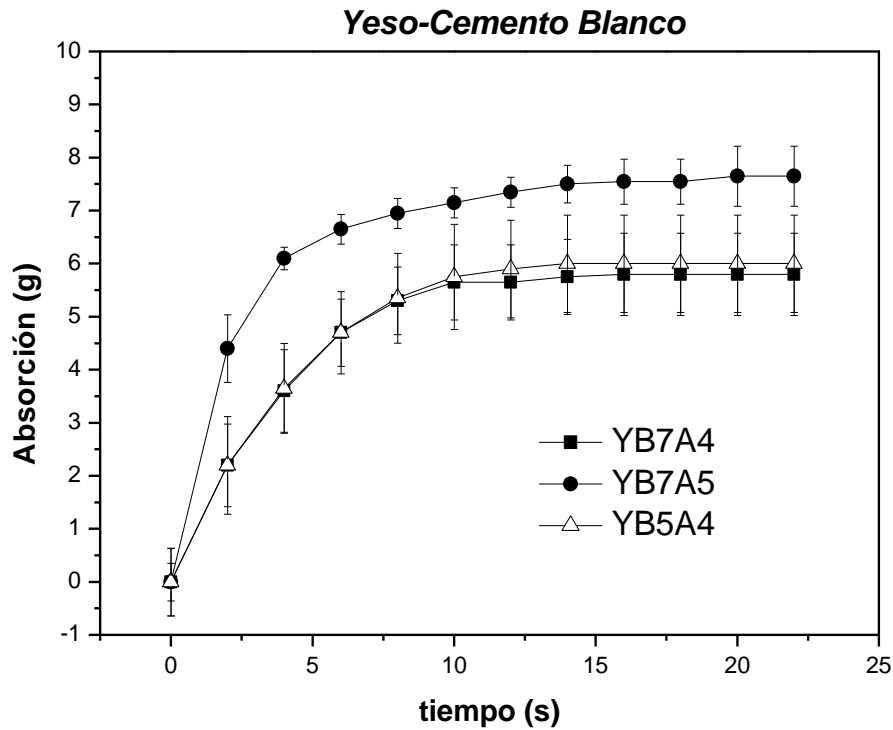


Figura 4.13. Absorción de las probetas de yeso:cemento blanco.

En la figura 4.14 se presenta la absorción de agua de las probetas preparadas con mezclas de yeso:cemento gris en una relación en peso de 70:30 con una relación de polvo:agua de 60:40 (YB7A4) y de 50:50 (YB7A5) y la probeta preparada con una relación yeso:cemento gris 50:50 y con una relación polvo:agua de 60:40 (YG5A4).

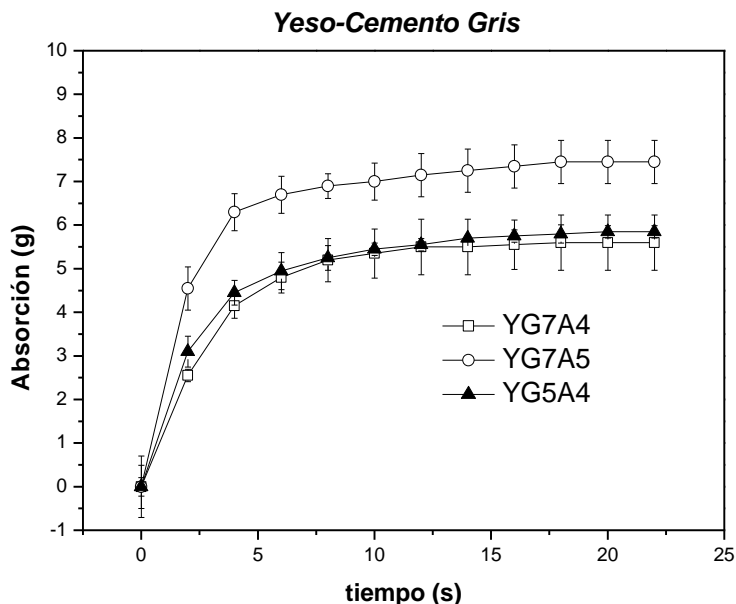


Figura 4.14. Absorción de las probetas de yeso-cemento gris.

De estas figuras se observa que aquellas probetas preparadas con una relación de polvo:agua de 50:50 fueron las que presentaron mayor absorción en todos los casos (círculos llenos en figuras 4.12, 4.13 y 4.14). Sin embargo, se observó que para una composición de yeso:cemento (tanto blanco como gris) 50:50 con una relación de polvo:agua de 50:50 (YB5A5 y YG5A5), las probetas requirieron mucho tiempo de secado, además presentan una estructura débil y su conformado no fue suficiente como para resistir el desmolde, razón por la que no se realizaron las pruebas de absorción.

Finalmente, en la figura 4.15 se presenta la comparación de las probetas que presentaron mejor absorción en los sistemas de yeso y yeso con cemento blanco o gris, donde se observa que las probetas que están compuestas únicamente por yeso presentan una absorción menor mientras que las de yeso-cemento gris presentan una mayor absorción.

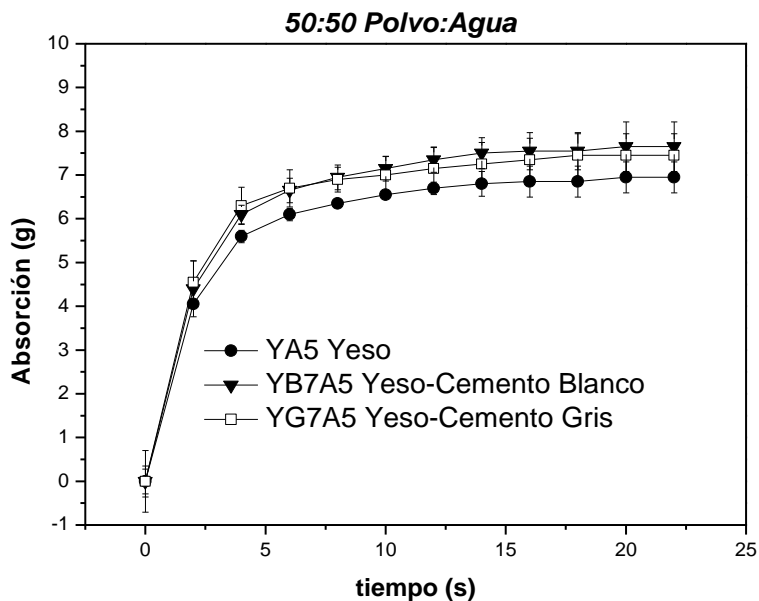


Figura 4.15. Comparación de las probetas de yeso, yeso:cemento (blanco y gris).

Es importante destacar también la rapidez con la que comienzan a absorber agua cada una de las probetas, ya que esta primera etapa de absorción es crucial para la textura de los cerámicos finales a obtener. Lo anterior debido a que si la absorción en la primera etapa es muy rápida, en la superficie del cerámico final habrá una mezcla de tamaños de partícula pequeño y grande, ya que no hay tiempo de un acomodado. Por otro lado, si la absorción en la primera etapa es lenta, las partículas menos cargadas en la suspensión, las más grandes, son las que podrían depositarse en una primera etapa, para formar parte de la superficie del cerámico final. En la figura 4 se puede observar como las probetas YB7A4 e YB5A4 son las que absorben más lento el agua antes de los 4 segundos y continúan absorbiendo. Por otro lado, la probeta YA4 absorbe más en la primera etapa, pero luego absorbe mucho menos.

4.4.3. Tiempo de fraguado (inicial y final) y su densidad

Los resultados de tiempo de fraguado inicial y final de cada una de las composiciones se presentan en la tabla VII. Además, en esta tabla se presenta la densidad de las probetas preparadas.

Tabla VII. Tiempo de fraguado y densidades.

