



**Universidad**  
Zaragoza

# Proyecto Fin de Carrera

## CARACTERIZACIÓN, INTEGRACIÓN Y COMPORTAMIENTO DE NUEVOS MATERIALES TIPO OXIAPATITA EN UNA PILA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO MICROTUBULAR

Autor

Samuel Poblador Cester

Directores

Alodia Orera Utrilla

Miguel Ángel Laguna Bercero

Ponente

Patricia Beatriz Oliete Terraz

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

2014





**Escuela de  
Ingeniería y Arquitectura  
Universidad Zaragoza**

Proyecto Fin de Carrera  
Ingeniería Industrial

# CARACTERIZACIÓN, INTEGRACIÓN Y COMPORTAMIENTO DE NUEVOS MATERIALES TIPO OXIAPATITA EN UNA PILA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO MICROTUBULAR

Autor

Samuel Poblador Cester

Directores

Alodia Orera Utrilla

Miguel Ángel Laguna Bercero

Ponente

Patricia Beatriz Oliete Terraz

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



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



# Caracterización, integración y comportamiento de nuevos materiales tipo oxiapatita en una pila de combustible de óxido sólido microtubular

## RESUMEN

---

En este proyecto se ha fabricado una pila de combustible de óxido sólido (SOFC) de tipo microtubular soportada sobre ánodo con dos nuevos materiales de tipo oxiapatita,  $\text{La}_{9.67}\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$  y  $\text{La}_{9.67}\text{Si}_3\text{Ge}_3\text{O}_{26.5}$ , sustituyendo el material de electrolito que se utiliza actualmente, la YSZ (circona estabilizada con itria), lo que permite bajar el punto de operación del sistema de los  $1000^\circ\text{C}$  al rango de los  $700 - 800^\circ\text{C}$  debido a los mejores valores de conducción de los iones de oxígeno a temperaturas intermedias que presenta este tipo de materiales. Para ello se ha tenido que:

1. Sintetizar las oxiapatitas, realizando las mezclas, moliendas y tratamientos térmicos adecuados, comprobando después su cristalinidad y pureza mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman así como sus propiedades de conducción iónica mediante espectroscopia de impedancias (EIS).
2. Caracterizar y optimizar la morfología del polvo de los compuestos obtenidos para su posterior utilización en la fabricación de las pilas, diferenciando a que parte de la pila esté destinado cada polvo, ya sea para ánodo, electrolito o cátodo. Para ello, se ha estudiado la distribución del tamaño de partícula, se han realizado ensayos de dilatometría para determinar las temperaturas de sinterización del electrolito y por último, se han llevado a cabo ensayos de reología de las suspensiones para optimizar el proceso de dip-coating (recubrimiento por inmersión) por el que se deposita el electrolito y el cátodo sobre el ánodo.
3. Una vez optimizados los parámetros, se han fabricado los ánodos (con una mezcla de NiO y oxiapatita) mediante CIP (prensado isostático en frío) y un posterior tratamiento térmico de presinterización. A continuación, se han hecho múltiples pruebas de deposición de electrolito sobre el ánodo mediante la técnica de dip-coating con un posterior tratamiento térmico de sinterización. Por último, después de obtenerse una correcta integración entre el ánodo y la capa de electrolito, se ha depositado el cátodo (mezcla de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  y oxiapatita) sobre el electrolito. La integración entre las diferentes capas que componen la pila, así como los espesores de cada una de las fases, se ha estudiado mediante las técnicas de microscopía óptica (OM) y electrónica de barrido (SEM).
4. Finalmente, como se ha logrado con éxito la integración de las distintas capas, se ha reducido el NiO a Ni metálico en el ánodo dejando la pila en su forma funcional, y se ha realizado la caracterización electroquímica mediante el control del voltaje a circuito abierto (OCV) y con medidas de las curvas intensidad-voltaje (I-V).



