



CENTRO POLITECNICO SUPERIOR DE
LA UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA



FABRICACION DE ANODOS PARA MEMBRANAS CERAMICAS SOPORTADAS EN ANODO, PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE OXIDO SOLIDO.

Proyecto Fin de Carrera
Ingeniería Industrial

Ciencia de los Materiales e Ingeniería de la Metalurgia

Curso Académico 2010-2011

Zaragoza, Mayo 2011

Autor: **Jesús Francisco Beltrán López**
Director: **Dr. D. Jonas Gurauskis**
Codirector: **Dr. D. Miguel Angel Laguna Bercero**
Ponente: **Dr. D. José Ignacio Peña Torre**

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



TOMO 1/2



FABRICACION DE ANODOS PARA MEMBRANAS CERAMICAS SOPORTADAS EN ANODO, PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE OXIDO SOLIDO.

RESUMEN

Este proyecto se inicia con una fase de documentación previa, tras la cual, partiendo de una receta basada en los trabajos previos de J. Gurauskis (1) (2) para la suspensión precursora de la cerámica que conforma el ánodo, se optimizan una serie de suspensiones estables de NiO y circonita estabilizada con 8% mol de itria (8YSZ) que permitan un buen procesado posterior por colaje en cinta o tape-casting. El proceso básico y los tiempos de molienda, sinterización y reducción, se toman directamente de la experiencia del director del proyecto, J. Gurauskis. El proceso básico se ajusta en base a los resultados que se van obteniendo durante el desarrollo del trabajo de laboratorio.

Se fabrican láminas de cerámica en verde con las composiciones seleccionadas, por el proceso de colaje en cinta o tape-casting, y se procede a la preparación de muestras. Algunas de estas muestras se sinterizan y, de éstas, algunas se reducen en atmósfera de hidrógeno para realizar posteriormente ensayos de resistencia mecánica a flexión y densitometría por el método Arquímedes.

Con los resultados obtenidos, se toman nuevas láminas en verde para realizar ensayos de laminado en frío con distintos grados de compresión, realizando estructuras tipo "sandwich", que después de ser sinterizadas y reducidas, y por último se preparan para realizar su caracterización microestructural mediante microscopía electrónica. De este modo, se verifica si la técnica de laminado en frío puede proporcionar estructuras con una buena unión entre las distintas capas utilizadas. Para finalizar, se procede a la fabricación de ánodos, que se caracterizarán mediante microscopía óptica y mediante la medida de su resistividad eléctrica.

Asimismo, se realizan una serie de pruebas para establecer pautas con vistas a la mejora del ánodo fabricado.

1 Tabla de contenido

MEMORIA.....	5
1. Introducción	6
2. Estudio preliminar	8
1.1 Importancia del estudio de los reactivos de partida y reología de suspensiones cerámicas	8
1.2 Aplicación de los materiales cerámicos a las pilas de combustible	8
1.3 Características de los ánodos basados en cermets de Ni-YSZ.....	10
1.4 Coeficiente de Expansión Térmica	12
1.5 Generalidades y Estabilidad Estructural.....	13
1.6 Conductividad.....	15
1.7 Sinterización	16
3. Fabricación de Anodos Cerámicos por Colaje en Cinta.....	16
3.1 Proceso básico de fabricación.....	16
3.2 Trabajo de laboratorio	18
3.2.1 Receta básica.....	18
3.2.2 Reactivos y aditivos utilizados.....	18
3.2.3 Ajuste del dispersante	19
3.2.4 Preparación de la suspensión.....	23
3.2.5 Colaje en cinta	24
3.2.6 Sinterización de las piezas cerámicas y tratamiento en atmósfera reductora	25
3.2.7 Resistencia mecánica	26
3.1.8 Medida de la porosidad.....	27
3.2.9 Laminado en frío	28
3.2.10 Caracterización del ánodo.....	29
3.2.11 Cinta para ánodo mejorado	31
4. Conclusiones.....	32
5. Bibliografía	35
5 Indices	37
5.1 Índice de Figuras.....	37
5.2 Índice de Fotos	37
5.3 Índice de Gráficas	38
5.4 Índice de Tablas.....	38

ANEXOS	40
A. Interés de las pilas de combustible	41
A.1. Aplicación de las Pilas de combustible	42
A.2. Pilas de óxido sólido	44
B. Anodo de una pila de combustible de óxido sólido (SOFC)	46
B.1. Características generales.....	46
B.2. Microestructura y fabricación	47
B.3. Electroquímica básica de un ánodo de SOFC	48
C. Técnicas Experimentales	51
C.1. Estabilidad de las suspensiones y potencial ζ	51
C.2. Reología de las suspensiones	52
C.3. Determinación de la densidad por el método Arquímedes	60
C.4. Ensayos de flexión	62
C.5. Técnicas de caracterización microestructural.....	65
C.5.1. Preparación de muestras para SEM	65
C.5.2. Microscopia Óptica (MO)	66
C.5.3. Microscopia Electrónica	66
C.6. Técnicas de caracterización eléctrica	68
C.6.1. Conductividad DC: Resistividad Eléctrica	68
D. Indices de los Anexos	70
D.1. Índice de Ilustraciones.....	70
D.2. Índice de esquemas.....	71

MEMORIA

1. Introducción

La utilización de forma masiva de recursos energéticos de origen fósil, que ha permitido el desarrollo de la civilización de la forma en que la conocemos actualmente, además de estar agotando las reservas de los mismos dado su carácter no renovable, está cambiando la composición de la atmósfera peligrosamente.

La insostenibilidad de los métodos de obtención de energía, la cercanía en el horizonte temporal del agotamiento de las reservas de combustibles fósiles, la concentración de las reservas de estos combustibles en países política y socialmente convulsos, la reticencia de muchos países a utilizar la energía nuclear y la cada vez mayor demanda energética, ha hecho que durante décadas se busque una forma alternativa de obtener energía.

Dentro de los dispositivos que pueden utilizar combustibles alternativos como el hidrógeno para la obtención de una energía más limpia, se encuentran las pilas de combustible. Las pilas de combustible se perfilan como los equipos de mayor interés tecnológico, dado que su uso supone la conversión directa de energía química en energía eléctrica, obteniendo un elevado rendimiento, libre de las limitaciones de las máquinas de tipo térmico. Una pila de combustible es un dispositivo electroquímico constituido por varias celdas individuales apiladas, conectadas eléctricamente entre sí, que convierte de forma directa la energía química de un combustible, en energía eléctrica, sin que realmente tenga lugar una combustión. Cada celda está constituida por dos electrodos separados por un electrolito.

Entre los diversos tipos de pilas de combustible existentes, son las pilas de tipo SOFC (Solid Oxide Fuel Cell) las que presentan unas características más adecuadas para su uso en pequeños sistemas de generación estacionaria y de cogeneración, sin los problemas de corrosión y dificultad de mantenimiento de otros tipos de pilas utilizadas en generación estacionaria, gracias a que utiliza un electrolito sólido y materiales cerámicos en su construcción. En las SOFC, una membrana cerámica hace de electrolito y transporta iones, típicamente O^{2-} , que se combinan en el ánodo con protones para generar agua. Su temperatura de funcionamiento típica se sitúa entre 650 y 1.000°C, para lograr el transporte iónico necesario. Esto permite un proceso de reformado de combustibles en su interior y una menor emisión de óxidos de nitrógeno en caso de no utilizar hidrógeno puro como combustible. La utilización del reformado interno puede complicar configuración de la pila y conlleva algún problema adicional de mantenimiento, aunque se mejora la eficiencia del sistema. La elevada temperatura de operación logra además que las emisiones de NO_x y otros contaminantes sean muy bajas.

El objetivo del proyecto es el desarrollo de ánodos basados en cermets de circona estabilizada con itria al 8% en mol (8YSZ) y níquel, por la técnica de laminación en base acuosa, que se emplearán en la fabricación de membranas planas soportadas en ánodo, para pilas de óxido sólido (SOFC) de alta temperatura.

Se parte de una composición basada en el trabajo previo de J. Gurauskis (1) (2) para la suspensión precursora de la cerámica que conforma el ánodo. El proceso básico y los tiempos de molienda, sinterización y reducción, se toman directamente de la experiencia del director del proyecto: J. Gurauskis.

Los objetivos del proyecto incluyen:

- la optimización de la composición original,

- el ajuste del proceso básico en base a los resultados que se van obteniendo durante el desarrollo del trabajo de laboratorio,
- la obtención de láminas cerámicas en verde por el procedimiento de tape-casting (colaje en cinta),
- la sinterización y reducción de las láminas cerámicas,
- la caracterización básica de la cerámica obtenida: resistencia mecánica y porosidad,
- la elaboración de ánodos mediante laminado en frío de varias capas de diferente composición de cerámica en verde,
- la caracterización básica del ánodo obtenido: resistencia eléctrica y análisis microestructural.

Este proyecto se plantea como un trabajo multidisciplinar, dentro del ámbito de la ciencia de materiales, abarcando actuaciones tanto teóricas como prácticas que abarcan aspectos de química básica, tecnología de pilas de combustible, tecnología de polvos, reología de suspensiones, ensayos de flexión, técnicas de fabricación de elementos cerámicos, densitometría, microscopía electrónica (SEM) y óptica, además de caracterización eléctrica. Un aspecto básico del mismo es la consideración de la escalabilidad del proceso de producción de estos elementos cerámicos, que son básicos para la construcción de SOFC de última generación.

Comenzando por una fase de documentación previa, se pretende determinar las propiedades óptimas para fabricar suspensiones estables de polvos de óxido de níquel y circonita estabilizada con itria, de tal manera que permitan un buen procesado posterior. Una vez determinadas dichas condiciones, se fabricarán láminas de cerámica en verde con las composiciones seleccionadas y se procederá al conformado final de las muestras. Algunas de dichas muestras serán sinterizadas y posteriormente reducidas en atmósfera de hidrógeno (con objeto de reducir el NiO a níquel metálico). Finalmente se realizarán ensayos de resistencia mecánica y densitometría. Con los resultados obtenidos, se utilizarán nuevas láminas en verde para realizar ensayos de calandrado con distintos grados de compresión, realizando estructuras tipo "sandwich", que después de ser sinterizadas y reducidas, se caracterizarán mediante microscopía óptica y electrónica; asimismo, se determinarán las propiedades eléctricas. De este modo, se verificará si la técnica de calandrado puede proporcionar estructuras con una buena unión entre las distintas capas utilizadas. Dicha técnica nos permite fabricar capas graduales de distinta composición, tal y como se recoge más adelante en la presente memoria.

El proceso de colaje de cintas, unido al laminado en frío, constituye un método de fabricación muy fácilmente escalable a nivel industrial y con la ventaja de no precisar de utillajes específicos como moldes, por ejemplo. Además, permite fabricar estructuras del grosor necesario mediante el apilamiento de sucesivas capas de cerámica en verde, para su laminación en frío.

El trabajo se realiza en colaboración con grupo de investigación de SOFC del Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), aprovechando la experiencia del director (2) y el codirector (3) del proyecto en materiales cerámicos aplicados a SOFC, y que actualmente trabaja como investigador en la Universidad de Trondheim (Noruega). Para la realización de la parte de laboratorio se utilizan tanto las instalaciones del ICMA en la Facultad de Ciencias como las del Centro Politécnico Superior de la Universidad de Zaragoza.

La memoria está estructurada según un orden lógico de ejecución del trabajo, de forma que puede considerarse un reflejo casi cronológico del desarrollo del proyecto, incluyendo un estudio

previo en el que se detallan diversos aspectos de importancia en el funcionamiento y la fabricación de los ánodos, y un capítulo en el que se describen los pasos dados en el trabajo de laboratorio, para la fabricación del ánodo. Para finalizar, se incluyen las conclusiones del proyecto.

2. Estudio preliminar

1.1 Importancia del estudio de los reactivos de partida y reología de suspensiones cerámicas

A la hora de preparar un componente de una cerámica avanzada, con requerimientos tan exigentes como los de un ánodo de soporte para SOFC, es imprescindible tener un buen control del proceso de producción de la cerámica en verde. Para ello, es necesario un análisis de los reactivos de partida, los disolventes y los diferentes aditivos a utilizar para obtener una lámina en verde que sea uniforme, homogénea, del grosor adecuado y sin grietas. Otros aspectos importantes a tener en cuenta son, en primer lugar, los relativos a las técnicas utilizadas para el procesado de las materias primas así como el de las láminas en verde, con objeto de obtener el componente final deseado.