MUESTRA	TIEMPO INICIAL (min)	PRENETRACION INICIAL (mm)	TIEMPO FINAL (min)	PENETRACION FINAL (mm)	DENSIDAD (g/cm ³)
YA4	7:30	3	19:00	39.5	1.0751
YA5	10:00	5	38:00	39.5	0.8397
YB7A4	4:30	7	9:00	39.5	1.2211
YB7A5	6:00	5	22:00	39.5	0.9160
YB5A4	3:30	9	15:00	39.5	1.1948
YB5A5	6:30	6	--	--	--
YG7A4	8:00	7	16:30	39.5	1.2222
YG7A5	10:30	3	35:30	39.5	0.9015
YG5A4	6:30	5	14:00	39.5	1.2496
YG5A5	11:00	7	--	--	--

Los moldes que fraguan más rápido presentan una menor densidad, por lo cual absorben más agua a comparación de los otros que al requerir más tiempo de fraguado hacen que se aglomeren mejor las partículas. En la misma, también se puede observar la densidad de cada una de las probetas de yeso y yeso con cemento. Nuevamente, para una relación de yeso:cemento (tanto blanco como gris) 50:50 con una relación de polvo:agua de 50:50 (YB5A5 y YG5A5) las probetas requirieron mucho tiempo de secado, presentaron una estructura débil y su conformado no fue suficiente como para resistir el desmolde. También se puede observar que las piezas preparadas con una proporción de polvo:agua 60:40 (YA4, YB7A4, YB5A4, YG7A4 e YG5A4) presentan una mayor densidad en comparación con las preparadas con una proporción de polvo:agua 50:50 (YA5, YB7A5 e YG7A5).

La menor densidad de las piezas finales fue obtenida con una mezcla de yeso con cemento gris en una proporción de 70:30 y con una relación de polvo:agua de 60:40. Esta probeta mostró una de las más bajas absorciones de agua, solamente mayor a la probeta preparada únicamente con yeso relación de polvo:agua de 60:40. Y la mayor densidad fue obtenida también con una mezcla de yeso:cemento gris en una proporción 50:50 y una relación polvo:agua de 60:40, con una absorción similar a la que mostró menor densidad en la pieza final.

3.4.4. Caracterización de las probetas.

Finalmente en la figura 4.16 se muestra la morfología obtenida con el microscopio electrónico de barrido de las probetas obtenidas de acuerdo a la tabla VIII.

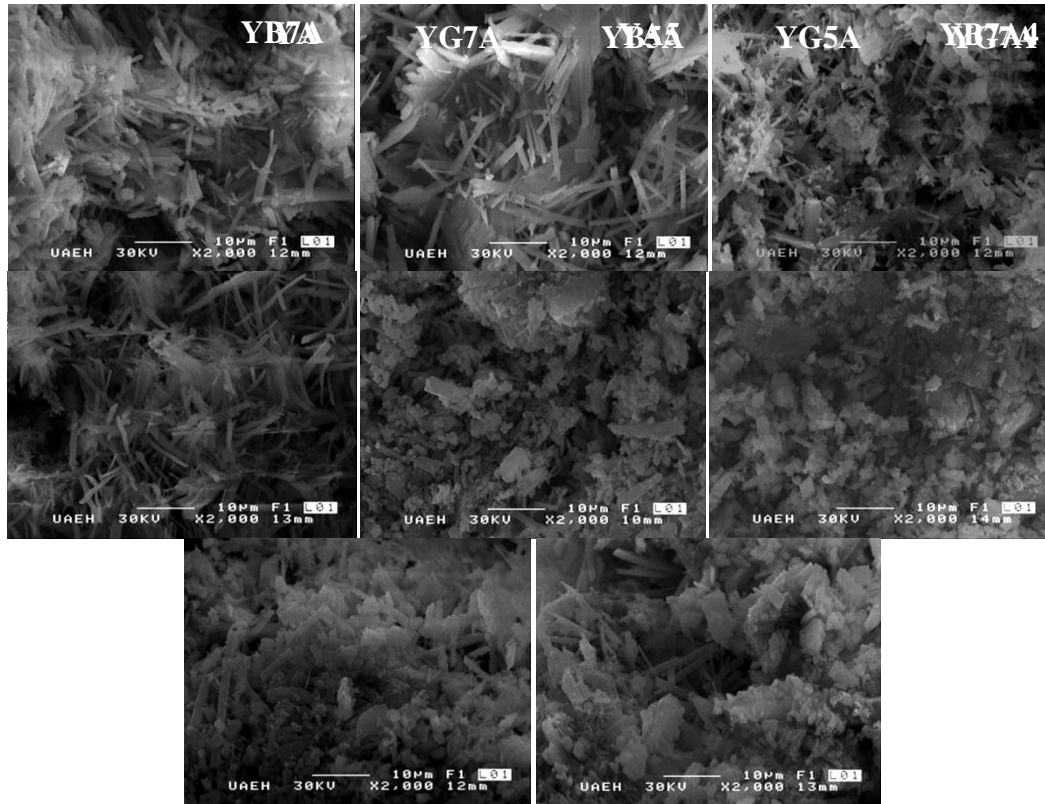


Figura 4.16. Morfología de las piezas fabricadas de acuerdo a la tabla VII.

De acuerdo a la figura 4.16 se puede observar que las probetas preparadas sólo con yeso YA4 e YA5 presentan una morfología tipo aguja mientras las demás figuras presentan dos tipos de morfología, una es tipo aguja y otra en forma de aglomerados. Las agujas representan al yeso mientras que los aglomerados a los dos tipos de cementos (gris y blanco).

4.5. Vaciado de suspensión

4.5.1. Efecto del tiempo de mezclado

El tiempo óptimo después de las pruebas realizadas fue el de 6 horas, ya que la suspensión presenta mayor homogeneidad con lo cual se logra un mejor vaciado, obteniendo mini-

tubos completos. Se observó que a 1 y 3 horas las suspensiones presentaban asentamientos de las partículas de NiO-8YSZ.

4.5.2 Efecto del tiempo en el vaciado

Se observó que el mejor tiempo es a los 10 minutos, en el cual se presenta un espesor adecuado (figura 4.17A), mientras que el vaciado a 5 minutos se obtienen mini-tubos con espesores muy delgados y hacen que se rompan durante el desmolde (figura 4.17B).

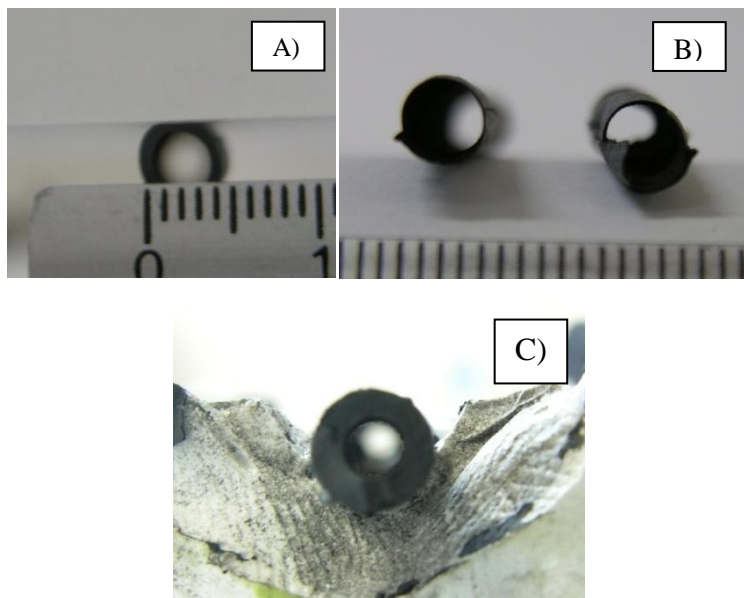


Figura 4.17. Mini-tubos a diferentes tiempos de vaciado: A) 10 minutos, con el espesor adecuado; B) 5 minutos, mini-tubos delgados y quebradizos y C) 15 minutos, mini-tubos gruesos.

A tiempos de 15 minutos el espesor es muy grueso, disminuyendo la eficiencia como ánodo en las celdas de combustible (figura 4.17C).

4.5.3 Efecto del tiempo de secado

Se obtuvo que a los 20 minutos los mini-tubos presentan una resistencia en verde apropiada, mientras que a los 10 y 30 minutos presentan deformación en la consolidación (figura 4.18).

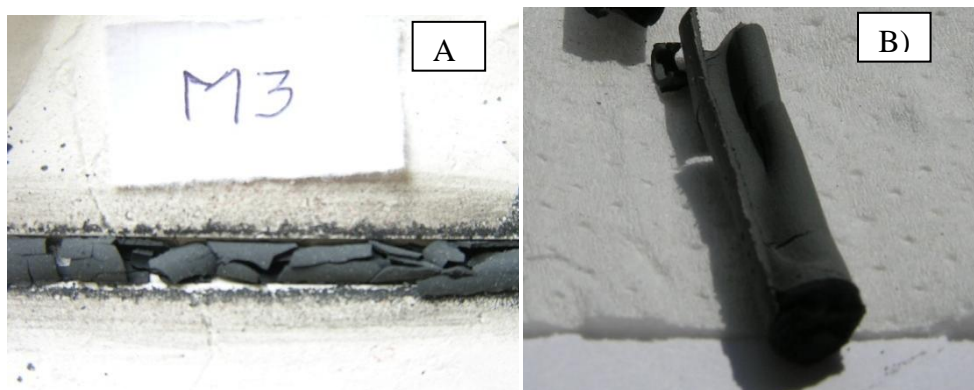


Figura 4.18. Mini-tubo A) deshidratado a 30 minutos; B) deformación por falta de consolidación a 10 minutos.