# Índice

1. Introducción.....	1
1.1 Ámbito de desarrollo del proyecto.....	1
1.2 Objetivo y alcance del proyecto.....	1
1.3 Pilas de combustible.....	2
1.4 Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC).....	2
1.4.1 Conceptos generales .....	2
1.4.2 Requisitos comunes de los componentes.....	3
1.4.3 Ánodo .....	3
1.4.4 Electrolito .....	3
1.4.5 Cátodo .....	4
1.4.6 Problemática actual y vías de solución.....	4
1.5 Propiedades de las oxapatitas.....	5
1.5.1 Estructura.....	5
1.5.2 Mecanismo de conducción.....	5
1.6 Proceso general del fabricado de la pila.....	6
2. Síntesis de las oxapatitas .....	7
2.1 Introducción .....	7
2.2 Mezcla estequiométrica .....	7
2.3 Molienda de bolas.....	8
2.4 Compactado .....	9
2.5 Tratamiento térmico (síntesis).....	9
2.6 Comprobación de la pureza de la síntesis .....	9
2.6.1 Espectroscopia Raman .....	9
2.6.2 Difractometría por rayos X.....	10
2.7 Medida de conductividad de las oxapatitas (EIS) .....	12
3. Procesado, caracterización y optimización de los polvos de oxapatita.....	14
3.1 Tamaño y morfología del polvo deseado .....	14
3.1.1 Polvo para ánodo.....	14
3.1.2 Polvo para electrolito .....	14
3.1.3 Polvo para cátodo.....	14
3.2 Métodos de caracterización .....	14
3.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM) .....	14
3.2.2 Espectrometría de Correlación Fotónica (DLS).....	15
3.3 Procesos de transformación aplicados a los polvos.....	16
3.3.1 Molienda con mortero .....	16
3.3.2 Molienda de bolas .....	16
3.3.3 Atrición.....	16
3.3.4 Ultrasonidos de alta intensidad.....	17
3.4 Dilatometría de electrolito.....	17
3.5 Densimetría.....	18
3.6 Pastas de electrolito y cátodo. Caracterización reológica.....	19
4. Fabricación de pilas .....	20
4.1 Ánodo. Fabricación y caracterización .....	20
4.1.1 Mezcla para ánodo .....	20
4.1.2 Preforma tubular .....	20

4.1.3	Prensado isostático en frío (CIP)	20
4.1.4	Presinterizado	21
4.1.5	Dilatometría de ánodo	21
4.2	Deposición de la capa de electrolito	21
4.2.1	Dip-coating	21
4.2.2	Resultados y optimización de parámetros	22
4.3	Cosinterizado (ánodo + electrolito)	23
4.3.1	Estudio dilatométrico	23
4.3.2	Estudio de reactividad	25
4.4	Integración del cátodo	26
4.4.1	Dip-coating	26
4.4.2	Sinterizado	26
5.	Caracterización electroquímica de la SOFC	27
5.1	Preparación de las pilas	27
5.1.1	Muestras a preparar	27
5.1.2	Montaje en tubos	27
5.1.3	Montaje de contactos eléctricos	27
5.2	Montaje de equipo y caracterización electroquímica	28
5.2.1	Montaje de equipo	28
5.2.2	Comprobación de la integridad estructural	28
5.2.3	Tratamiento de reducción y medida OCV	29
5.2.4	Curvas intensidad-voltaje	30
6.	Conclusiones	31
6.1	Visión global	31
6.2	Conclusiones por fases de desarrollo	31
6.3	Líneas futuras	33
	Bibliografía	34
	Tabla de figuras	35
	Lista de abreviaturas	38
A1.	Pilas de combustible	40
A1.1	Reseña histórica	40
A1.2	Tipos de pilas de combustible	41
A2.	Oxiapatitas	43
A2.1	El mineral de apatita	43
A2.2	Silicatos (germanatos)	43
A2.2.1	Concepto	43
A2.2.2	Clasificación estructural	44
A2.3	Sistema binario $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$	45
Anexo 3.	Elaboración de mezclas y pastas	46
A3.1	Aditivos químicos utilizados	46
A3.1.1	Alcohol de polivinilo (PVA)	46
A3.1.2	Butiral de polivinilo (PVB)	46
A3.1.3	Beycostat C213	46
A3.2	Mezclas para ánodo	47
A3.2.1	Condiciones y cálculos previos	47
A3.2.2	Proceso de fabricación de la mezcla	49
A3.2.3	Mezclas realizadas	50



A3.3 Pasta de electrolito .....	51
A3.3.1 Condiciones y cálculo.....	51
A3.3.2 Proceso de fabricación de la pasta .....	51
A3.3.3 Pastas de electrolito realizadas .....	52
A3.4 Pasta de cátodo.....	53
A3.4.1 Condiciones y cálculo.....	53
A3.4.2 Proceso de fabricación de la pasta .....	53
A3.4.3 Pasta de cátodo realizada .....	54
Anexo 4. Técnicas de procesado .....	55
A4.1 Molienda de bolas.....	55
A4.2 Atrición .....	56
A4.3 Compactado .....	56
A4.3.1 Prensado uniaxial.....	56
A4.3.2 Prensado isostático (CIP).....	56
A4.4 Sinterizado .....	57
A4.5 Dip-coating .....	58
Anexo 5. Técnicas de caracterización.....	59
A5.1 Espectroscopia Raman .....	59
A5.2 Difracción de rayos X .....	60
A5.2.1 Concepto .....	60
A5.2.2 Equipo utilizado.....	60
A5.2.3 Medidas realizadas .....	60
A5.3 Microscopía electrónica.....	61
A5.4 Espectrometría de Correlación Fotónica.....	62
A5.5 Dilatometría.....	63
A5.5.1 Concepto .....	63
A5.5.2 Dilatómetro.....	63
A5.5.3 Tratamiento de datos .....	63
A5.5.4 Ejemplo de dilatometrías analizadas .....	64
A5.7 Reometría .....	65
A5.7.1 Reología. Concepto y aplicación en el reómetro.....	65
A5.7.2 Equipo de medida .....	66
A5.7.3 Proceso de medida.....	66
A5.8 Espectroscopia de impedancia compleja.....	67