La homogeneidad y uniformidad de la lámina en verde vienen determinadas por una correcta preparación de la suspensión preliminar. Esto requiere una selección adecuada de los polvos precursores en cuanto a su tamaño y pureza, y de los aditivos necesarios para la asegurar la estabilidad de la mezcla (evitar aglomeraciones y precipitaciones no deseadas de las partículas en suspensión). Las fuerzas entre partículas pueden ser superficiales, que se incrementan linealmente con el tamaño de las mismas, o másicas, que se incrementan con el cubo de su tamaño (4). Esto nos conduce a seleccionar unos tamaños de los polvos precursores, lo más pequeños posibles. Por otro lado, cuando las finas partículas están dispersas en líquidos, como el agua, podemos controlar el comportamiento de las fuerzas de interacción mediante una prudente selección de la química de la solución. Este control de las fuerzas de interacción es de una importancia tecnológica significativa, ya que nos permite controlar el comportamiento de la suspensión en lo relativo a su estabilidad, velocidad de sedimentación, viscosidad y densidad del sedimento. Los aditivos como ácidos, bases, polímeros y surfactantes pueden usarse en formulaciones para obtener la distancia y magnitud de atracción o repulsión entre partículas. En el procesado de cerámicas son muy deseables una buena dispersión de las partículas y una baja viscosidad de la misma, así como un uniforme y denso empaquetamiento de las partículas en el producto en verde (4).

1.2 Aplicación de los materiales cerámicos a las pilas de combustible

El interés de los materiales cerámicos en las tecnologías de las pilas de combustible se debe a la capacidad de algunas cerámicas para conducir determinados iones, cuando se dan las condiciones de temperatura adecuadas. Concretamente, este proyecto se centra en la obtención de una membrana de un material cerámico-metálico (cermet) y además poroso (como por ejemplo el cermet Ni-YSZ), en el que se produzca una conducción de iones O^{2-} (a través de la YSZ), conducción eléctrica (a través del níquel) y un transporte fluido del combustible a través de los poros. Todo ello se debe producir a la temperatura más baja posible, fijando una serie de

parámetros que optimicen el proceso de fabricación, para asegurar el funcionamiento, la fiabilidad y la durabilidad de cada monocelda que constituya la pila de combustible.

Existen varios diseños de membranas cerámicas y distintos enfoques de construcción de pilas de combustible basadas en membranas cerámicas (Tabla 1). En todos los casos, se deben lograr integrar en el diseño al menos tres capas cerámicas con diferentes requerimientos estructurales y físico-químicos:

1. Ánodo
2. Cátodo
3. Electrolito

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

Tabla 1: Tipos de SOFC de membrana plana.

Una de las principales líneas de investigación en el ámbito de las SOFC, es la obtención de celdas que tengan una temperatura de operación menor, con el objetivo de reducir su coste de fabricación y aumentar su durabilidad. Para lograr este objetivo, uno de los requerimientos más importantes es la reducción del grosor del electrolito lo máximo posible (típicamente entre 10 y 30 micras de grosor). Esto requiere una estructura que soporte el electrolito, por lo que actualmente se recurre a membranas soportadas en el ánodo, dadas las ventajas asociadas a este tipo de diseño (ver Figura 1) (5).

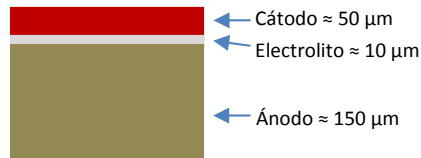


Figura 1: Esquema de una monocelda soportada en el ánodo, con medidas típicas de sus componentes.

1.3 Características de los ánodos basados en cermet de Ni-YSZ

Un ánodo de soporte debe tener una alta conductividad eléctrica e iónica, además de resistencia mecánica, a pesar de tener una estructura porosa. Se han propuesto un amplio abanico de materiales para ánodos SOFC, pero sin hasta el momento el más utilizado por la mayoría de fabricantes es el cermet de níquel e YSZ (6). El cermet de níquel es relativamente barato y aunque la interacción físicoquímica del Ni con la YSZ es baja, su eficiencia catalítica es notable (7).

El óxido de zirconio o circona presenta tres estructuras cristalinas: tetragonal, monocónica y cúbica (ver Figura 2 y Figura 3). En el caso de la circona sin dopar, presenta estructura monocónica, y no es un buen conductor del oxígeno. La conducción iónica se logra cuando se dopa con óxidos de cationes aliovalentes, introduciendo así vacantes de oxígeno en la estructura cristalina. El dopado más habitual se hace con Y_2O_3 . Esta reacción de sustitución del Zr^{4+} por Y^{3+} puede expresarse según la notación de Kröger-Vink como:

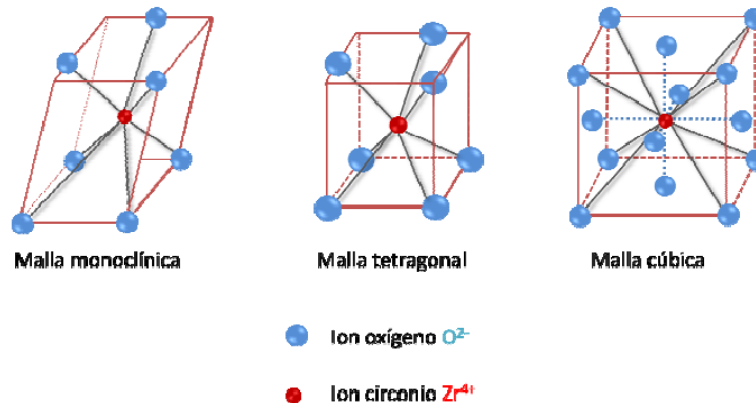
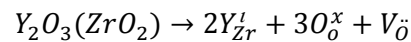


Figura 2: Los tres polimorfos de la circona.

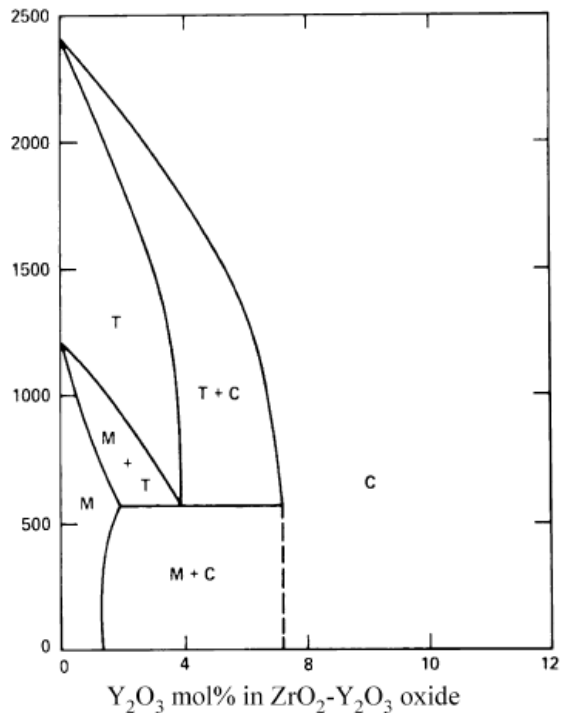


Figura 3: Diagrama de fases del sistema ZrO_2 - Y_2O_3 . C=cúbica, M=monoclínica, T=Tetragonal. (Fuente: (8)).

A altas temperaturas, la circona se presenta con estructura cúbica que se transforma en tetragonal al enfriar hasta los 2.400 °C y luego a monoclinica a los 1.200 °C. Esta última transformación implica una expansión de alrededor del 4% en volumen, generando microfisuras en el material que generan finalmente una rotura catastrófica. La adición de pequeñas cantidades de Y_2O_3 (alrededor de un 3 mol %) impide la transición a fase monoclinica, estabilizando la fase tetragonal. A pesar de la controversia existente sobre el diagrama de fases exacto del sistema ZrO_2 - Y_2O_3 , es generalmente aceptado que introduciendo concentraciones de Y_2O_3 (itria) de al menos el 8 mol%, se estabiliza la estructura cúbica de la circona, y es ésta la composición que presenta mayores valores de conductividad en la disolución sólida, proporcionando una distribución homogénea de los iones Y^{3+} (9). En este caso, se habla de circona estabilizada y si el óxido dopante es la itria, se denomina YSZ.

La circona cúbica tiene una estructura de tipo fluorita, lo que permite la difusión de iones de oxígeno; es un material abundante, mecánica y químicamente estable (una vez estabilizada), por lo que es un material de uso preferente en las SOFC, no es tóxica y es económica (5). La circona estabilizada con itria conforma el esqueleto del material y controla la aglomeración del níquel, contribuyendo además a la conductividad iónica de los TPB. Existen otros materiales con mayor conductividad iónica a menor temperatura que se pueden utilizar para la elaboración de pilas de combustible, no están completamente exentos de problemas de fabricación y funcionamiento y, sobre todo, carecen de la disponibilidad y el bajo coste de la YSZ (10). Es importante señalar que una baja concentración de impurezas en la YSZ, facilita una menor temperatura de operación, ya que mejora los procesos de difusión del oxígeno (11).

El níquel es un excelente catalizador de la oxidación electroquímica del hidrógeno a alta temperatura (activación térmica), que es por lo que se utiliza en la formulación del ánodo, ya que incrementa su actividad además de contribuir a obtener una buena conductividad electrónica, para lo cual, debe encontrarse lo más conectado posible dentro de la matriz del cermet (12). El

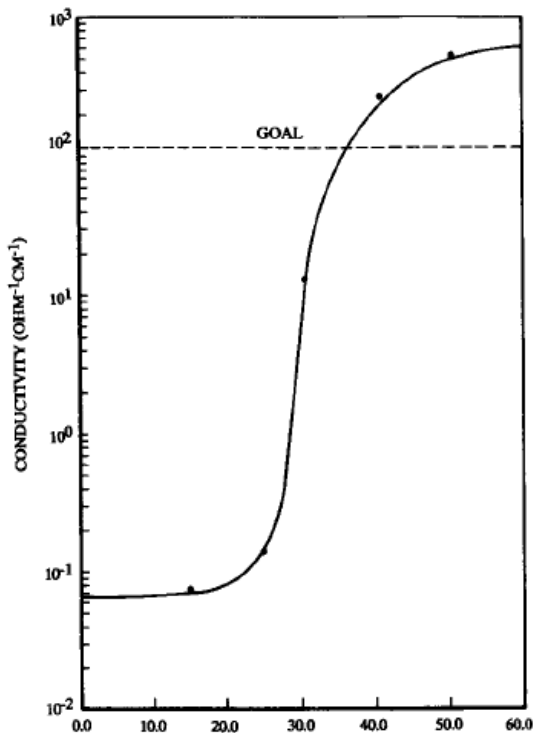


Figura 4: Conductividad eléctrica del ánodo a 1000 °C frente al porcentaje en volumen de níquel. (Fuente: (14)).

níquel, a altas temperaturas, tiende a agregarse por crecimiento de grano, obstruyendo la porosidad del ánodo y eliminando los TPB requeridos para el funcionamiento de la pila. Así, la circona tiene una tarea estructural primordial, que es el mantener la dispersión del níquel y la porosidad, inhibiendo la agregación y el crecimiento de grano del metal, para lograr una vida operativa adecuada en el ánodo (10). La cantidad de níquel que debe contener el ánodo está documentada y se puede utilizar la Figura 4 como base de partida (13) (14).

El níquel es activo en el reformado de hidrocarburos, lo que permite su uso en SOFC con combustibles distintos del hidrógeno, pero favorece la deposición de carbón. Para minimizar dicho efecto, se puede añadir una cantidad importante de vapor de agua al combustible, pero demasiado vapor de agua, reduce el potencial electroquímico de la pila y acelera la agregación del níquel, por lo que habría que buscar soluciones de compromiso si el combustible es un hidrocarburo (15).

1.4 Coeficiente de Expansión Térmica

Un aspecto importante a tener en cuenta en el diseño de los ánodos es la diferencia entre los coeficientes de expansión térmica del níquel y de la YSZ. Conviene minimizar en lo posible estas diferencias, para evitar tensiones elevadas en el ánodo debidas a variaciones de temperatura. La incorporación del níquel dentro de una matriz de YSZ, minimiza este problema, aunque aún se debe tenerlo en cuenta si se pretenden unir capas con diferente porcentaje de níquel y a la hora de incorporar el electrolito y el cátodo para formar la membrana completa, ya que esto hace que el coeficiente de expansión térmica (CET) varíe (ver Figura 5) (13) (14).

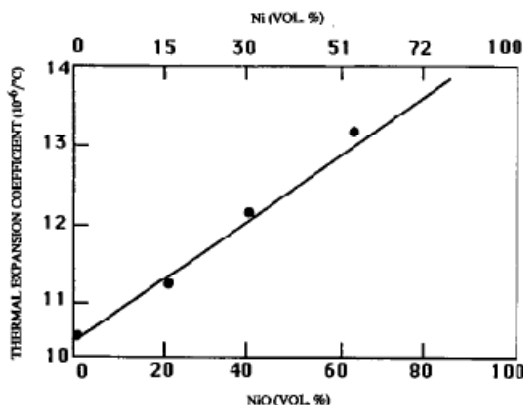


Figura 5: Coeficiente de expansión térmica en función del % en volumen de NiO del ánodo. (Fuente: (14)).