Una vez determinadas las condiciones óptimas en el proceso de obtención de mini-tubos de NiO-8YSZ, se definió el método a seguir para su fabricación, asegurando que con estas condiciones el método es reproducible.

Tabla VIII. Fórmula para la obtención de los mini-tubos de NiO-8YSZ.

<i>Condiciones experimentales</i>	
Cantidad de mezcla (NiO-8YSZ)	10 g.
Cantidad de solución (AD-PEG)	40 mL.
Dispersante	0,4 % en peso de sólidos.
Tiempo de mezclado	6 h.
Tiempo de vaciado	10 min.
Tiempo de secado	20 min.
Molde de yeso	60 de yeso-40 de agua desionizada.

Finalmente, el proceso de obtención de mini-tubos de NiO-8YSZ es reproducible, esto se debe a las condiciones que se determinaron y que se muestran en forma resumida en la tabla VIII. Estas condiciones tienen el mismo comportamiento para las tres composiciones de NiO-8YSZ (30-70, 50-50 y 70-30).

4.5.4. Caracterización de los mini-tubos

En el patrón de la figura 4.19 muestra el difractograma de los mini-tubos de NiO-8YSZ obtenidos en verde, los cuales fueron caracterizados por difracción de rayos X para ver si no hubo cambio en su composición durante el proceso de vaciado de suspensión.

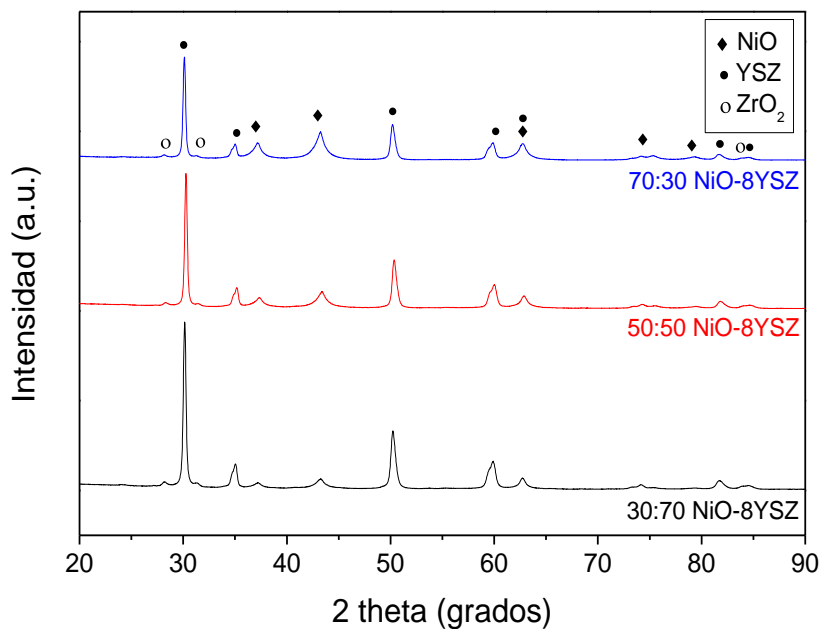


Figura 4.19. Difractograma de mezclas NiO-8YSZ en verde, para diferentes proporciones.

En la figura anterior se pueden observar las reflexiones correspondientes a cada una de las fases presentes de los materiales de partida (NiO y 8YSZ), pudiéndose apreciar la variación de las intensidades de los picos en función de la composición química de cada una de las mezclas realizadas.

Con el MEB se observó un buen acabado superficial (figura 4.20 (A)), la presencia de porosidad y con tamaño de partícula desde 1 μm hasta 20 μm (figura 4.20 (B)) y con el EDS se corroboró la presencia del óxido de níquel, así como la circonia estabilizada con itria presente en el mini-tubo (figura 4.20 (C)) y también se observó la distribución de NiO y 8YSZ en el mini-tubo (figura 4.20 (D)).

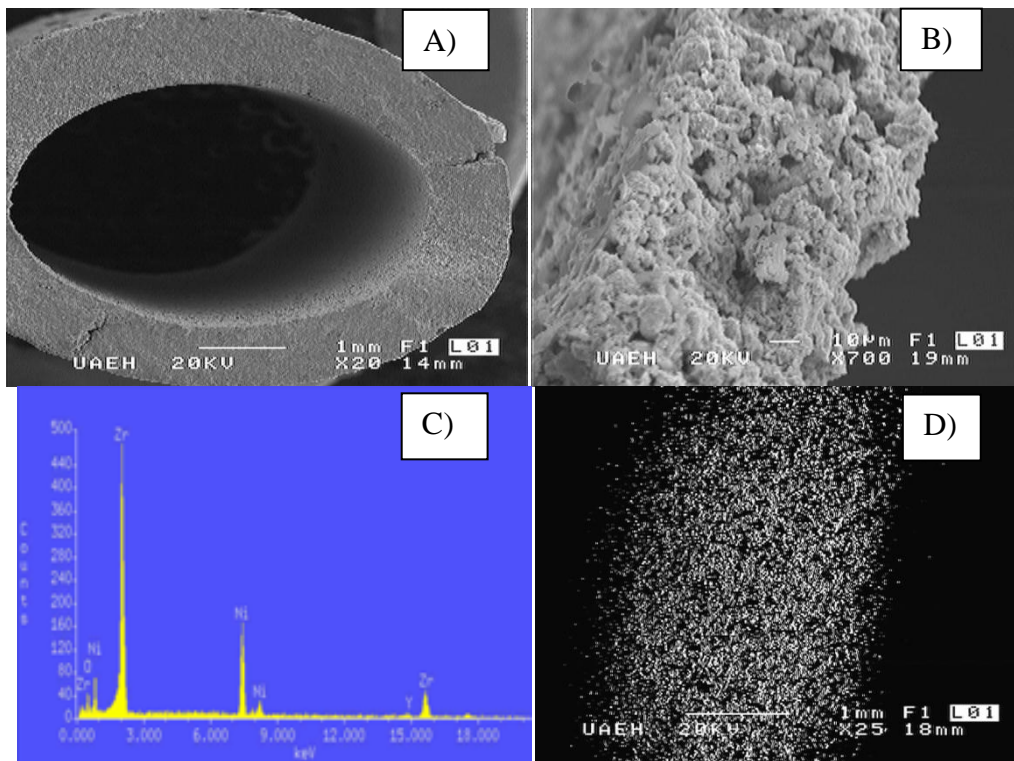


Figura 4.20. Micrografías obtenidas por MEB de la superficie del mini-tubo, así como su composición y distribución obtenida mediante EDS.

Los experimentos que se llevaron a cabo en este trabajo dieron como resultado la obtención de las condiciones adecuadas para poder reproducir con éxito la fabricación de los mini-tubos de NiO-8YSZ por el método de vaciado de suspensión.

Se obtuvo que el mejor tiempo de mezclado para obtener suspensión estable y en la cual se va a tener las partículas en suspensión es de 6 horas en la parrilla de agitación y 1 hora en el ultrasonido.

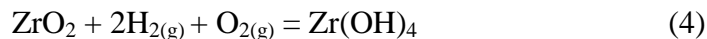
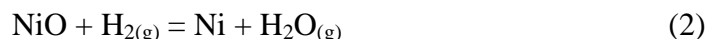
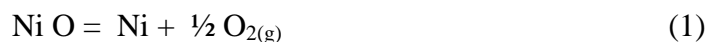
Para el caso del tiempo de vaciado se obtuvo que el mejor tiempo es de 10 minutos, este tiempo permite que el mini-tubos tenga una buena consolidación y resistencia, con espesor de 1 milímetro aproximadamente.

Para el caso del tiempo de secado se obtuvo un tiempo de 20 minutos, en el cual el mini-tubo presenta buena resistencia en verde y al desmoldarlo no se rompe ni se deforma.

Con la caracterización se corrobora que durante el proceso de vaciado de suspensión no sufre ningún cambio de fases y se puede observar como varían los picos de las fases presentes, esto de acuerdo a cada composición.