# 1. Introducción

## 1.1 Ámbito de desarrollo del proyecto

Este proyecto se enmarca dentro de una línea de trabajo de investigación en materia de pilas de combustible de óxidos sólidos en el Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA, instituto mixto CSIC-Universidad de Zaragoza), en concreto, en el grupo de Procesado y Caracterización de Cerámicas Estructurales y Funcionales (ProCaCef).

## 1.2 Objetivo y alcance del proyecto

El principal objetivo de este proyecto es la fabricación de una pila de combustible de óxido sólido (SOFC) de tipo microtubular soportada sobre ánodo cambiando los materiales convencionales que se utilizan actualmente de electrolito, como la YSZ (circona estabilizada con itria), por dos nuevos materiales de tipo oxiapatita,  $\text{La}_{9.67}\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$  y  $\text{La}_{9.67}\text{Si}_3\text{Ge}_3\text{O}_{26.5}$  (abreviadamente LSO y LSGO), los cuales presentan mejores valores de conducción de los iones de oxígeno a temperaturas intermedias. Sin embargo, estos materiales presentan importantes limitaciones en su procesado, debido fundamentalmente a su difícil densificación, lo que hace necesario un estudio minucioso de su proceso de sinterización. Para ello se ha tenido que:

1. Sintetizar las oxiapatitas, realizando las mezclas, moliendas y tratamientos térmicos adecuados, comprobando después su cristalinidad mediante difracción de rayos X y espectroscopia Raman así como sus propiedades de conducción iónica mediante espectroscopia de impedancias (EIS).
2. Caracterizar y optimizar la morfología del polvo de los compuestos obtenidos para su posterior utilización en la fabricación de las pilas. Para ello, se ha estudiado la distribución del tamaño de partícula, se han realizado ensayos de dilatometría para determinar las temperaturas de sinterización del electrolito y por último, se han llevado a cabo ensayos de reología de las suspensiones para optimizar el proceso de dip-coating (recubrimiento por inmersión) por el que se deposita el electrolito y el cátodo sobre el ánodo.
3. Una vez optimizados los parámetros, se han fabricado los ánodos de NiO y oxiapatita, mediante CIP (prensado isostático en frío). Posteriormente, se han hecho múltiples pruebas de deposición de electrolito sobre el ánodo mediante la técnica de dip-coating y por último, se ha depositado el cátodo (mezcla de  $\text{Pr}_2\text{NiO}_4$  y oxiapatita) sobre el electrolito. La integración entre las diferentes capas que componen la pila, así como los espesores de cada una de las fases, se ha estudiado mediante las técnicas de microscopia óptica y de barrido (SEM).
4. Finalmente, como se ha logrado con éxito la integración de las multicapas, se ha realizado la caracterización electroquímica mediante el control del voltaje a circuito abierto (OCV) y medidas de las curvas intensidad-voltaje (I-V).

### 1.3 Pilas de combustible

Una pila de combustible, al igual que cualquier otro tipo de pila, es un dispositivo electroquímico que permite obtener una corriente eléctrica a partir de una reacción redox espontánea entre dos agentes químicos, uno que oxida (agente oxidante) y otro que es oxidado (agente reductor). En una pila de combustible, por lo general, el agente oxidante es el oxígeno de la atmósfera y el oxidado suele ser hidrógeno o un hidrocarburo, el cual es alimentado, puntual o continuamente, de ahí el término pila “de combustible”.

Como estos dispositivos permiten la generación directa de energía eléctrica a partir de la oxidación electroquímica de un combustible, evitan las limitaciones dictadas por el ciclo de Carnot que rigen el tradicional proceso de combustión. Con lo cual, se tratan de dispositivos que permiten un uso más eficiente de la energía química de un combustible. Otra de las ventajas de estos sistemas es su impacto ambiental, ya que como en la mayoría de casos se utiliza hidrógeno como combustible, no emiten CO<sub>2</sub>, siendo vapor de agua el único residuo.

Los distintos tipos de pilas de combustible existentes, como sus características y una breve reseña histórica se añaden en el anexo A1.