1.5 Generalidades y Estabilidad Estructural

La investigación sobre los ánodos basados en cermetes de Ni/YSZ, se basa fundamentalmente en dos objetivos. Por un lado, se investigan variaciones en los diferentes procesos de fabricación disponibles, con el fin de obtener microestructuras que mejoren los diferentes aspectos funcionales del ánodo; por otro lado, se investigan diversos métodos para evitar los efectos negativos de los ciclos redox en el cermet. Los enfoques y las conclusiones son diversos y con frecuencia, la mejora de un parámetro conlleva la obtención de una microestructura que, en principio, parece ser contraproducente para la mejora de otros parámetros que han sido optimizados en otros estudios. Así, a pesar de las ventajas mencionadas anteriormente del dopaje con itria al 8 mol%, hay estudios que concluyen que un dopaje del 9,5 mol% o mayor, mantienen mejor su conductividad con el tiempo, lo que presumiblemente supone obtener una pila con menor sensibilidad al envejecimiento en este aspecto (16). Se debe adoptar pues una solución de compromiso en este sentido. En cambio, otros estudios apuntan a que un dopaje con sólo el 3% de itria presenta una mejor resistencia mecánica, con lo que presenta una mayor estabilidad frente a los ciclos redox (17).

En todo caso, hay una serie de conclusiones generales que se pueden extraer del gran número de investigaciones publicadas. La composición del ánodo, el tamaño de las partículas de los polvos y el método de fabricación son cruciales para la obtención de una alta conductividad eléctrica e iónica, así como una alta actividad en las reacciones electroquímicas, de intercambio y de reformado (6). Como objetivo, se debe lograr un equilibrio entre la conductividad, la resistencia mecánica, la durabilidad y el precio en la fabricación de la membrana, ya que no es posible mejorar uno de estos parámetros sin afectar el resto. Las propiedades de los materiales necesarios, están muy condicionadas por su modo de elaboración.

Una microestructura con un tamaño de grano fino proporcionará una mayor estabilidad mecánica y aumentará el número de puntos de reacción activos (TPB) presentes en el ánodo. Se ha demostrado que, a pesar del hecho comprobado de que un incremento en el número de fronteras de grano a atravesar, tiene como consecuencia un incremento en la resistividad (18), el uso de polvos finos de NiO e YSZ dan como resultado una microestructura con ambas fases bien mezcladas y con buenas propiedades eléctricas y mecánicas (19). A esto se debe añadir que actualmente se están realizando investigaciones sobre la utilización de polvos nanométricos en la elaboración de elementos de capa delgada para SOFCs, con mejoras apreciables en el comportamiento de los mismos (20). La reducción del polvo de NiO a Ni en la mezcla del ánodo virgen, proporciona la porosidad deseada tanto por la pérdida del oxígeno, como por el cambio cristalográfico que supone: el cambio de NiO a Ni, supone un cambio del parámetro de red de 4,18 Å a 3,52 Å y un cambio de densidad de 6,81 a 8,91 g/cm³ (21). Una combinación de polvo dual, de YSZ grueso y fino, puede asegurar la resistencia mecánica al mismo tiempo que conseguir el deseado contacto entre la fase Ni y la fase YSZ, además de aumentar la porosidad obtenida sin necesidad de incorporar formadores de poros en la composición (22). La no utilización de formadores de poros resulta ventajosa al eliminar una posible fuente de problemas, puesto que su uso favorece la aparición de macroporos que pueden perjudicar a la resistencia mecánica del ánodo (23). En algunos diseños, se usa un ánodo gradual, para obtener una porosidad gruesa, una alta resistencia mecánica en la mayor parte del ánodo y microporosidad en la zona del ánodo adyacente al electrolito (10 – 15 µm), para favorecer la electro-catálisis. La zona de grano más grueso puede actuar a su vez como acondicionador-reformador de hidrocarburos, en caso de utilizar este tipo de combustibles (7).

A pesar del éxito relativo del ánodo de Ni-YSZ, tiene una serie de inconvenientes que pueden ser mitigados con un diseño apropiado del sistema (6). El que se considera como principal problema, sobre todo para aplicaciones de pequeña potencia susceptibles de ser utilizadas en equipos domésticos, es la destrucción del ánodo debido a ciclos redox (la oxidación del níquel conlleva un incremento en volumen del 71%), aunque existen estudios que presentan soluciones basadas en la microestructura del ánodo, que evitan el deterioro estructural del cermet y estabilizan el comportamiento electroquímico del ánodo, por lo que los ciclos redox dejarían de constituir un problema. La solución a este problema pasa fundamentalmente por la obtención de una porosidad suficiente (mayor del 35%), que evite una expansión mayor del 0,2% (24) (25)(26). Un resumen de las principales ventajas y desventajas del uso de este tipo de ánodo se presenta en la Figura 6.

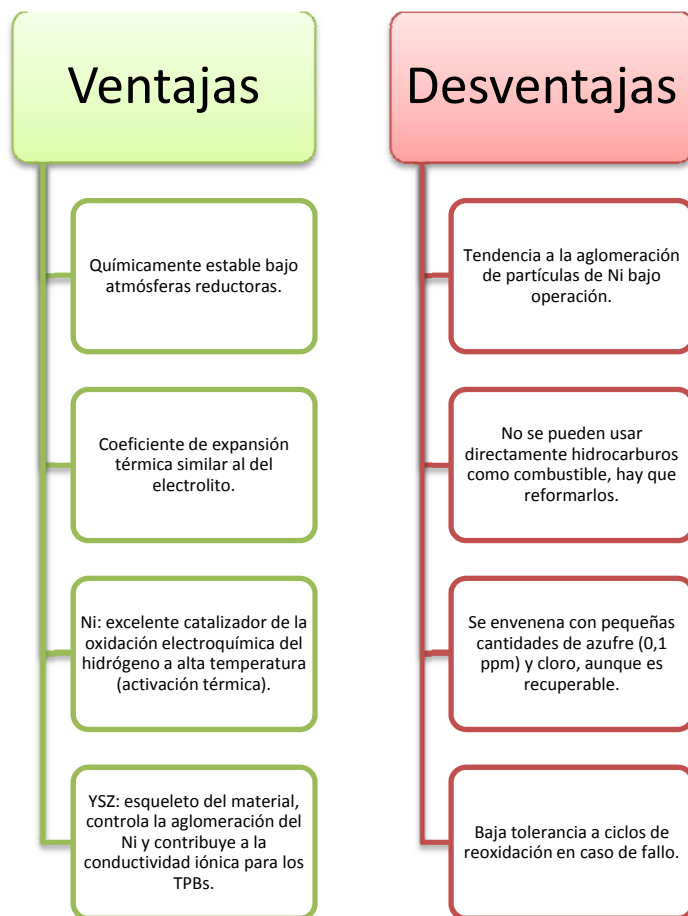


Figura 6: Resumen de ventajas y desventajas del uso de cermets de Ni-YSZ en SOFCs.

1.6 Conductividad

La Figura 7 muestra la dependencia de la conductividad y la resistividad, en función de la proporción Ni/YSZ en volumen.

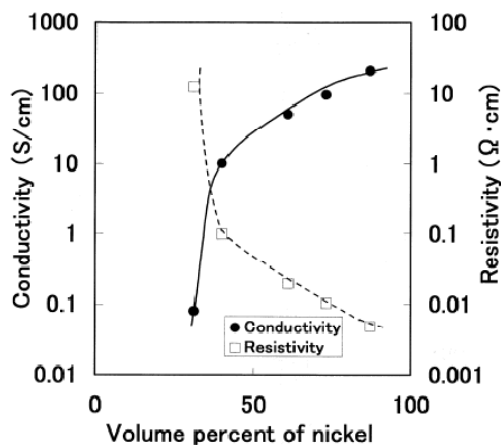


Figura 7: Dependencia de la conductividad y la resistencia del ánodo, en función de la proporción en volumen de Ni/YSZ. (Fuente: (27)).

Aunque diferentes estudios reportan distintos valores en función del procesado concreto de los materiales utilizados (más concretamente, en función de la porosidad del cermet obtenido), la forma de la curva característica es muy similar. En todo caso, los valores de conductividad son en general marcadamente superiores a la conductividad iónica de la 8YSZ (unos 0,16 S/cm).

La Figura 8 muestra la relación entre el contenido de níquel y la potencia de salida en monoceldas que utilizan cermet de Ni/YSZ como ánodo. La potencia de salida crece con el aumento del contenido de níquel.

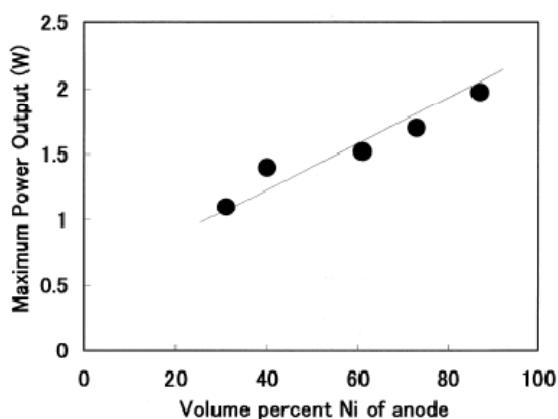


Figura 8: Relación entre la potencia máxima de salida y la proporción de Ni/YSZ, con un área activa de 2 cm², 200 cm³/min de hidrógeno como gas anódico y 1000 cm³/min de oxígeno como gas catódico. (Fuente: (27)).

Según H. Koide, la resistencia de polarización tiene un mínimo para un contenido del 40% de níquel en volumen. Esto refuerza la idea de la necesidad de optimizar la proporción de Ni/YSZ para obtener un funcionamiento adecuado (27).

La obtención de unas buenas conductividades eléctrica e iónica dependen de la percolación entre la cerámica y el metal a través de la estructura del cermet (21) (23) y, por otro lado, la conductividad eléctrica de un composite de dos fases es determinada por el tamaño y la forma de las partículas de partida, así como por su fracción volumétrica. Las partículas conductoras más finas, tienden a ser percoladas a través del composite a una baja concentración. La porosidad es otro factor que afecta a la percolación de los materiales. El uso de polvos finos mejora la percolación entre fases y da como resultado buenas propiedades eléctricas y mecánicas (19).

1.7 Sinterización

Otro aspecto a tener en cuenta en la fabricación del cermet es el proceso de sinterización. Dada la importancia de la porosidad y del tamaño de grano, se debe prestar especial atención al proceso de sinterización, ya que ésta produce transformaciones en la microestructura del cermet al generar una contracción del volumen, aumentando la densidad y el tamaño de grano, reduciendo a su vez la porosidad. La contracción durante la sinterización del cermet está condicionada por la sinterabilidad del polvo de YSZ y por el contenido de NiO. La contracción disminuye al aumentar el contenido en NiO y este efecto es mayor cuanto mayor es la sinterabilidad del polvo de YSZ (28). Un aumento de la temperatura de sinterización aumenta pues la densidad y el tamaño de grano, y un aumento de la temperatura de sinterización incrementa la conductividad eléctrica de la YSZ. Un aumento de la temperatura y/o del tiempo de sinterización, disminuye la resistencia mecánica del cermet (21)(29) (23). Será pues necesario optimizar la temperatura de sinterización en nuestros materiales.

3. Fabricación de Anodos Cerámicos por Colaje en Cinta

3.1 Proceso básico de fabricación

De entre los distintos procesos de fabricación de láminas cerámicas, el colaje en cinta en base acuosa es una tecnología atractiva debido a su sencillez, su menor impacto ambiental y sus menores riesgos para la salud (30). A estas ventajas hay que añadir que el coste de una instalación fabril basada en este proceso es mucho menor que con otros procesos que se utilizan a nivel de laboratorio que, realmente, carecen de la escalabilidad necesaria. Este sistema de producción de cintas se complementa con la laminación en frío de varias cintas, para conformar el bloque del ánodo en verde. Ambos procesos son de uso extendido en la industria y, por tanto, son fácilmente escalables. Por otro lado, el uso de agua como disolvente en lugar de disolventes orgánicos, además de disminuir el impacto ambiental del proceso, también disminuye el coste de la instalación necesaria, al no producirse vapores peligrosos que deban contenerse y eliminarse con seguridad y dentro de la legalidad (31).

El elemento a fabricar es una lámina, en el que deben confluir una serie de características que hacen que sea necesaria una conformación por capas que constituyan elementos estructurales y funcionales de distintos tipos. Así, el apilamiento de las capas constituyentes a partir de cintas en verde es un método muy atractivo para la fabricación de este tipo de elementos cerámicos, tanto por su escalabilidad como por su capacidad de controlar la estructura del material, mediante cambios en la composición individual y el espesor de cada capa, y el orden de apilamiento de las

mismas. La unión de las capas se realiza mediante un laminado en frío, con una compresión adecuada, a temperatura ambiente.

El proceso básico se muestra en el esquema de la Figura 9.