4.6. Reducción de NiO a Ni metálico.

Para determinar la temperatura a la cual se debe efectuar la reducción del óxido de níquel para obtener níquel metálico, se utilizó el software de simulación HSC Chemistry 6[®], con el cual se realizó la simulación de las reacciones químicas. Con este software se llevaron a cabo los cálculos de la factibilidad de las posibles reacciones que se pueden llevar a cabo durante el proceso de reducción de las pastillas de NiO-8YSZ. Esto se observa en el diagrama mostrado en la figura 4.21. Dado que pueden existir reacciones secundarias asociadas con la presencia de hidrógeno y con la energía suministrada al sistema, se realizó un estudio termodinámico de las posibles reacciones, que se muestran a continuación:



Para determinar la factibilidad de estas reacciones, se realizó el cálculo del cambio de la energía libre de Gibbs asociado con las temperaturas de 0 a 1200°C. Este cálculo se muestra en la figura 4.21. En esta figura se puede observar que la reacción (1) tiene un ΔG positiva en todas las temperaturas, por lo que la reacción en ese sentido no es factible.

Sin embargo, al realizar el cálculo para la reacción de reducción del óxido de níquel en presencia de hidrógeno (2), se observa que en todas las temperaturas el ΔG es negativo, por lo que, termodinámicamente es factible que la reducción pueda efectuarse en cualquier rango de temperatura, aunque deben considerarse también factores cinéticos.

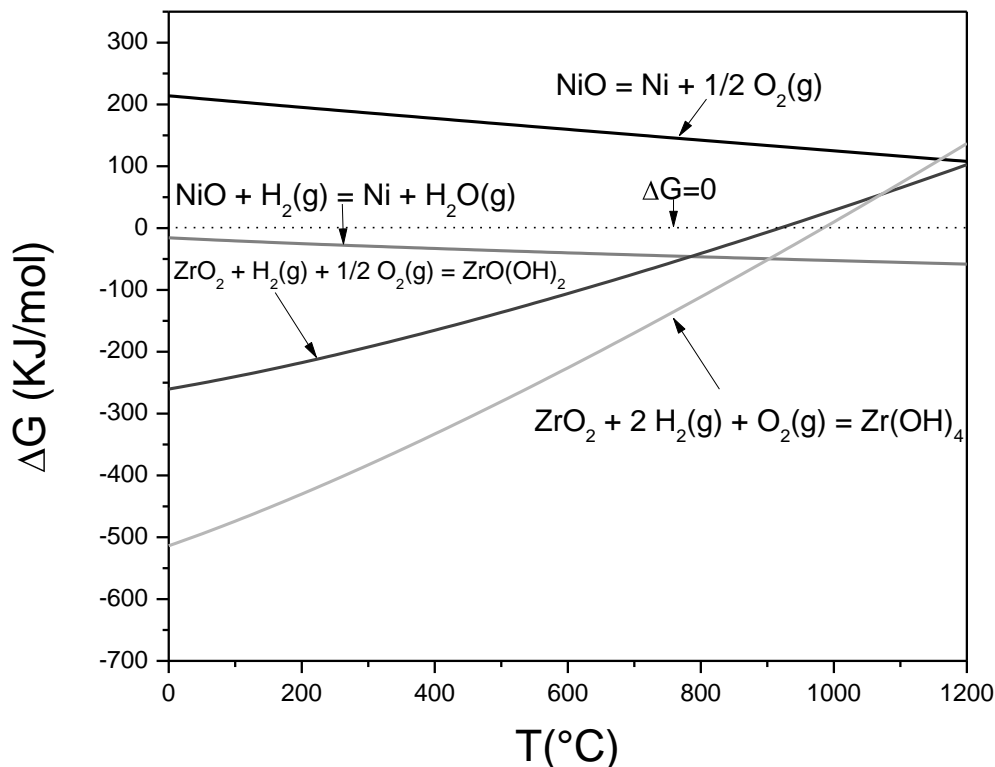


Figura 4.21. Determinación de la energía libre de Gibbs de las probables reacciones principales y secundarias en un rango de temperaturas de 0 a 1000°C.

Otras reacciones que podrían repercutir negativamente en la reducción que se busca, son las de la circonia con el hidrógeno de acuerdo con las reacciones (3) ó (4), para la formación de hidróxidos de zirconio, para lo que se requeriría cierta presión de oxígeno. Una vez más, se determinó la espontaneidad de dichas reacciones en diferentes temperaturas y el resultado de los cálculos también se muestra en la figura 4.21. Aquí podemos observar que la ΔG es negativa hasta antes de 900°C y 1000°C para las reacciones (3) y (4) respectivamente, por lo que podrían darse estas reacciones en el rango de temperaturas de trabajo, si se tiene una relación molar de por lo menos 2:2:1 de $ZrO_2:H_2:O_2$.

De acuerdo con lo anterior, las condiciones apropiadas de tratamiento para la reducción del óxido de níquel en presencia de hidrógeno serán a temperaturas mayores a 1000°C, por ejemplo 1100°C para reducir de un modo selectivo al $NiO \rightarrow Ni^0$. Además, se debe usar una atmósfera de hidrógeno, con una presión parcial de oxígeno mínima. De esta forma podrá obtenerse el cermet Ni-YSZ.

En la figura 4.22 se pueden observar los patrones de difracción de los compactos en verde, las reflexiones correspondientes a cada una de las fases presentes de los materiales de partida, NiO y 8YSZ, pudiéndose apreciar como varía la intensidad relativa de los picos en función del cambio de las proporciones de cada uno de los materiales. Lo anterior ayuda a confirmar la presencia de los polvos de partida en los compactos. Paralelamente, en la figura 4.23, se muestran los compactos sinterizados (reducidos), es posible distinguir que los picos correspondientes al NiO se han desvanecido y han aparecido nuevas reflexiones, correspondientes a la presencia de Ni metálico. Además, ninguno de los difractogramas presenta picos que correspondan a los hidróxidos de zirconio, lo cual confirma que el proceso de reducción se llevó a cabo.

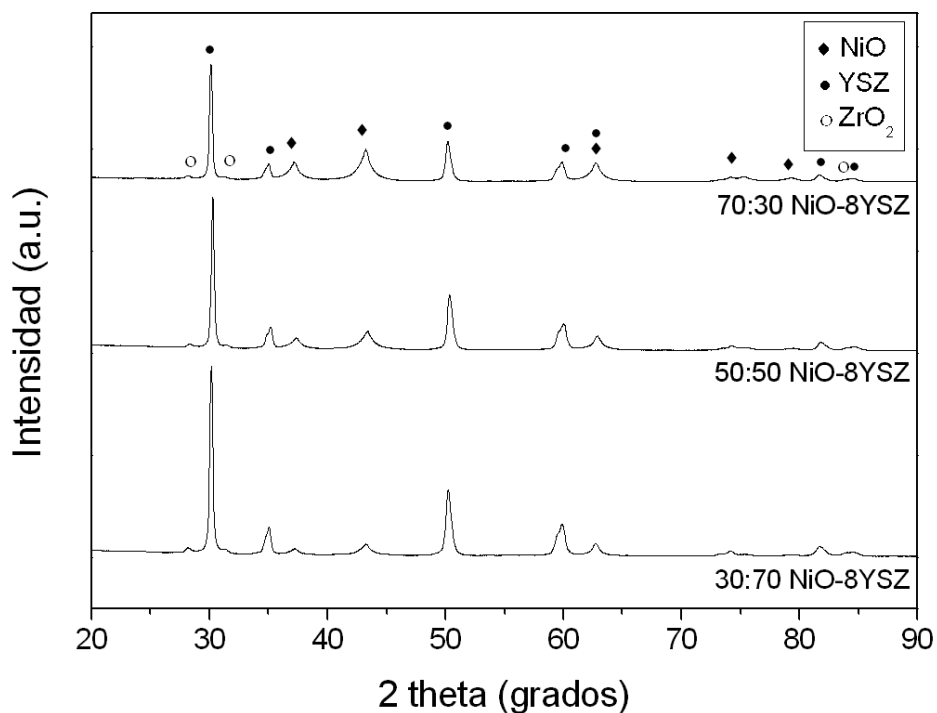


Figura 4.22. Difractograma de rayos X de mezclas NiO-8YSZ en verde, para diferentes proporciones.

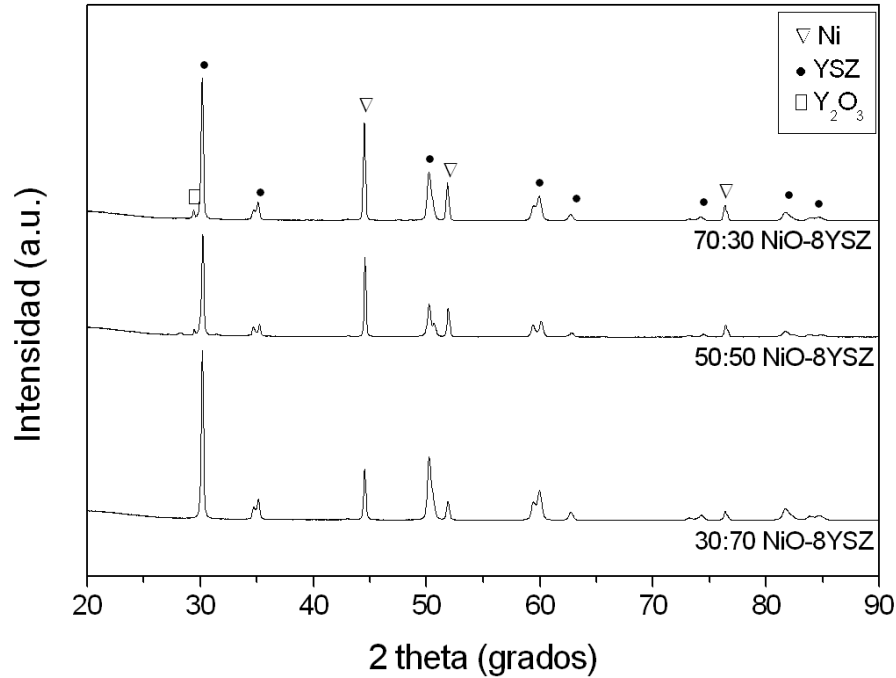


Figura 4.23. Difractograma de rayos X de mezclas NiO-8YSZ reducidas con hidrógeno, para diferentes proporciones.

La figura 4.24 muestra una comparación de los difractogramas obtenidos para compactos 50:50 en verde (parte inferior) y los reducidos (parte superior), los cuales confirman que el níquel se reduce sin afectar la fase cristalina de la circonia estabilizada (8YSZ). Para esta composición la reducción del NiO es total, dado que no se aprecian los picos correspondientes a esta fase en el compacto sinterizado. En la figura 4.25 se presenta el efecto de la presión de compactación sobre la reducción de los óxidos, a través de los patrones de difracción de compactos en verde a 400 y 800 MPa, posteriormente sinterizados (reducidos) a una temperatura de 1100 °C, durante un tiempo de 2 horas y con atmósfera de H₂, con un caudal de 50 mL normales-min⁻¹ y una rampa de calentamiento y enfriamiento de 10 °C-min⁻¹. Los difractogramas se analizaron para concluir que, en las condiciones de presión seleccionadas, de 400 hasta 1000 MPa, no se produce efecto negativo de la densificación sobre la capacidad de reducción del H₂ sobre NiO. Por lo tanto, al incrementar la presión (densidad de los compactos) no se hace más difícil el paso del gas reductor entre la pieza compactada, por lo tanto no disminuye la cantidad de NiO reducido.

Lo anterior se evidencia al observar las mismas reflexiones en los difractogramas, independientemente de la presión de compactación seleccionada.

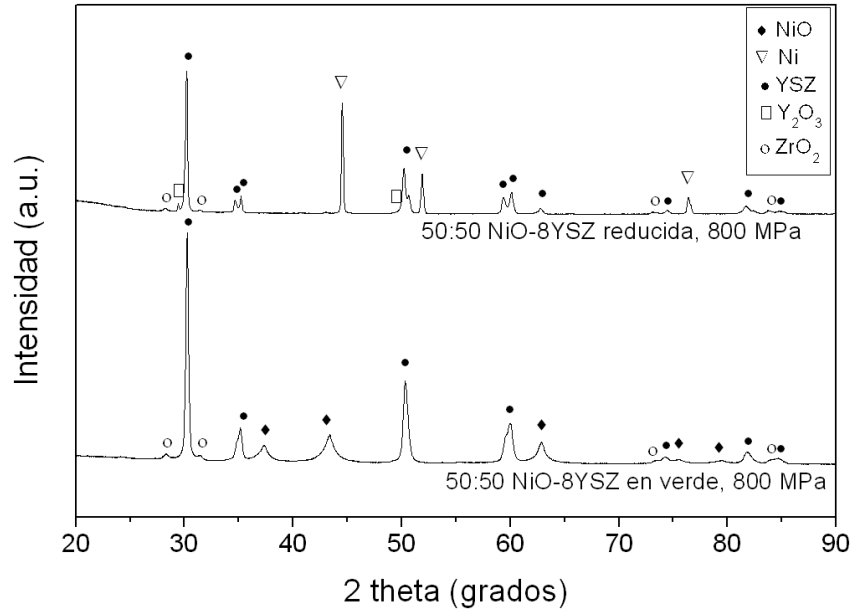


Figura 4.24. Difractograma de mezclas NiO-8YSZ en proporciones 50:50 prensados a 800 MPa en verde y reducidos con hidrógeno.

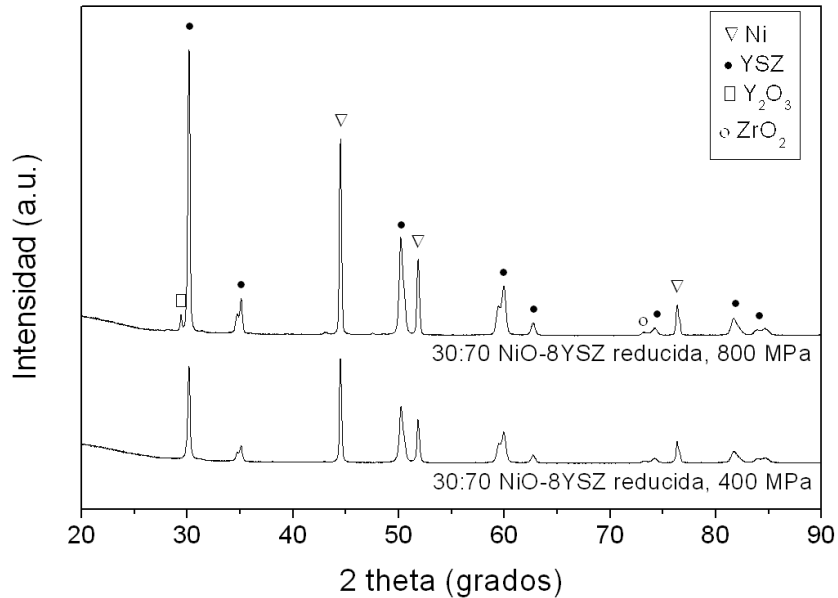


Figura 4.25. Difractograma de rayos X de mezclas NiO-8YSZ en proporciones 30:70 prensados a 400 y 800 MPa.

El aspecto superficial se muestra en la figura 4.26 una micrografía de compactos de NiO-8YSZ en proporciones 30:70, 50:50 y 70:30 prensados a 800 MPa y posteriormente reducidos donde se comprobó mediante EDS la presencia de partículas reducidas de níquel metálico, las cuales se observa que se encuentran homogéneamente distribuidas por toda la matriz cerámica de YSZ.