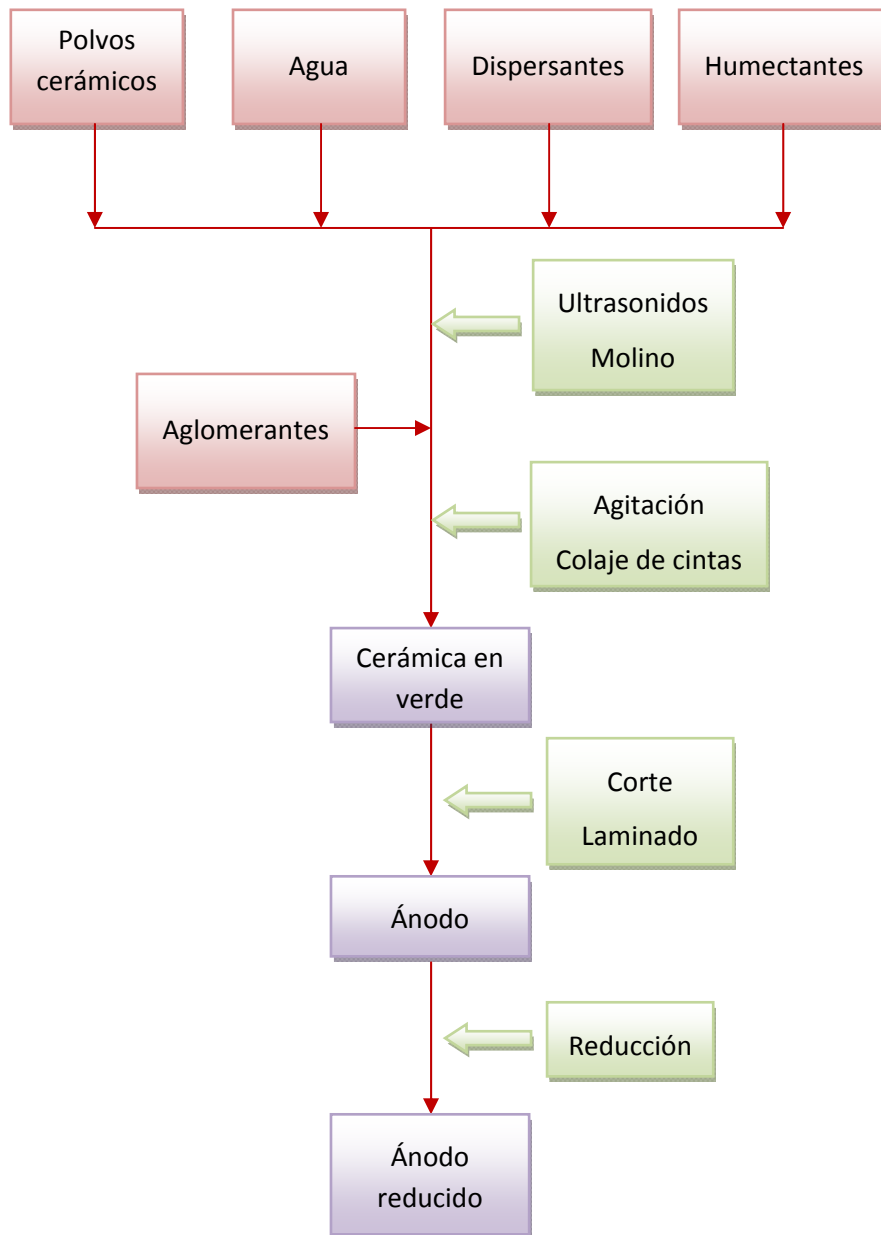


Figura 9: Esquema del proceso básico de fabricación del ánodo. Los efectos de escala y las características específicas de la suspensión, pueden hacer que el proceso fabril sea ligeramente diferente.

3.2 Trabajo de laboratorio

3.2.1 Receta básica

Para la realización del trabajo de laboratorio, se parte de una receta básica basada en la experiencia de J. Gurauskis, director de este proyecto, de la que se derivan tres recetas con distintas proporciones de NiO – YSZ. La receta básica está pensada para una proporción de polvos del 50% de NiO y el 50% de YSZ en volumen y con una carga de sólidos de la suspensión del 20% en volumen, en medio acuoso (ver Tabla 2). Los detalles sobre los aditivos utilizados se dan en el apartado 0.

	%	Referencia
POLVOS CERAMICOS		
NiO	50	volumen
YSZ	50	volumen
AGLOMERANTES		
B-1000	7,5	sólidos
B-1235	7,5	sólidos
DISPERSANTES		
D-3005	0,4	sólidos
DESESPUMANTES Y HUMECTANTES		
BYK-35		total slurry
BYK-348	0,5	total slurry

Tabla 2: Receta original de la suspensión.

Además de dicha receta, que precisa sólo del ajuste del dispersante, se derivan dos recetas más: una con una proporción del 60% de NiO y otra con una proporción del 70% de NiO, siendo este parámetro el único que varía. Estas dos últimas recetas son preliminares y posteriormente se determinará la necesidad de reajustarlas mediante la variación de los diferentes parámetros.

3.2.2 Reactivos y aditivos utilizados

Para la preparación de la suspensión se utilizan YSZ estabilizada con itria al 8% y óxido de níquel (NiO), cuyos detalles aparecen resumidos en la Tabla 3.

Dado el tamaño de partícula dado por el proveedor del NiO, es necesario realizar una verificación del tamaño de partícula. Dicha verificación se realiza por el método de Dispersión de luz Dinámica o Dynamic Light Scattering (DSL), en un equipo Z-Sizer nano (Malvern). Para realizar estas mediciones, se prepararon concentraciones diluidas de NiO en 2-propanol y se agita la mezcla mediante una sonda de ultrasonidos. Se comprueba de esta forma que el tamaño de partícula es muy grande y con una amplia dispersión de tamaños, por lo que es necesario moler el óxido de níquel antes de su uso, para disminuir y homogeneizar el tamaño de partícula. Esto se lleva a cabo mediante su molienda en un molino de atrición durante 30 minutos y posterior secado en una bandeja calentada a unos 60°C controlando la evaporación del disolvente. Una nueva medición por DSL da como resultado una distribución más homogénea y con un tamaño medio de partícula de 1,2 μm .

Polvo (origen)	d_{v50} (μm)	ρ (g/cm^3)
ZrO₂ (8 mol% Y₂O₃)(TZ-8YSZ, Tosoh Corporation, Japón)		
En recepción	0,52	5,9
NiO (Alfa Aesar GmbH & Co. KG, Alemania)		
En recepción	< 44	6,67
Molido	1,2	6,67

Tabla 3: Detalles de los polvos cerámicos de partida.

La obtención de cintas cerámicas mediante un medio acuoso, elimina la necesidad de utilizar disolventes orgánicos que emiten contaminantes a la atmósfera durante el secado y el posterior sinterizado. Así, se precisa que los aditivos utilizados, sean compatibles con el medio acuoso.

El dispersante utilizado es un polielectrolito basado en ácido poliacrílico (Duramax D-3005, Rohm & Haas France S.A.S.). Este dispersante realiza una doble función de estabilización de la suspensión: repulsión electrostática y esteárica.

Dos polímeros acrílicos se utilizan como aglomerantes, con el fin de proporcionar un soporte plástico para la formación de la cinta de cerámica en verde: uno con baja temperatura de transición vítrea (T_g) (Duramax B-1235, Rohm & Haas France S.A.S., $T_g=-26^\circ\text{C}$) y otro con T_g alta (Duramax B-1000, Rohm & Haas France S.A.S., $T_g=14^\circ\text{C}$). La finalidad de esta selección es el ajuste de la T_g y obtener una buena capacidad de aglomeración.

Para incrementar el mojado tanto de los polvos como del sustrato, se incorpora un humectante basado en silicona (BYK-348, BYK-Chemie GmbH, Germany).

También se ha seleccionado un desespumante basado en aceites minerales y silicona (BYK-348, BYK-Chemie GmbH, Germany), que será utilizado sólo en el caso de que se aprecie un exceso de burbujas en la suspensión.

3.2.3 Ajuste del dispersante

La cantidad de dispersante a utilizar en la mezcla debe optimizarse para obtener las características reológicas deseadas en la suspensión (estabilidad de la suspensión, viscosidad, tipo de comportamiento reológico, etc.). No obstante, la gran cantidad de variables que influyen en el comportamiento de la mezcla y en el resultado final del proceso de colaje, que es realmente lo que se trata de optimizar, hacen que los análisis basados en mediciones de propiedades reológicas no siempre presente evoluciones predecibles, y que deban tomarse como una orientación a la hora de optimizar la receta de la suspensión. En estos casos, la experiencia y el ensayo constituyen los pilares básicos a la hora de decidir finalmente qué componentes y proporciones deberán ser utilizados finalmente(32).

Para determinar la cantidad de dispersante necesaria se realizan primero dos baterías de suspensiones de prueba con distintas concentraciones de dispersante y se mide su potencial ζ . Una de las baterías de prueba se realiza con NiO y la otra con YSZ.

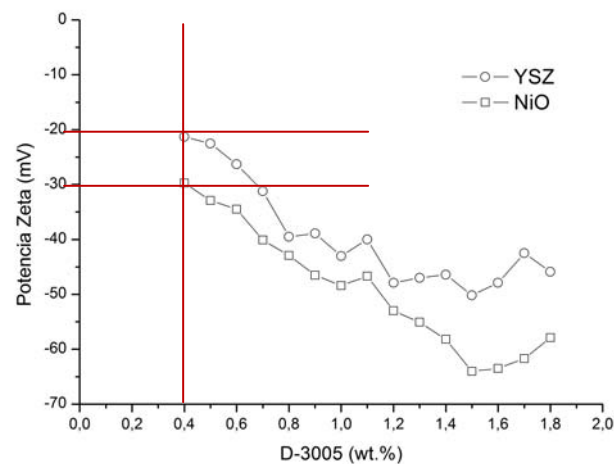
Se procede pues a preparar un conjunto de soluciones de 0,25 gr de polvo de NiO o de YSZ, disueltas en 200 ml de agua milli-Q, variando la cantidad de dispersante introducida en la mezcla. El dispersante de cada solución varía entre el 0,4 % y el 1,8 % con incrementos de 0,1 %. Tras agitar cada muestra por ultrasonidos, se depositan durante 24 horas en un agitador de oscilación. Tras este periodo, se vuelven a agitar las soluciones por ultrasonidos y se procede a la toma de

muestras de las mismas a la medición del potencial ζ de cada una (Malvern Instruments Zetasizer Nano-ZS, ver Foto 1). Los resultados obtenidos son los que se muestran en la Gráfica 1.



Foto 1: Zetasizer Nano-ZS.

Dado que el potencial ζ tiene en cuenta sólo las interacciones electrostáticas en la muestra y el dispersante utilizado tiene acciones electrostática y esteárica, los resultados de estas mediciones tienen sólo carácter orientativo. La reología de la suspensión pasa a ser así un factor más determinante a la hora de elegir la concentración adecuada.



Gráfica 1: Potencial Zeta de las diluciones con distinta concentración de dispersante.

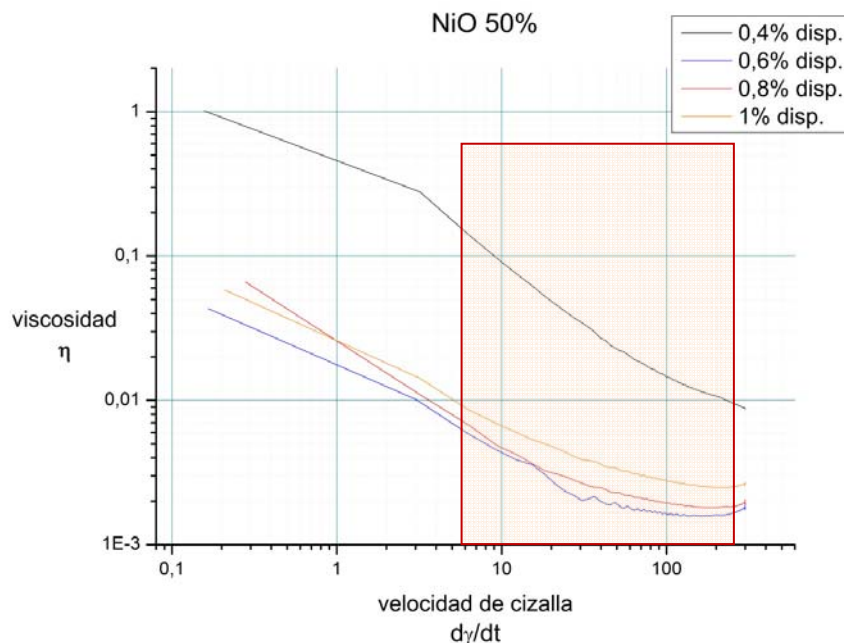
Así, del análisis del potencial ζ se puede ver que una concentración en peso del 0,4% del dispersante asegura un potencial suficiente como para evitar la aglomeración de los polvos de NiO, puesto que un valor de unos -30 mV es considerado suficiente para asegurar una suspensión estable en la que no tenga lugar ningún proceso de floculación. Respecto a la YSZ, el valor obtenido es sólo ligeramente inferior a los -20 mV, lo que no asegura una estabilidad total de su suspensión, pero sí una estabilidad limitada que podría ser suficiente. Con el fin de poder realizar un procesado que evite los defectos en la cinta de cerámica en verde, nos interesa utilizar una composición del coloide que presente unas características reológicas apropiadas. La bibliografía recomienda un comportamiento pseudoplástico para la mayor parte de los casos en los que se realice un procesado de cintas cerámicas y de una viscosidad inferior a 1 Pas, para que la molienda en el molino de bolas sea apropiada. El comportamiento pseudoplástico es ventajoso ya que implica una viscosidad elevada de la mezcla en reposo que limita los efectos de sedimentación, pero una viscosidad baja al someterla a las elevadas velocidades de cizalla que se presentan durante el procesado de la mezcla. Las velocidades habituales de desplazamiento en colaje de cintas se encuentran entre los 0,2 y los 5 cm/s (33). Para seleccionar las mezclas más apropiadas, se procede a preparar muestras de mezclas con distintas proporciones de YSZ/NiO y con distintas proporciones de dispersante. Los resultados obtenidos para las distintas mezclas se muestran en el Anexo C.2, indicando un comportamiento claramente pseudoplástico en algunas

de las mezclas ensayadas. En las gráficas siguientes (Gráfica 2, Gráfica 3, Gráfica 4 y Gráfica 5) se han combinado los resultados del estudio reométrico para facilitar el análisis de los datos.