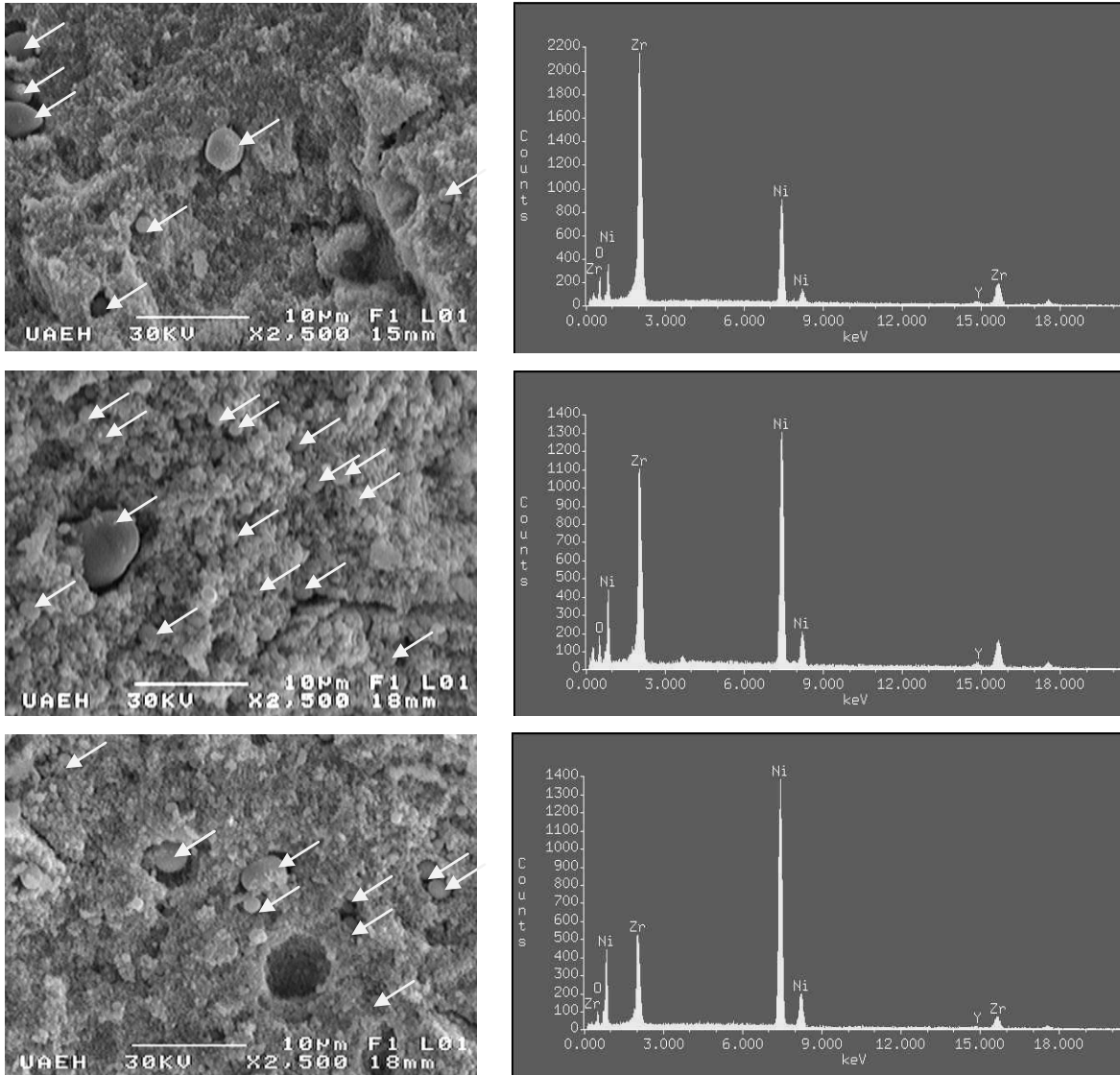


Figura 4.26. Micrografías obtenidas por MEB de las piezas reducidas de NiO-8YSZ y prensadas a 800 MPa, en proporciones a) 30:70, b) 50:50 y c) 70:30. Las flechas muestran la presencia de partículas de Ni reducidas (EDS).

En esta etapa se obtuvieron las condiciones teóricas y experimentales para la obtención de cermets de Ni-8YSZ a partir de mezclas cerámicas de NiO-8YSZ en proporciones 30:70, 50:50 y 70:30. Las condiciones de reducción seleccionadas fueron: una temperatura de 1100 °C durante un tiempo de 2 horas y en atmósfera de H₂ con una pureza de 99.99%, esto permitió obtener cermets que pueden ser útiles como ánodos en celdas de combustible, independientemente de la composición de la mezcla de cerámicos y de la presión de compactación empleada para su conformado.

CONCLUSIONES

La estructura cristalina de los polvos de partida, NiO y 8YSZ, es estructura cúbica (BCC) de acuerdo con los patrones de difracción JCPDS # 4-835, Fm3m y PDF # 00-030-1468, Fm3m para el NiO y 8YSZ, respectivamente, esto como resultado de los análisis de difracción de rayos X realizados a ambos polvos

La caracterización morfológica obtenida mediante MEB, para ambos polvos precursores, NiO y 8YSZ, mostró un sólo tipo de morfología de partículas esponjosas, constituidas por aglomerados de tamaño inferior a 30 μm para el NiO y de 100 μm para el 8YSZ. Los aglomerados están formados por partículas individuales con tamaños inferiores a 1 μm . La caracterización mediante difracción de luz láser, reveló que los polvos tienen una distribución uniforme de tamaños, con un tamaño medio de partícula de 11.03 μm para el NiO y de 70.93 μm , para el 8YSZ.

Mediante molienda mecánica fue posible obtener mezclas de NiO:8YSZ en proporciones 70:30, 50:50 y 30:70, las cuales mostraron una distribución de tamaños de partícula homogénea, la mezcla resultante contiene dos fases cúbicas, propias de los polvos de partida presenta una estructura cristalina propia de una mezcla de y un tamaño medio de partícula de 50 μm .

Se obtuvieron suspensiones con las mezclas de polvos precursores (proporciones 70:30, 50:50 y 30:70) en agua, con y sin la adición de agente dispersante (PEG: polietilenglycol, AD: agua desionizada y PEI: polietilenimina).

Un estudio cualitativo (visual) y cuantitativo (potencial zeta) de las suspensiones mostró el mismo comportamiento para mezclas de NiO-8YSZ/AD y NiO-8YSZ/AD+PEG en la tres proporciones, logrando una suspensión efectiva, la cual se encuentra a un potencial Z mayor de ± 30 y a pH de 2 a 4, por encima de este valor, comienzan a sedimentar algunas

partículas. La suspensión de NiO-8YSZ/AD+PEI presenta una estabilidad a valores de $\text{pH} > 8$, a valores inferior empieza la sedimentación.

Se fabricaron moldes de yeso con diferentes formulaciones de polvos: yeso (Y):cemento blanco (CB):cemento gris (CG). Se usaron dos relaciones, en peso, polvos:aguadesionizada para la elaboración del molde: 50:50 y 60:40, esta última resulto la más adecuada para el proceso de fabricación de los mini-tubos de NiO-8YSZ, adicionalmente son los moldes de Y-AD con una relación de 60-40 los que más rápido se obtienen, ya que el tiempo de fraguado es menor en comparación de las muestras de Y-CB y Y-CG.

Las condiciones más adecuadas para la reducción de la mezcla NiO-8YSZ y poder obtener el cermet Ni-8YSZ, se resumen en un tratamiento térmico de reducción-sinterización durante dos horas en un horno eléctrico de mufla tubular a una temperatura de 1200°C , para poder llevar a cabo la reducción del óxido de níquel a níquel metálico se empleó una atmósfera de gas hidrógeno. Cabe destacar que durante el proceso de reducción no se detectó algún cambio de fase en la estructura cristalina de la circonia estabilizada con itria.