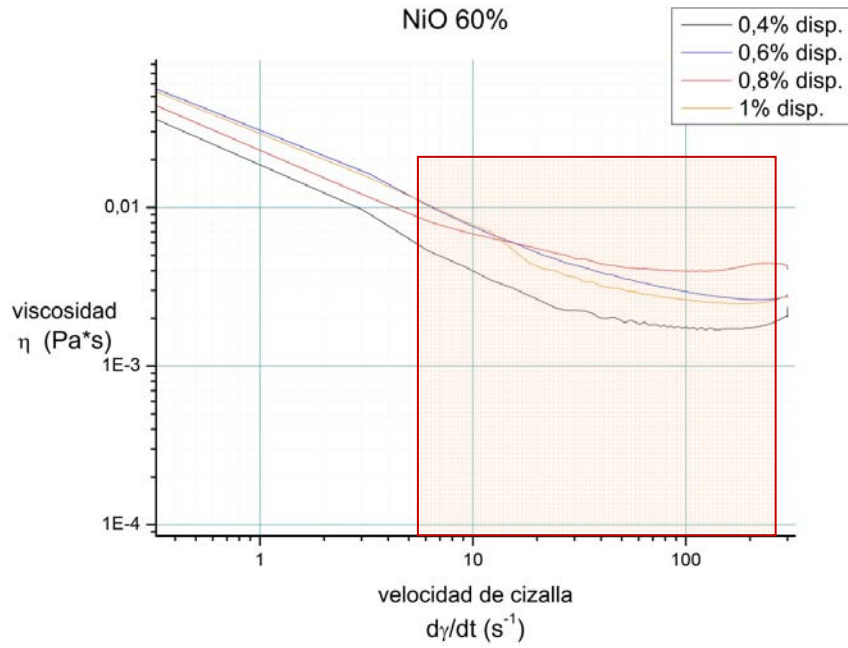
Para establecer el rango de valores que pueden ser de interés en el procesado de la cinta, se calculan los valores límite de cizalladura, teniendo en cuenta los parámetros típicos del proceso, tal y como se muestra en la Tabla 4. La cizalla en la que nos fijaremos a efectos comparativos será la de los 100 s^{-1} , valor que entra dentro de los habituales en este proceso y que es el que se intentará reproducir durante el proceso de colaje en cinta. La apertura del equipo de colaje en cinta (gap) quedará fijada en unos $150 \mu\text{m}$, lo que proporcionará una lámina final de algo más de $100 \mu\text{m}$ de grosor.

Gap (μm)	velocidad lineal (cm/s)	cizalladura (s^{-1})
150	0,2	13,33
	1,5	100,00
	5	333,33
200	0,2	10,00
	5	250,00
250	0,2	8,00
	5	200,00
300	0,2	6,67
	5	166,67
350	0,2	5,71
	5	142,86

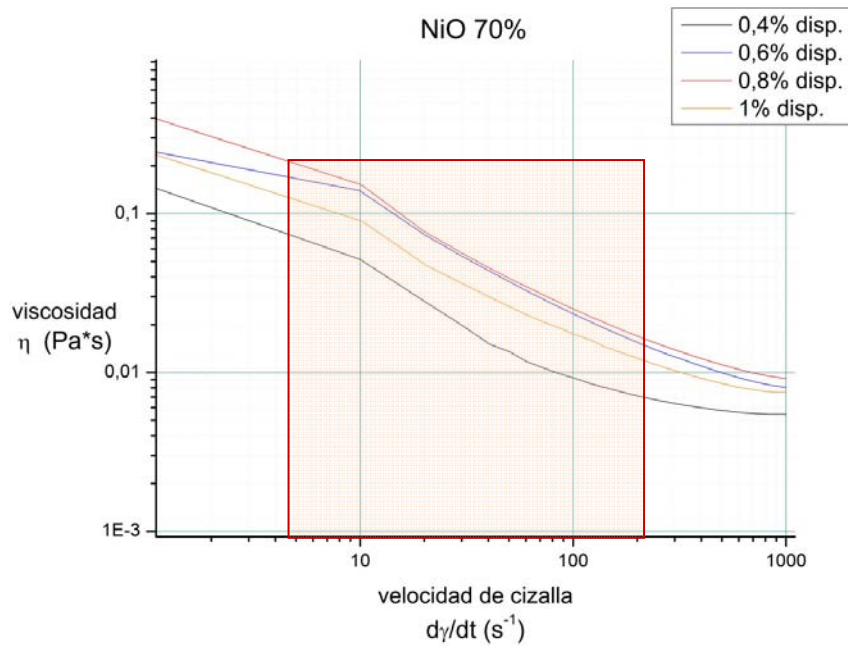
Tabla 4: Cizalla generada en la suspensión en función de la apertura (gap) y la velocidad lineal de la máquina de colaje de cintas.



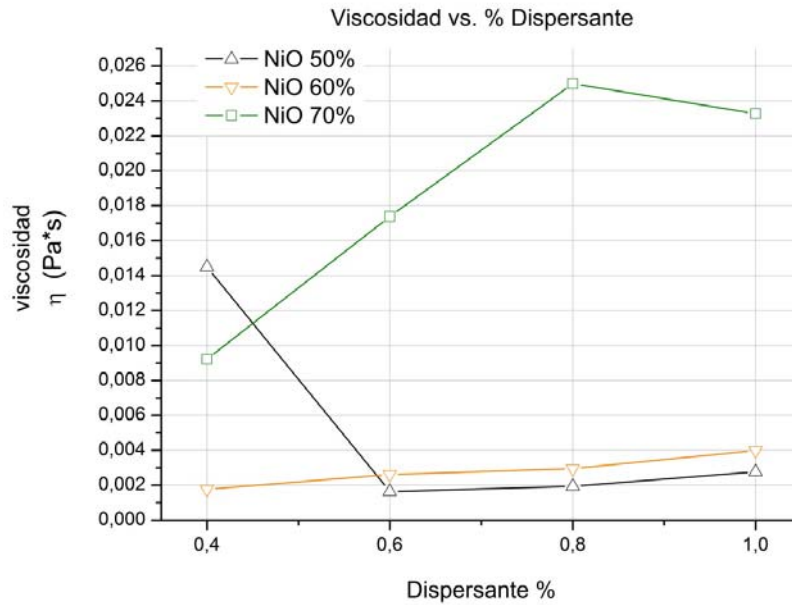
Gráfica 2: Viscosidad de las suspensiones de NiO-YSZ al 50%, en función de la cizalla y la cantidad de dispersante.



Gráfica 3: Viscosidad de las suspensiones de NiO-YSZ al 60%, en función de la cizalla y la cantidad de dispersante.



Gráfica 4: Viscosidad de las suspensiones de NiO-YSZ al 70%, en función de la cizalla y la cantidad de dispersante.



Gráfica 5: Viscosidad de las suspensiones de NiO-YSZ en función de la cantidad de dispersante.

Considerando que las viscosidades habituales en los procesos de colaje en cinta oscilan ampliamente entre 0,5 y 25 Pa s, queda claro que nos enfrentamos a unas suspensiones con una viscosidad excesivamente baja. Así, la lógica induce a pensar que lo más razonable sería buscar la cantidad de dispersante que nos proporcione una mayor viscosidad para cada concentración de NiO. Este razonamiento daría como resultado las combinaciones de concentraciones mostradas en la Tabla 5.

% NiO	% Dispersante
50	0,4
60	1
70	0,8

Tabla 5: Combinaciones resultantes de % NiO y % Dispersante.

En cualquier caso, la experimentación será la que finalmente indique la cantidad final de dispersante necesaria.

3.2.4 Preparación de la suspensión

Recomendaciones generales para el proceso de mezcla pueden encontrarse en la bibliografía (32) (33).

Para la preparación del coloide se parte de agua milli-Q, YSZ estabilizada con itria al 8%), óxido de níquel (NiO), y el dispersante D-3005. Después de pesar dichos reactivos, se procede a su mezcla en un agitador magnético.

La preparación de la suspensión debe comenzar por una mezcla intensa, por lo que se procede a aplicar una sonda de ultrasonidos (Foto 2) a la mezcla durante 10 minutos, para después introducirla en un molino planetario (Foto 3), con bolas de circona de 10 mm de diámetro, durante 2 horas a 150 rpm.



Foto 2: Equipo de ultrasonidos.



Foto 3: Molino planetario de bolas.

Tras la molienda, se añaden los aglomerantes y el humectante, dejando la mezcla en un agitador magnético durante 24 horas, para asegurar una homogeneidad completa de la misma. En caso de observar un exceso de burbujas en el recipiente de la mezcla, se deberá valorar el uso de una pequeña cantidad de desespumante, aplicando una agitación muy suave mediante agitador magnético.

Las recetas finales optimizadas tras varios ensayos y correcciones son las mostradas en la Tabla 6.

	%	%	%	Referencia
POLVOS CERAMICOS				
NiO	50	60	70	volumen
YSZ	50	40	30	volumen
AGLOMERANTES				
B-1000	7,5			sólidos
B-1235	7,5			sólidos
DISPERSANTES				
D-3005	0,4	1,5	0,4	sólidos
DESESPUMANTES Y HUMECTANTES				
BYK-35	0,5	0,5	0,3	total slurry
BYK-348	-	-	0,3	total slurry

Tabla 6: Recetas finales optimizadas.

3.2.5 Colaje en cinta

Se prepara una lámina de la suspensión obtenida, introduciendo ésta en un equipo de colaje en cinta (doctor-blade) con la salida de material debidamente regulada a 150 μm , mediante los tornillos micrométricos disponibles, y desplazando este elemento sobre una película de Mylar (Foto 4). Como referencia de velocidad tomo la correspondiente a una cizalla de 100 s^{-1} , lo que para el GAP utilizado supone una velocidad lineal de desplazamiento del equipo de 1,5 cm/s (ver Tabla 4). El grosor final de la lámina obtenida dependerá de un gran número de variables, entre las que se encuentran las propias del equipo de colaje. Una de las variables importantes que determinarán el grosor final es la velocidad relativa del equipo de colaje sobre el sustrato de

Mylar (32). Dado que con el equipo de laboratorio utilizado es de desplazamiento manual, esta variable es de difícil control y dependerá en buena medida de la práctica del operador.



Foto 4: Equipo de colaje de cintas.

Es importante la colocación de un colador o un tamiz sobre el depósito del dispositivo de colaje, para filtrar la suspensión mientras es vertida al mismo. Esto cumple dos propósitos: por un lado, filtrar posibles grumos existentes en la mezcla y, por otro, disgregar las posibles burbujas de aire que pueda contener la suspensión, para que adquieran un tamaño que evite su afección al acabado final de la cinta (32) (33).

El laminado obtenido se deja secar al aire durante 24 horas, hasta obtener una lámina seca que se puede cortar con unas tijeras, a la medida que sea necesaria para su procesamiento posterior. Esta lámina no debe presentar ni agrietamientos, ni faltas ni acumulaciones de material, ni grumos, ni burbujas.