Se obtuvieron mini-tubos de Ni-8YSZ de 10 cm de largo, 5 mm de diámetro externo y un espesor de 1 mm por el método de vaciado de suspensiones, siendo las condiciones óptimas de procesamiento: mezclado durante 4 horas del polvo y la solución de agua desionizada y polietilenglycol al 4 % en peso, 10 minutos de vaciado de la suspensión con un caudal de vaciado de $5 \text{ cm}^3/\text{min}$ en el molde, 20 minutos de secado donde el molde adsorbe 70 % del agua contenida en la suspensión y dejando al mini-tubo con la plasticidad y resistencia en verde suficientes para ser desmoldado sin romperse.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. E. Arahuetes, A. Bautista, F. Velasco y M.E. Sotomayor, Fabricación de soportes anódicos metálicos para SOFC por vía pulvimetalúrgica, *Revista de metalurgia*, 44, 5, 2008, 406-417.
2. G. Gil, J.Tartaj, C. Moure, Cermets Ni-GDC para su uso como ánodos en IT-SOFC basadas en electrolitos GDC, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 47, 4, 2008, 196-200.
3. Yuan Zou, Wei Zhou, JakaSunarso, Fengli Liang, Zongping Shao, Electrophoretic deposition of YSZ thin-film electrolyte for SOFCs utilizing electrostatic-steric stabilized suspensions obtained via high energy ball milling, *International journal of hydrogen energy* 36, 2011, 9195-9204.
4. Chien-Hsiung Lee, Maw-Chwain Lee, Chang-Sing Hwang, Ruey-Yi Lee, and Li-Fu Lin, SOFC Development at INER, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 4, 4, 2007, 339-349.
5. HanduoWanga, Jiang Liu, Effect of anode structure on performance of cone-shaped solid oxide fuel cells fabricated by phase inversion, *International journal of hydrogen energy*, 37, 2012, 4339-4345.
6. San Ping Jiang, SiewHwa Chan, A review of anode materials development in solid oxide fuel cells, *Journal of materials science*, 39, 2004, 4405-4439.
7. Daehee Lee, Sung-Jin Ahna, Joosun Kim, Jooho Moon, Influence of water vapor on performance of co-planar single chamber solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 195, 2010, 6504-6509.
8. Ryan M.C. Clemmer, Stephen F. Corbin, The influence of pore and Ni morphology on the electrical conductivity of porous Ni/YSZ composite anodes for use in solid oxide fuel cell applications, *Solid State Ionics*, 180, 2009, 721-730.
9. Thomaz Augusto GuisardRestivo., Sonia Regina Homem de Mello-Castanho, Nickel-Circonia cermet processing by mechanical alloying for solid oxide fuel cell anodes, *Journal of Power Sources*, 185, 2008, 1262-1266.
10. Nielson F.P. Ribeiro, Mariana M.V.M. Souza, Octávio R. MacedoNeto, Sônia M.R. Vasconcelos, Martin Schmal, Investigating the microstructure and catalytic properties of Ni/YSZ cermets as anodes for SOFC applications, *Applied Catalysis A: General*, 353, 2009, 305-309.
11. TaherehTalebi, Mohammad Hassan Sarrafi, Mohsen Haji, BabakRaissi, Amir Maghsoudipour, Investigation on microstructures of NiO-YSZ composite and Ni-YSZ cermet for SOFCs, *International journal of hydrogen energy*, 35, 2010, 9440-9447.
12. N. E. Kiratzis, P. Connor, J. T. S. Irvine, Preparation and characterization of copper based cermet anodes for use in solid oxide fuel cells at intermediate temperatures, *J. Electroceram.* 24, 2010, 270-287.
13. R. Campana, A. Larrea, R.I. Merino, I. Villarreal, V.M. Orera, SOFC mini-tubulares basadas en YSZ, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 47, 4, 2008, 189-195.

14. F. Acuña, V. Muñoz, Una alternativa amigable con el medio ambiente para la generación de potencia y su impacto en el desarrollo sostenible de Colombia en el siglo XXI, *Ingeniería y desarrollo*, 10, 2001, 94-104.
15. Y. Mizutani, Current state of R&D on micro tubular solid oxide fuel cells in japan, *Springer Science + business media B. V.* 2008 407-418
16. Changcheng Chen, Mingfei Liu, Lei Yang, Meilin Liu, Anode-supported micro-tubular SOFCs fabricated by a phase-inversion and dip-coating process, *International journal of hydrogen energy*, 36,2011, 5604-5610.
17. T. Priyatham, RanjitBauri, Synthesis and characterization of nanocrystalline Ni-YSZ cermet anode for SOFC, *Materials Characterization*, 61, 2010. 54-58.
18. M. Morales¹, S. Piñol, F. Espiell, Pilas de combustible de una sola cámara soportadas sobre el ánodo y basadas en electrolitos de ceria dopada con gadolinia, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 47, 6, 2008, 319-326.
19. M. Gaudon, N. H. Menzler. YSZ electrolyte of anode-supported SOFCs prepared from sub micron YSZ powders, *Journal Of Materials Science*, 40, 2005, 3735-3743.
20. SUN Yi-hua, XIONG Wei-hao, LI Chen-hui, Fabrication of ultrahigh density ZnO-Al₂O₃ ceramic composites by slip casting, *Trans. Nonferrous Met. Soc. China* 20, 2010, 624-631.
21. Norbert H. Menzler, Frank Tietz, Sven Uhlenbruck, Hans Peter Buchkremer, DetlevStöver, Materials and manufacturing technologies for solid oxide fuel cells, *J Mater Sci*, 45, 2010,3109-3135.
22. AlirezaTorabi, Thomas H. Etsell, ParthaSarkar, Dip coating fabrication process for micro-tubular SOFCs, *Solid State Ionics*, 192, 2011, 372-375.
23. Lan Zhang, Hong Quan He, Wen RuiKwek, Jan Ma, Ee Ho Tang, and San Ping Jiang, Fabrication and Characterization of Anode-Supported Tubular Solid-Oxide Fuel Cells by Slip Casting and Dip Coating Techniques, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 2, 2009, 302-310.
24. MarjanMarinsek, KlementinaZupan, JadranMacek, Preparation of Ni-YSZ composite materials for solid oxide fuel cell anodes by the gel-precipitation method, *Journal of Power Sources*, 86, 2000, 383-389.
25. Stephen F. Corbinw and Ryan M. C. Clemmer, Development and Characterization of Porous Composites for Solid Oxide Fuel Cell Anode Conduction Layers Using Ceramic-Filled Highly Porous Ni Foam, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 2, 2009, 331-337.
26. G. Matula, T. Jardiel, R. Jimenez, B. Levenfeld, A. Várez, Microstructure, mechanical and electrical properties of Ni-YSZ anode supported solid oxide fuel cells, *Archives of Materials Science and Engineering*, 32, 1, 2008, 21-25.
27. Chao Jin, Jiang Liu., Lianhe Li, YaohuiBai, Electrochemical properties analysis of tubular NiO-YSZ anode-supported SOFCs fabricated by the phase-inversion method, *Journal of Membrane Science*, 341, 2009, 233-237.
28. Ringued, J.R. Frade and J.A. Labrincha, Combustion Synthesis of Circonia-based Cermet Powders, *Ionics* 2, 2000, 273-278.
29. Ludger Blum, Wilhelm A. Meulenber, Heinz Nabielek, and Robert Steinberger-Wilckens, Worldwide SOFC Technology Overview and Benchmark, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 2, 6, 2005, 482-492.

30. Toshio Suzuki, Yoshihiro Funahashi, Toshiaki Yamaguchi, Yoshinobu Fujishiro, Masanobu Awano, Development of cube-type SOFC stacks using anode-supported tubular cells, *Journal of Power Sources*, 175, 2008, 68-74.
31. C. Müller, B. Pei, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Properties of Ni/YSZ cermets depending on their microstructure, *HTMC IUPAC*, 2000, 1-4.
32. Bahman Amini Horri, Prabhakar Ranganathan, Cordelia Selomulya, Huanting Wanga, A new empirical viscosity model for ceramic suspensions, *Chemical Engineering Science*, 66, 2011, 2798–2806.
33. Ulises Cano Castillo, Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica, *Boletín IIE*, 1999, 208-215.
34. Bahman Amini Horri, Dehua Dong, Cordelia Selomulya, Huanting Wang. Rheological behaviour of NiO/YSZ slurries for drying-free casting, B.A. Horri et al. / *Powder Technology xxx* (2011) 1-7.
35. Wang Sun, Naiqing Zhang, Yachun Mao, Kening Sun, Fabrication of anode-supported Sc₂O₃-stabilized-ZrO₂ electrolyte micro-tubular Solid Oxide Fuel Cell by phase-inversion and dip-coating, *Electrochemistry Communications*, 20, 2012, 117-120.
36. Anna Lashtabeg, John T.S. Irvine and Alan Feighery, Thermomechanical and Conductivity Studies of Doped Niobium Titanates as Possible Current Collector Material in the SOFC Anode, *Ionics* 9, 2003, 220-226.
37. S. Ramanathan, M.B. Kakade, Aqueous slurry processing of monolithic films for SOFC e YSZ, LSM and YSZeNiO systems, *International journal of hydrogen energy*, xxx, 2011, 1-7.
38. Thomaz Augusto Guisard Restivo Æ Sonia Regina Homem Mello-Castanho, Sintering studies on Ni–Cu–YSZ SOFC anode cermet processed by mechanical alloying, *J Therm Anal Calorim*, 97, 2009, 775-780.
39. F. Snijkers, A. de Wilde, S. Mullens, J. Luyten, Aqueous tape casting of yttria-stabilised zirconia using natural product binder, *Journal of the European Ceramic Society* 24, 2004, 1107-1110.
40. Kevin Kendall, Progress in Microtubular Solid Oxide Fuel Cells, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 7, 1, 2010, 1-9.
41. Nigel M. Sammes, Roberto Bove, and Yanhai Du, Assembling Single Cells to Create a Stack: The Case of a 100 W Microtubular Anode-Supported Solid Oxide Fuel Cell Stack, *Journal of Materials Engineering and Performance* 15, 4, 2006, 463-467.
42. Kongfa Chen, Zhe Lü, Na Ai, Xiqiang Huang, Yaohui Zhang, Xiaodong Ge, Xianshuang Xin, Xiangjun Chen, Wenhui Su, Fabrication and performance of anode-supported YSZ films by slurry spin coating, *Solid State Ionics* 177, 2007, 3455-3460.
43. Robert Mücke, Norbert H. Menzler, Hans Peter Buchkremer, and Detlev Stöver, Cofiring of Thin Zirconia Films During SOFC Manufacturing, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92 1, 2009, 95-102.
44. Irurzun I. M., Matteo C. L., CONFORMACIÓN DE POLIELECTROLITOS EN SOLUCIÓN, *Anales SAM* 1999, 254-260.
45. B. Ferrari Y R. Moreno, Conformado de materiales cerámicos por electroforesis en medios acuosos, *Bol. Soc. Esp. Cerám. V.*, 38, 5, 1998, 369-381.