3.2.6 Sinterización de las piezas cerámicas y tratamiento en atmósfera reductora

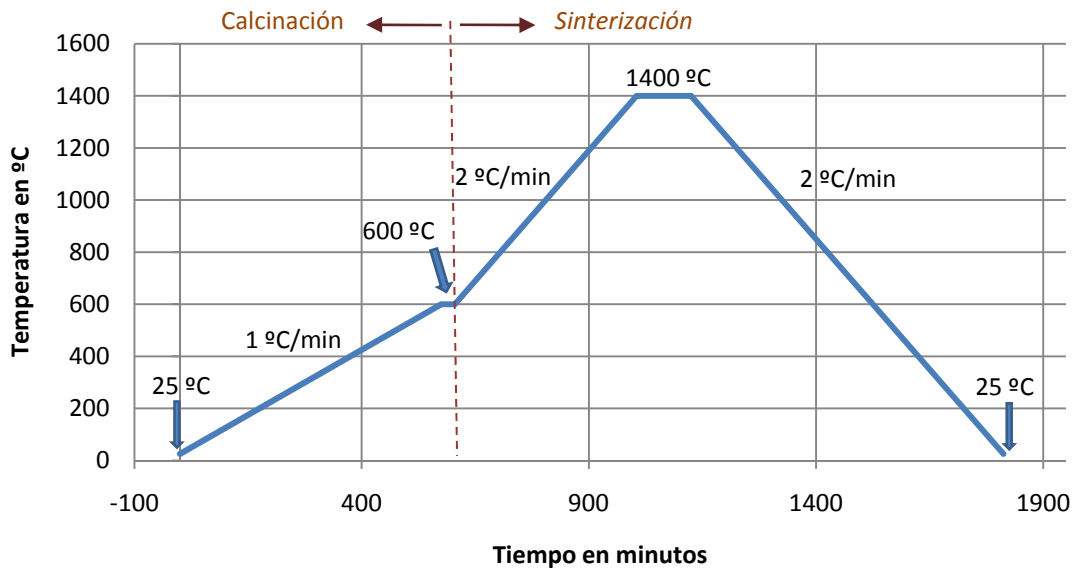
La sinterización de las cintas obtenidas se realiza en un horno de alta temperatura, programando una rampa de calentamiento y otra de enfriamiento, para evitar el choque térmico. Además de la experiencia previa del grupo de investigación del ICMA, referencias y datos sobre el proceso de sinterización utilizado son habituales en la bibliografía disponible (10)(15)(23)(29).

En este caso, la rampa utilizada fue de un grado Celsius por minuto hasta alcanzar los 600° C. Posteriormente, se mantiene la temperatura durante 30 minutos dando lugar a la calcinación de los aditivos añadidos a la suspensión para la obtención de las láminas en verde, y se comienza una nueva rampa de temperatura a razón de 2° C por minuto, hasta alcanzar los 1.400° C. Este valor se mantiene durante dos horas, produciéndose así la sinterización de las láminas. Posteriormente, se inicia una rampa de bajada de 2° C por minuto hasta su enfriamiento a temperatura ambiente (ver Gráfica 6). El resultado se puede ver en la Foto 5.



Foto 5: Anodos sinterizados, listos para ser sometidos al tratamiento en atmósfera reductora.

Rampa de sinterizado



Gráfica 6: Rampa de calcinación y sinterizado.

La reducción de los ánodos se lleva a cabo por exposición a una atmósfera de argón con un 5% de hidrógeno, en un horno a 850°C durante 6 horas. Se fija un caudal de unos 50 ml normales/min y se programan unas rampas de subida y bajada de 10° C/min. Para comprobar que se ha producido una reducción completa, se determina el peso de la muestra antes y después de la reducción y se coteja con la disminución teórica de peso que se produce al pasar el NiO a Ni.

3.2.7 Resistencia mecánica

Para evaluar la resistencia mecánica del cermet obtenido, se realizan ensayos de flexión. Es muy difícil hacer ensayos de tracción en materiales cerámicos, ya que es necesario sujetar la probeta mediante mordazas, lo que origina grietas en la cerámica y hace que se rompa en las sujeciones. Es más sencillo medir la fuerza de rotura a flexión y obtener la tensión máxima de la probeta cuando rompe (σ_f).

Los ensayos de resistencia mecánica se realizaron en una máquina Instron 5565, según la norma ASTM 1161-02c, con una configuración de tres puntos y a una velocidad de 10 $\mu\text{m}/\text{minuto}$, obteniendo los resultados que se muestran en la Tabla 7. Hay que resaltar que las muestras, si bien eran muy similares, no eran dimensionalmente idénticas, por lo que los cálculos se han realizado teniendo en cuenta las medidas individuales de cada muestra ensayada, utilizando la ecuación:

$$\sigma_f = \frac{3 \times F \times l}{2 \times a^2 \times b}$$

Siendo: a el grosor de la lámina, b la anchura de la lámina, l la separación entre los apoyos del utillaje de ensayo y F , la fuerza máxima aplicada en el ensayo.

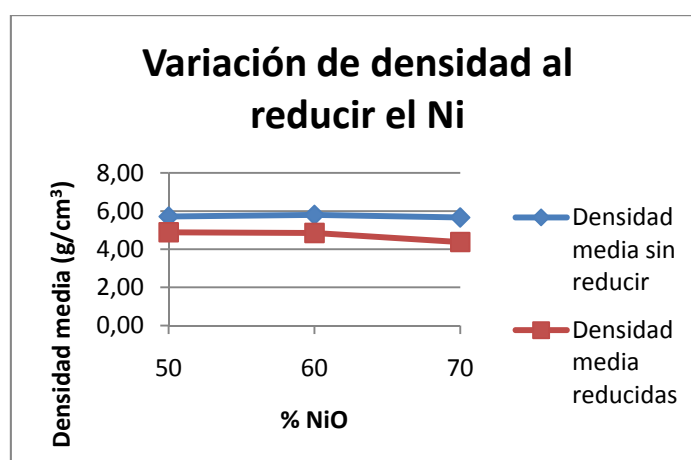
ASTM 1161-02c					
SIN REDUCIR			REDUCIDAS		
Muestra nº	Fuerza máxima (N)	Tensión máxima, σ_f (MPa)	Muestra nº	Fuerza máxima (N)	Tensión máxima, σ_f (MPa)
1	9,15	451,2	1	10,81	420,9
2	6,80	345,1	2	14,40	473,4
3	7,41	392,3	3	14,59	466,8
4	7,07	335,8	4	14,05	511,6
5	6,83	337,1	-	-	-
Valor medio	7,45	372,3	Valor medio	13,46	468,2
Desviación típica:	49,84		Desviación típica:	37,17	

Tabla 7: Resumen de los resultados de los ensayos de flexión de láminas cerámicas obtenidas por colaje de cintas, con un 60% de NiO, según la norma ASTM 1161-02c (34).

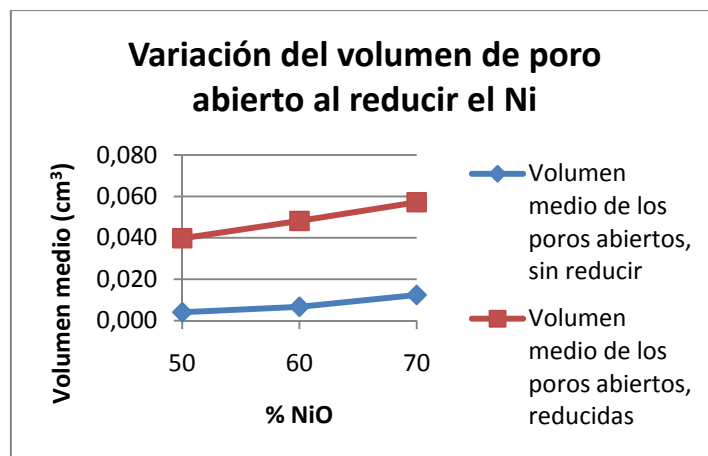
Valores de σ_f de más de 400 MPa, se consideran ya de muy alta resistencia (33). Así, estos resultados confirman que la cerámica obtenida va a tener una resistencia estructural suficiente para soportar la membrana de la pila de combustible.

3.1.8 Medida de la porosidad

La densidad de las distintas muestras se determina por el método Arquímedes para materiales porosos. El método se describe en el 60 C.3, en el cual se incluyen también los resultados que se resumen en la Gráfica 7 y la Gráfica 8.



Gráfica 7: Densidad de la cerámica antes y después de la reducción del níquel.



Gráfica 8: Volumen de poro abierto antes y después de reducir el níquel.

Como se puede ver, la reducción produce una disminución de la densidad y un aumento del volumen de los poros, lo cual beneficia el funcionamiento del ánodo, al facilitar la penetración del hidrógeno hacia los TPB y la evacuación del agua formada. Se confirma además que un mayor contenido de NiO en la suspensión, conduce a láminas finales con una mayor porosidad, al aumentar esta al reducirse a níquel metálico. Por otro lado, la mezcla con 70% de NiO da lugar a un cermet de menor densidad, lo que supone una menor estabilidad estructural. Por este motivo, se descarta el uso de esta proporción de NiO en el ánodo final.

3.2.9 Laminado en frío

El ánodo en verde se obtiene por laminado, mediante la compresión de varias cintas en verde apiladas a temperaturas superiores a la temperatura de transición vítrea del aglomerante utilizado, de forma que la cerámica en verde tenga un comportamiento gomoso. Las cintas utilizadas para formar el ánodo serán de composiciones seleccionadas, de forma que se obtenga una estructura con una composición variable. La bibliografía recomienda una variación gradual que pase de una alta porosidad y tamaño de grano “grande” a una zona de porosidad más fina y electrocatalíticamente más activa, en contacto con el electrolito (10). Esto implica en nuestro caso, una variación de mayor proporción de NiO a menor, conforme nos acercamos al electrolito. Además la mayor cantidad de níquel en la base del ánodo permitirá una mejor colección de la corriente de la pila de combustible.

Para una laminación ideal, la frontera entre dos cintas adyacentes debería ser indetectable tras la compresión. De acuerdo con Hellebrand (33), durante el proceso de termo-compresión se puede lograr esto únicamente, si las partículas individuales de la superficie de las cintas en contacto migran y penetran en la región de la entrecara, de tal forma que suavizan la microrrugosidad de las cintas y forman una estructura homogénea. Para iniciar el movimiento de las partículas, no sólo es necesario seleccionar las temperaturas correctas y las presiones adecuadas, si no también, las composiciones de las cintas empleadas deben tener unas relaciones volumétricas optimizadas entre las partículas cerámicas, los aditivos y los poros.

Para este proceso se utiliza una laminadora de cilindros planos, con separación ajustable. Se realizan pruebas de unión de dos láminas con distintos grados de compresión, para determinar el porcentaje de reducción de grosor a aplicar en el laminado. Tras eliminar las que a simple vista se apreciaba que no se adherían o que la compresión era claramente excesiva, se sinterizan y

reducen dos muestras. Estas muestras se cortan y se preparan para un análisis en el SEM, donde se toman imágenes que muestran la calidad de la unión de las capas.

Las imágenes obtenidas demuestran que la muestra preparada con una reducción del 60% tiene una unión entre capas suficiente, aunque aparece algún pequeño defecto no repetitivo de unión que sugiere que nos encontramos en un valor límite de compresión para que la unión de las capas sea adecuada (ver Foto 6 y Foto 7). Por el contrario, la muestra preparada con una reducción del 70%, carece de defectos (ver). Se incluyen más imágenes en el Anexo C.5.3.

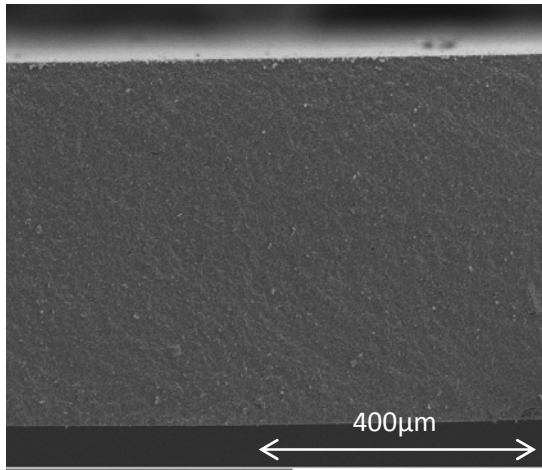


Foto 6: Muestra con compresión al 60% a 140 aumentos.

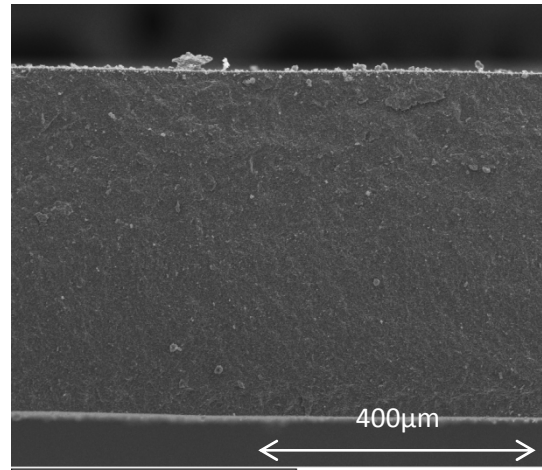


Foto 8: Muestra con compresión al 70% a 140 aumentos.

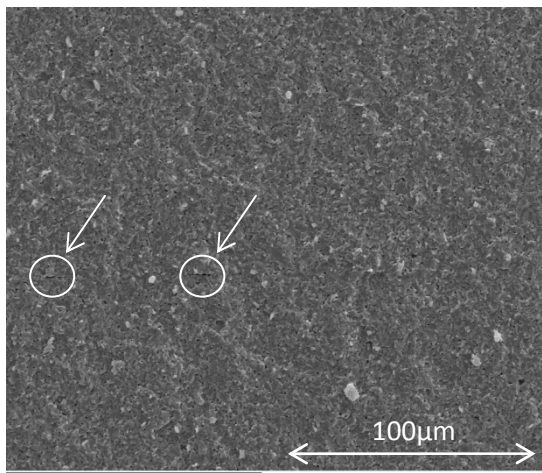


Foto 7: Muestra con compresión al 60% a 500 aumentos, donde se aprecia algún ligero defecto.

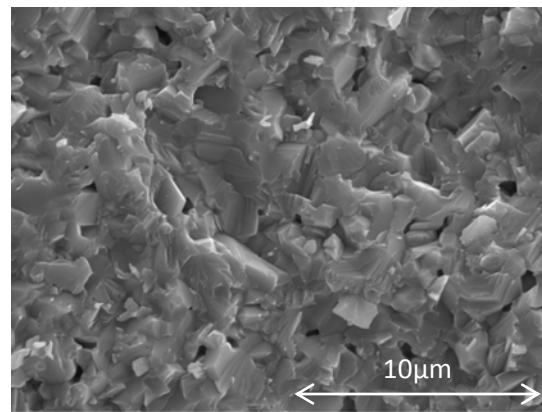


Foto 9: Detalle de la muestra con compresión del 70% a 5000 aumentos, donde se puede apreciar la porosidad del cermet.

De este modo, se determina que una reducción de grosor de al menos un 60% produce uniones de buena calidad y que el método es pues de utilidad en la fabricación de los ánodos.

3.2.10 Caracterización del ánodo

Tras la comprobación del método, se procede a la laminación de tres ánodos de 2 láminas fabricadas con un 60% de NiO, y una lámina fabricada con un 50% de NiO. Se aplican reducciones de tamaño del 50%, 60% y 65%, para su posterior sinterización y reducción, con el objetivo de

inspeccionar muestras en el microscopio óptico. Una muestra de cada tipo se reserva también para medir la resistencia eléctrica de la misma.

Inspección por microscopía óptica:

Tras la debida preparación de las muestras, se realiza una observación de una muestra realizada con cada porcentaje de compresión, mediante un microscopio óptico OLYMPUS BH2-MA-2 con objetivos de x10, x50 y x100 (ver Anexos C.5.1 y C.5.2). En ninguna de las tres muestras se aprecian las uniones entre las distintas capas. Tan sólo se puede diferenciar la capa de la lámina hecha con un 50% de NiO, por un ligero cambio de tonalidad en la superficie (ver Foto 10, Foto 11, Foto 12, Foto 13 y Foto 14). Dicho cambio de tonalidad (más oscuro al óptico) es debido a la menor concentración de níquel en la capa. Queda patente que la compresión al 50%, que en el apartado 3.2.8 parecía situarse en la frontera del valor de compresión adecuado, constituye un valor perfectamente válido.



Foto 10: Muestra comprimida al 50%.

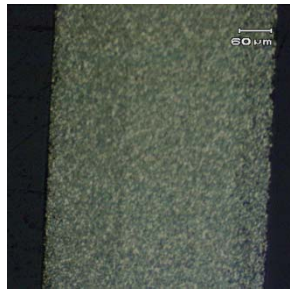


Foto 11: Muestra comprimida al 60%.

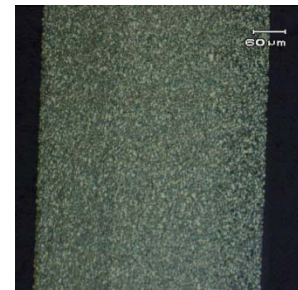


Foto 12: Muestra comprimida al 65%.

Sí que se observan en las tres muestras, defectos no repetitivos y no coincidentes con las zonas de unión entre capas, por lo que no pueden achacarse a una falta de adhesión entre láminas. Estos defectos pueden deberse a la presencia de burbujas en la suspensión tras su colaje o a pequeñas inhomogeneidades en la densidad del cermet, que han sufrido arranque de material durante el proceso de esmerilado y pulido de la preparación de las muestras para microscopía.

En todo caso, la presencia de algún macroporo aislado, no tiene porqué suponer un serio problema estructural para el conjunto del ánodo y, por otro lado, facilita la movilidad de los gases por el mismo. En la Foto 13 y la Foto 14, se aprecian los microporos generados por la transformación del óxido de níquel a níquel metálico, así como una muy homogénea distribución de las tres fases del cermet (níquel, YSZ y poro). Se incluyen más imágenes en el Anexo C.5.2.



Foto 13: Muestra comprimida al 50%. Unión entre láminas de distinta composición.

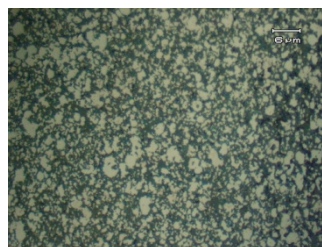


Foto 14: Muestra comprimida al 50%. Unión entre láminas de igual composición.

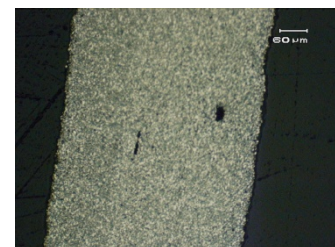


Foto 15: Defectos no repetitivos en muestra comprimida al 50%.

Medidas de resistividad:

La medición se realiza de forma indirecta por el método de cuatro puntos (ver Anexo C.6.1), para lo que se utilizan una fuente de corriente 220 Keithley Programmable y un microvoltímetro Hewlett Packard 34401A.

Los valores obtenidos son los que aparecen en la Tabla 8.

Compresión (%)	ρ ($\mu\Omega$ cm)	Error máximo *
50	126,8	± 10 %
60	115,6	± 10 %
65	120,2	± 10 %

* Es el error máximo, propio de esta técnica, debido fundamentalmente a la exactitud de los contactos.

Tabla 8: Resistividad de las muestras analizadas.

Valores de resistividad se pueden encontrar en la literatura: $112 \pm 11 \mu\Omega$ cm (3), $256 \mu\Omega$ cm (35) y $833 \mu\Omega$ cm (36). Estos datos concluyen que las muestras fabricadas tienen una resistividad baja, en comparación con las elaboradas por otros autores, lo que nos asegura una conductividad eléctrica óptima para nuestros ánodos. En base a estos datos, una compresión del 60% parece ser la más adecuada, al presentar una menor resistividad.

3.2.11 Cinta para ánodo mejorado

Como trabajo adicional, una vez finalizado el trabajo objeto del proyecto y con el fin de mejorar el ánodo incrementando el número de TPB en el mismo en la zona de máxima actividad electroquímica, se intenta realizar una lámina con una concentración del 50% de NiO, con un tamaño medio de partícula de unos 830 nm.

Partiendo de la misma receta base que anteriormente, se obtiene una suspensión de una viscosidad extremadamente baja. Se realiza una batería de pruebas, para ver la evolución de la viscosidad de la suspensión, variando tan solo las cantidades de los aditivos de la mezcla. A pesar de que las viscosidades siguen siendo excesivamente bajas, se obtienen datos que indican determinadas tendencias en la evolución de la viscosidad en función de la variación de los aditivos:

1. La reducción del tamaño de grano de los polvos disminuye la viscosidad.
2. La adición de más dispersante incrementa ligeramente la viscosidad.
3. La adición de más humectante disminuye la viscosidad.
4. El uso del desespumante disminuye la viscosidad.
5. El aumento de la cantidad de aglomerantes, aumenta la viscosidad sensiblemente.

Estas tendencias sólo pueden considerarse orientativas, ya que la complejidad de las interacciones que se pueden producir en las suspensiones al variar cualquier ingrediente, parámetro o paso del proceso de elaboración, puede dar lugar a cambios en las mismas.

Con estos resultados, se hace una nueva suspensión según la receta base, incrementando la carga de sólidos de un 20% en volumen a un 35% y el dispersante del 0,4% al 0,8% de los sólidos. Esto

da como resultado una viscosidad semejante a la obtenida en los ensayos anteriores para una concentración del 50% de NiO y un 0,4% de dispersante. Con esta suspensión, se procede al colaje, para la obtención de una lámina en verde. El resultado es una lámina que presenta algunas grietas, lo que denota que es necesaria una optimización del proceso, comenzando por una mejor homogeneización de la mezcla.

4. Conclusiones

Los resultados que se han ido obteniendo en cada paso del proyecto han sido ya comentados en los apartados correspondientes, por lo que en este apartado se van a comentar los aspectos y conclusiones más relevantes del desarrollo del proyecto.

- La utilización de cermets de Ni-YSZ como ánodo de soporte en las membranas para SOFC constituye una buena solución a las muchas exigencias técnicas que se plantean en condiciones de servicio. Las limitaciones que ofrecen estos cermets pueden ser minimizadas, revertidas o evitadas, según los casos.
- Un hecho relevante de este proyecto es **el uso del proceso de colaje en cinta en base acuosa, evita la utilización de solventes orgánicos**, disminuyendo así de forma considerable los problemas de seguridad y medioambientales que generan, además de suponer un menor coste en materias primas para la elaboración del ánodo, y facilitar el cumplimiento de la legislación vigente. El uso de solventes orgánicos facilita algunos aspectos del proceso de colaje en cinta, como evitar problemas debidos a la tensión superficial del solvente o facilitar el secado de la lámina, por lo que es el medio más habitual de preparación de la suspensión precursora.
- Un aspecto novedoso que presenta este proyecto es que **el laminado en frío ha permitido la elaboración de un cermet con capas de diferente funcionalidad**, sin que se hayan presentado problemas de unión entre las distintas capas. Esta es una de las grandes ventajas del proceso de fabricación utilizado. El colaje en cinta, seguido del laminado en frío para conformar un sandwich con el grosor final deseado, demuestra ser un **proceso muy recomendable y fácil de escalar**. Estos procesos son de uso extendido en la industria de la cerámica técnica, por lo que la aplicación de los mismos a la fabricación de ánodos para SOFC, es sencilla.
- La conjunción del **colaje en cinta con el laminado en frío puede llegar a realizarse en línea**, obteniendo el ánodo en verde de un solo paso de producción, una vez que está preparada la suspensión precursora. Esto supone **una producción más rápida y barata**, con menos pasos intermedios que puedan afectar a la calidad final del producto.
- La elaboración de la suspensión precursora del cermet no presenta dificultades distintas a las que se presentan en la fabricación de otras cerámicas técnicas industriales, por lo que el control de sus parámetros con vistas a una fabricación óptima por colaje de cintas, no constituye un reto especial para una empresa especializada que disponga de los medios habituales de producción y control de calidad. Aún así, la preparación de la suspensión para un proceso de colaje de cintas, es el paso más delicado de todos, dado que va a condicionar de forma muy importante el proceso de colaje de cintas, que es muy dependiente de la reología de la suspensión precursora. Este aspecto adquiere una gran relevancia al considerar la necesidad de obtener una buena repetibilidad del proceso, si se trata de un proceso por lotes, o la obtención de un proceso controlado, si hablamos de un proceso continuo. La obtención de una suspensión precursora homogénea, estable, sin

burbujas y de una viscosidad adecuada para el colaje de cintas, es vital para la obtención de una buena lámina en verde.

- De las numerosas pruebas realizadas, queda patente que es importante disponer de medios adecuados para asegurar la reproducibilidad de los procesos y resultados. Esto tiene especial relevancia en el caso del dispositivo de laminado o doctor blade, puesto que con el equipo manual utilizado, la reproducibilidad viene muy condicionada por el operador, siendo imposible el control de todas las variables necesarias.

Cumplimiento de los objetivos:

Puesto que el objetivo principal del proyecto era el desarrollo de ánodos basados en cermets de circona estabilizada con YSZ y níquel, por la técnica de laminación en base acuosa, para su utilización en la construcción de membranas planas soportadas en ánodo para SOFC de alta temperatura, queda patente en base a esta memoria, que se ha cumplido ampliamente. Se han fabricado los ánodos y se ha verificado que cumplen los requisitos para su buen funcionamiento. Además de esto, se ha iniciado el trabajo para una mejora del ánodo en base a la utilización de una capa funcional diferente a la utilizada para elaborar los ánodos previstos.

Aplicación y posibilidades de mejora:

El cermet desarrollado en este proyecto es aplicable a la fabricación de ánodos de soporte para membranas de pilas SOFC.

Tanto el propio ánodo como su proceso de fabricación son susceptibles de mejora, dando pie para una línea completa de investigación en SOFC planas.

En lo que respecta al ánodo en sí, es deseable el estudio del comportamiento de este ánodo en una pila completa.

El desarrollo de la mejora planteada en el apartado 3.2.11, basada en el incremento del número de TPB presentes en el ánodo, podría suponer una mejora de sus características de funcionamiento electroquímico.