46. G. Garcia, J. Caro, J. Santiso, J. Á. Pardo, A. Figueras, A. Abrutis, Crecimiento de películas delgadas de membranas de conducción iónica mediante La Técnica PIMOCVD, *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 43, 2, 2004, 448-451.
47. Toshiaki Yamaguchi, Sota Shimizu, Toshio Suzuki, Yoshinobu Fujishiro, and Masanobu Awano, Design and fabrication of a novel electrode-supported honeycomb SOFC, *J. Am. Ceram. Soc.*, 92, 1, 2009, 107-111.
48. Ranjit Bauri, Development of Ni-YSZ cermet anode for solid oxide fuel cells by electroless Ni coating, *J. Coat. Technol. Res.* 2009.
49. R. Z. Liu, S. R. Wang, Bo Huang, C. H. Zhao, J. L. Li, Z. R. Wang, Z. Y. Wen, T. L. Wen, Dip-coating and co-sintering technologies for fabricating tubular solid oxide fuel cells, *J Solid State Electrochem*, 13, 2009, 1905-1911.
50. Yong-Bum Kim, Sung-Jin Ahn, Jooho Moon, Joosun Kim, Hae-Weon Lee, Direct-write fabrication of integrated planar solid oxide fuel cells, *J Electroceram*, 17, 2006, 683-687.
51. P. García, B. Ferrari, R. Moreno, A.J. Sánchez-Herencia, M.T. Colomer, YSZ/Ni-YSZ semi-cells shaped by electrophoretic deposition, *Journal of the European Ceramic Society*, 27, 2007, 4241-4244.
52. Morales-Rodríguez, A. Bravo-León, A. Domínguez-Rodríguez y M. Jiménez-Melendo, Correlación entre la microestructura y el comportamiento plástico a alta temperatura de compuestos TZP-Ni (40% vol.), *Bol. Soc. Esp. Ceram. V.*, 44, 5, 2005, 335-341.
53. Carolina Tallon, Monika Limacher, George V. Franks, Effect of particle size on the shaping of ceramics by slip casting, *Journal of the European Ceramic Society*, 30, 2010, 2819-2826.
54. S. Presto, A. Barbucci, M. P. Carpanese, M. Viviani, R. Marazza, Electrochemical performance of Ni-based anodes for solid oxide fuel cells, *J Appl Electrochem*, 39, 2009, 2257-2264.
55. Davide Gardini, Marco Deluca, Marco Nagliati, Carmen Galassi, Flow properties of PLZTN aqueous suspensions for tape casting, *Ceramics International*, 36, 2010, 1687-1696.
56. Noritsugu Hashimoto, Seiji Nijima, Jun-ichi Inagaki, Fabrication of 80mm diameter-sized solid oxide fuel cells using a water-based NiO-YSZ slurry, *Journal of the European Ceramic Society*, 29, 2009, 3039-3043.
57. J. Peña, D. Pérez, J. C. Ruiz, D. Marrero, P. Núñez, B. Ballesteros, P. Gómez, J. Canales, II. Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC), *An. Quim.* 102, 4, 2006, 5-14.
58. Nielson F.P. Ribeiro, Mariana M.V.M. Souza, Octávio R. Macedo Neto, Sônia M.R. Vasconcelos, Martin Schmal, Investigating the microstructure and catalytic properties of Ni/YSZ cermets as anodes for SOFC applications, *Applied Catalysis A: General*, 353, 2009, 305-309.
59. DOU Jing, LI Heping, XU Liping, ZHANG Lei, and WANG Guangwei, Preparation of YSZ solid electrolyte by slip casting and its properties, *RARE METALS*, 28, 4, 2009, 372-377.
60. F. Wang, R. Guo, Q. Wei, Y. Zhou, H. Li, S. Li, Preparation and properties of Ni/YSZ anode by coating precipitation method, *Materials Letters*, 58, 2004, 3079-3083.
61. Teresa Jardiel, Maria Eugenia Sotomayor, Belén Levenfeld, and Alejandro Várez, Optimization of the Processing of 8-YSZ Powder by Powder Injection Molding for SOFC Electrolytes, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 5, 6, 2008, 574-581.

62. S. Ramanathan, K. P. Krishnakumar, P. K. De, S. Banerjee, Powder dispersion and aqueous tape casting of YSZ-NiO composite, *Journal of materials science*, 39, 2004, 3339-3344.
63. G. E. Lascalea, D. G. Lamas, M. D. Cabezas y N. E. Walsøe de Reca, Preparación y caracterización microestructural y eléctrica de cerámicos de ysz e y-tzp sintetizados por gelificación-combustión para celdas de combustible de óxido sólido, CONGRESO CONAMET/SAM 2004.
64. Yang-Chuang Chang, Maw-Chwain Lee, Wei-Xin Kao, and Tai-Nan Lin, Preparation of a Nanoscale/SOFC-Grade Yttria-Stabilized Zirconia Material: A Quasi-Optimization of the Hydrothermal Coprecipitation Process, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.*, 5, 6, 2008, 557-567.
65. R. Mayén, Celdas de combustible de óxido sólido... ¿Una de las soluciones al problema energético?, *Ide@s CONCYTEG*, 72, 2011, 647-661.
66. M. G. Chourashiya S. R. Bhardwaj L. D. Jadhav, Fabrication of 10%Gd-doped ceria (GDC)/NiO-GDC half cell for low or intermediate temperature solid oxide fuel cells using spray pyrolysis, *J Solid State Electrochem*, 14, 2010, 1869-1875.
67. R. Moreno, Tendencias en el conformado de suspensiones cerámicas, *Bol. Soc. Esp. Cerám. Vidrio*, 39, 5, 2000, 601-608.
68. Ricardo E. Juárez, Celdas cerámicas de combustible a base de óxidos sólidos; un tema caliente..., *Cerámica y Cristal* 139, 2007.
69. N. M. Sammes, Yanhai Du, The mechanical properties of tubular solid oxide fuel cells, *Journal Of Materials Science*, 38, 2003, 4811-4816.
70. M. Morales, J. J. Roa, M. Martínez, X. G. Capdevila, M. Segarra, S. Piñol, Propiedades mecánicas a escala nanométrica de YSZ y GDC usados como electrolitos en pilas de combustible de óxido sólido, *Anales de Mecánica de la Fractura* 26, 2, 2009, 543-548.
71. S. Ramanathan, K. P. Krishnakumar, P. K. De, S. Banerjee, Powder dispersion and aqueous tape casting of YSZ-NiO composite, *Journal of Materials Science*, 39, 2004, 3339-3344.
72. D. G. Lamas, G. E. Lascalea, M. D. Cabezas, R. O. Fuentes, I. O. Fábregas, M. E. Fernández, N. E. Walsøe, S. Larrondo, R. Tejeda, N. Amadeo, Ánodos basados en ZrO_2-CeO_2 para celdas de combustible de óxido sólido de una cámara, *Jornadas SAM/CONAMET/SIMPOSIO MATERIA* 2003, 1030-1033.
73. W. K. Yoshito, J. R. Matos, V. Ussu, D. R. R. Lazar, J. O. A. Paschoal, Reduction kinetics of NiO-YSZ composite for application in solid oxide fuel cell, *J Therm Anal Calorim*, 97, 2009, 303-308.
74. S. Biswas, T. Nithyanantham, N. T. Saraswathi, S. Bandopadhyay, Evaluation of elastic properties of reduced NiO-8YSZ anodesupported bi-layer SOFC structures at elevated temperatures in ambient air and reducing environments, *J Mater Sci.*, 44, 2009, 778-785.