Por otro lado, sería interesante el estudio de la aplicación a este ánodo de diversas mejoras que se mencionan en numerosos artículos de investigación, con vistas a obtener un ánodo con buenas características electroquímicas y de envejecimiento.

En lo que respecta al proceso de fabricación, se podría estudiar la necesidad de precalcinar los polvos de partida, ya que dependiendo de la forma en que son obtenidos, puede ser necesario para mejorar la calidad del ánodo resultante.

Otro aspecto a investigar es el nivel de la afección de las impurezas en el cermet, en su funcionamiento en la pila, puesto que el nivel de impurezas en la YSZ afecta a la conductividad iónica de la misma.

Se podría evaluar la posibilidad de incorporar capas adicionales al ánodo en el laminado en frío, tratando de incorporar elementos como el electrolito en el mismo paso, por ejemplo.

También podría ser objeto de investigación la posibilidad de realizar una sinterización por láser, en lugar de en un horno. Esto podría aportar un ahorro energético importante al proceso.

Finalmente, el proyecto más interesante de todos y de carácter absolutamente multidisciplinar sería el del desarrollo de una SOFC completa con la colaboración de varios departamentos de la Universidad de Zaragoza, abarcando desde los materiales a utilizar, hasta los aspectos de control y funcionamiento en una instalación real.

Incidencias del desarrollo del trabajo:

Este trabajo ha estado muy marcado tanto por mi situación personal de padre y trabajador, además de estudiante y por el cambio de trabajo del director de este proyecto. Todo esto ha supuesto un mayor esfuerzo y tiempo de trabajo del que podría considerarse normal. He de agradecer muy especialmente a mi familia su apoyo incondicional durante todo este tiempo, pero también, por la ayuda y apoyo moral prestados, estoy muy agradecido a los codirectores del proyecto, Dr. Jonas Gurauskis y Dr. Miguel Angel Laguna y al ponente del mismo, Dr. José Ignacio Peña. Hay muchas personas más a las que debería nombrar, pero no hay suficiente espacio para hacerlo.

Desde el punto de vista profesional, este trabajo me ha servido de introducción al mundo de la investigación y me ha aportado muchos conocimientos de los diferentes aspectos relacionados con el tema del proyecto, que no se aprenden en unos estudios de ingeniería industrial. Como ingeniero, mi foco durante todo este tiempo ha estado en la repetibilidad y escalabilidad de lo que se hace en el laboratorio. En mi opinión, un gran esfuerzo investigador sirve de poco si no acaba repercutiendo en un beneficio tangible para la sociedad y, para ello, se debe tener como objetivo final, que el proceso o producto sea industrializable con el menor esfuerzo posible. Esta reflexión me lleva a la necesidad de recordar lo importante que es disponer de medios adecuados en los laboratorios de investigación. En muchos sectores industriales son más rentables los equipos auxiliares que los equipos de producción propiamente dichos y en los laboratorios, los medios auxiliares (utillajes, pequeños elementos automáticos en lugar de manuales, etc.) son los que realmente van a contribuir a la repetibilidad de tu trabajo.

5. Bibliografía

1. **Gurauskis, J. et al.** 2008, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, págs. 2673-2680.
2. **Gurauskis, J.** Desarrollo de Materiales Laminados de Alúmina-Circona Reforzados por Tensiones Residuales. [ed.] Instituto de Cerámica y Vidrio. *Tesis Doctoral*. Madrid : Universidad Autónoma de Madrid, 2006.
3. **Laguna-Bercero, Miguel Angel.** Cermets Texturados de Ni-YSZ y Co-YSZ para Anodos SOFC. *Tesis doctoral*. Zaragoza : Universidad de Zaragoza, 2005.
4. **Rhodes, Martin.** *Introduction to Particle Technology – Second Edition*. s.l. : Wiley, 2008.
5. *Ceramics in Solid Oxide Fuel Cells*. **Huijsmans, J.P.P.** 2001, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, Vol. 5.
6. **Backhaus-Ricoult, M.** 2008, *Solid State Sciences*, Vol. 10, págs. 670-688.
7. *Los Materiales Cerámicos y el Reto Energético*. **Orera Clemente, Víctor Manuel.** Zaragoza : s.n., 14 de junio de 2007. Discurso de Ingreso en la Real Academia de Ciencias Exactas, Físicas, Químicas y Naturales de Zaragoza.
8. **Gaudon, M. et al.** 2003, *Solid State Sciences*, Vol. 5, págs. 1377-1383.
9. **Matsui, K. et al.** 2008, *Acta Materialia*, Vol. 56, págs. 1315–1325.
10. **Shingal, Subhash C. y Kendall, Kevin.** *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications*. Amsterdam : Elsevier, 2007.
11. **de Ridder, M. et al.** 2003, *Solid State Ionics*, Vol. 158, págs. 67-77.
12. **Rossmesl, J. y Bessler, W.G.** 2008, *Solid State Ionics*, Vol. 178, págs. 1694–1700.
13. **Hamann, C.H., Hamnett, A. y Vielstich, W.** *Electrochemistry (2nd ed.)*. s.l. : Wiley-VCH, 2007.
14. **Balachandran, U., y otros.** *Material and Fabrication Challenges in the Development of Monolithic Solid Oxide Fuel Cells*. IEEE. 1989. CH2781-3/89/0000-1541.
15. **Mori, H. et al.** 2003, *Applied Catalysis A: General*, Vol. 245, págs. 79-85.
16. **Hattori, M. et al.** 2004, *Journal of Power Sources*, Vol. 126, págs. 23-27.
17. **Faes, A. et al.** 2010, *Journal of Power Sources*, pág. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.07.092. Artículo en prensa.
18. **Ramamoorthy, R. et al.** 1999, *Solid State Ionics*, Vol. 123, págs. 271 –278.
19. **Yu, J.H. et al.** 2007, *Journal of Power Sources*, Vol. 163, págs. 926-932.

20. **Gorte, R.J. y Vohs, J.M.** 2009, *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, Vol. 14, págs. 236–244.
21. **Gonzalo-Juan, I. et al.** 2010, *Journal of Membrane Science*, Vol. 352, págs. 55-62.
22. **Kim, S. et al.** 2006, *Journal of Power Sources*, Vol. 163, págs. 392-397.
23. **Talebi, T. et al.** 2010, *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 35, págs. 9440-9447.
24. **Faes, A. et al.** 2011, *Journal of Power Sources*, pág. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.11.146. Artículo en prensa.
25. **Pihlatie, M. et al.** 2009, *Journal of Power Sources*, Vol. 193, págs. 322-330.
26. **Yokokawa, H. et al.** 2008, *Journal of Power Sources*, Vol. 182, págs. 400-412.
27. **Koide, H. et al.** 2000, *Solid State Ionics*, Vol. 132, págs. 253 –260.
28. **Matsushima, T. et al.** 1998, *Solid State Ionics*, Vol. 111, págs. 315-321.
29. **Timakul, P. et al.** 2008, *Ceramics International*, Vol. 34, págs. 867-871.
30. **Montinaro, D. et al.** 2006, *Solid State Ionics*, Vol. 177, págs. 2093-2097.
31. **Will, J. et al.** 2000, *Solid State Ionics*, Vol. 131, págs. 79-96.
32. **Mistler, Richard E. y Twiname, Eric R.** *Tape Casting Theory and Practice*. Westerville : The American Ceramic Society, 2000. 1-57498-029-7.
33. **Cahn, R.W., Haasen, P. y Kramer, E.J.** *Materials Science and Technology, A Comprehensive Treatment: Processing of Ceramics Part 1*. [ed.] R.J. Brook. Weinheim : VCH, 1996. Vol. 17 A.
34. **ASTM.** ASTM 1161-02c. s.l. : ASTM.
35. **Simwonis, D., Tietz, F. y Stöver, D.** 2000, *Solid State Ionics*, Vol. 132, págs. 241-251.
36. **Skamoutsos, D., y otros.** 2000, *Solid State Ionics*, Vol. 135, págs. 439-444.
37. **Naciones Unidas.** GEO-4: Perspectivas del Medio Ambiente Mundial. *Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente*. [En línea] 2007. <http://www.unep.org/geo/geo4>.
38. **International Energy Agency.** World Energy Outlook 2008: Resumen ejecutivo. [En línea] 2008. http://www.worldenergyoutlook.org/docs/weo2008/WEO2008_es_spanish.pdf.
39. **Acumentrics Corporation.** [En línea] <http://www.acumentrics.com/>.
40. **EG&G Technical Services, Inc.** *Fuel Cell Handbook*. [ed.] U.S. Department of Energy, Office of Fossil Energy y National Energy Technology Laboratory. Noviembre de 2004.
41. **Sato, K. et al.** 2009, *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 29, págs. 1119-1124.

5 Índices

5.1 Índice de Figuras

Figura 1: Esquema de una monocelda soportada en el ánodo, con medidas típicas de sus componentes.	10
Figura 2: Los tres polimorfos de la circonita.	10
Figura 3: Diagrama de fases del sistema ZrO_2 - Y_2O_3 . C=cúbica, M=monoclínica, T=Tetragonal. (Fuente: (8)).....	11
Figura 4: Conductividad eléctrica del ánodo a 1000 °C frente al porcentaje en volumen de níquel. (Fuente: (14)).....	12
Figura 5: Coeficiente de expansión térmica en función del % en volumen de NiO del ánodo. (Fuente: (14)).....	12
Figura 6: Resumen de ventajas y desventajas del uso de cermetos de Ni-YSZ en SOFCs.	14
Figura 7: Dependencia de la conductividad y la resistencia del ánodo, en función de la proporción en volumen de Ni/YSZ. (Fuente: (27)).....	15
Figura 8: Relación entre la potencia máxima de salida y la proporción de Ni/YSZ, con un área activa de 2 cm ² , 200 cm ³ /min de hidrógeno como gas anódico y 1000 cm ³ /min de oxígeno como gas catódico. (Fuente: (27)).....	15
Figura 9: Esquema del proceso básico de fabricación del ánodo. Los efectos de escala y las características específicas de la suspensión, pueden hacer que el proceso fabril sea ligeramente diferente.....	17

5.2 Índice de Fotos

Foto 1: Zetasizer Nano-ZS.	20
Foto 2: Equipo de ultrasonidos.	24
Foto 3: Molino planetario de bolas.....	24
Foto 4: Equipo de colaje de cintas.	25
Foto 5: Anodos sinterizados, listos para ser sometidos al tratamiento en atmósfera reductora. ..	25
Foto 6: Muestra con compresión al 60% a 140 aumentos.....	29
Foto 7: Muestra con compresión al 60% a 500 aumentos, donde se aprecia algún ligero defecto.	29
Foto 8: Muestra con compresión al 70% a 140 aumentos.....	29
Foto 9: Detalle de la muestra con compresión del 70% a 5000 aumentos, donde se puede apreciar la porosidad del cermet.	29
Foto 10: Muestra comprimida al 50%.....	30
Foto 11: Muestra comprimida al 60%.....	30
Foto 12: Muestra comprimida al 65%.....	30
Foto 13: Muestra comprimida al 50%. Unión entre láminas de distinta composición.....	30
Foto 14: Muestra comprimida al 50%. Unión entre láminas de igual composición.	30
Foto 15: Defectos no repetitivos en muestra comprimida al 50%.	30

5.3 Índice de Gráficas

Gráfica 1: Potencial Zeta de las diluciones con distinta concentración de dispersante.	20
Gráfica 2: Viscosidad de las suspensiones de NiO-YSZ al 50%, en función de la cizalla y la cantidad de dispersante.	21
Gráfica 3: Viscosidad de las suspensiones de NiO-YSZ al 60%, en función de la cizalla y la cantidad de dispersante.	22
Gráfica 4: Viscosidad de las suspensiones de NiO-YSZ al 70%, en función de la cizalla y la cantidad de dispersante.	22
Gráfica 5: Viscosidad de las suspensiones de NiO-YSZ en función de la cantidad de dispersante. .	23
Gráfica 6: Rampa de calcinación y sinterizado.	26
Gráfica 7: Densidad de la cerámica antes y después de la reducción del níquel.	27
Gráfica 8: Volumen de poro abierto antes y después de reducir el níquel.	28

5.4 Índice de Tablas

Tabla 1: Tipos de SOFC de membrana plana.	9
Tabla 2: Receta original de la suspensión.	18
Tabla 3: Detalles de los polvos cerámicos de partida.	19
Tabla 4: Cizalla generada en la suspensión en función de la apertura (gap) y la velocidad lineal de la máquina de colaje de cintas.	21
Tabla 5: Combinaciones resultantes de % NiO y % Dispersante.	23
Tabla 6: Recetas finales optimizadas.	24
Tabla 7: Resumen de los resultados de los ensayos de flexión de láminas cerámicas obtenidas por colaje de cintas, con un 60% de NiO, según la norma ASTM 1161-02c (34).	27
Tabla 8: Resistividad de las muestras analizadas.	31