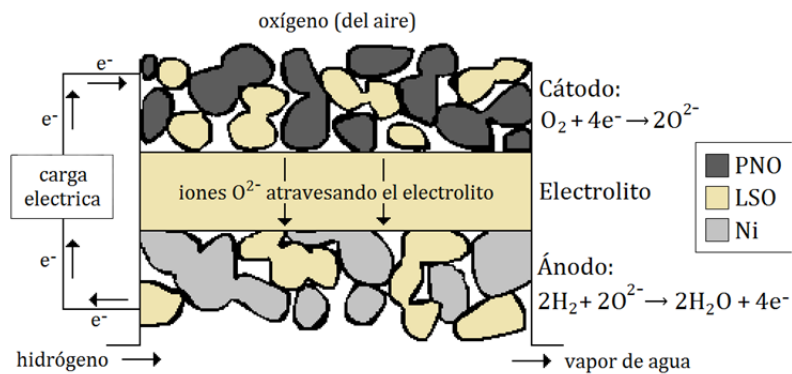
### 1.4 Pilas de combustible de óxido sólido (SOFC)

#### 1.4.1 Conceptos generales

Las pilas de combustible de óxido sólido, o SOFC (Solid Oxide Fuel Cell), son una clase de pilas de combustible caracterizadas por el uso de un material de óxido sólido como electrolito, por el cual los iones óxido (O<sup>2-</sup>) viajan desde el cátodo al ánodo, en el cual se forma el vapor de agua. Son dispositivos enteramente sólidos (tanto electrodo como electrolitos), a diferencia de otros tipos cuyos electrolitos son líquidos[1]. En la figura 3 se muestran las reacciones y los materiales que va a haber en las distintas partes de la SOFC que se va a fabricar en este proyecto.

Estas pilas son muy versátiles en la elección de combustibles, pueden utilizar tanto hidrógeno como algún hidrocarburo (principalmente metano).

Como el rango de temperaturas al que operan es muy elevado, entre los 600°C y 1000°C (condición necesaria para



**Figura 1.** Reacciones químicas y materiales que va a haber en las distintas partes de la SOFC construida en este proyecto.

la buena conductividad iónica del electrolito), las cinéticas de las reacciones de oxidación y reducción del hidrógeno y oxígeno que ocurren en el interior son muy rápidas, con lo que es indispensable la presencia de platino como electro catalizador, suponiendo una ventaja económica ya que se pueden utilizar otros mucho más baratos como el níquel.

### 1.4.2 Requisitos comunes de los componentes

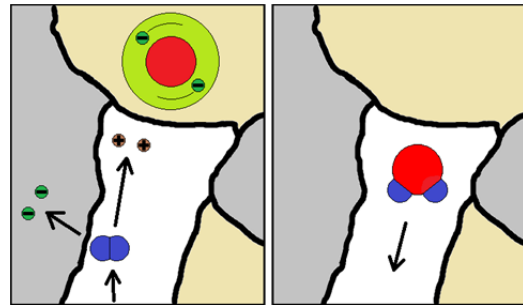
Todos los componentes de una SOFC deben tener una serie de requisitos comunes:

- Los componentes no deben reaccionar entre sí en las condiciones de fabricación y operación (temperatura y presión parcial de oxígeno), para evitar la posible formación de fases secundarias en las interfases, que pueden producir caídas óhmicas en la pila.
- La microestructura no debe evolucionar con el tiempo a la temperatura de trabajo, ya que de lo contrario se produciría una variación de la respuesta de la pila durante su funcionamiento.
- Los materiales deben presentar coeficientes de expansión térmica semejantes para minimizar roturas o separación de los mismos por fatiga mecánica.
- Es deseable que los componentes sean baratos y que su procesado sea sencillo de cara a su producción a gran escala y bajo coste.

### 1.4.3 Ánodo

En él se produce la oxidación electroquímica del combustible, concretamente en los llamados TPB (Triple Phase Boundary) que son los puntos donde coinciden poro, metal y cerámica. En la figura 5 se explica de una manera muy simple el proceso en un TPB.

El ánodo debe de ser poroso, para permitir el transporte gaseoso de las moléculas de  $H_2$  a los sitios de reacción (TPBs), y un conductor mixto, para conducir tanto el flujo de electrones como el de iones  $O^{2-}$ . En este proyecto se van a construir los ánodos con un cermet de níquel (que aportará la conductividad electrónica) y oxiapatita (que aportará la conductividad iónica) en una relación de volumen 1:1.



**Figura 2.** Reacciones químicas en un TPB. El  $H_2$  se disocia en dos  $e^-$  y dos protones. Los  $e^-$  son conducidos por el Ni hasta el contacto eléctrico y los protones se combinan con el ión  $O^{2-}$  en la superficie del LSO formando una molécula de  $H_2O$ .

### 1.4.4 Electrolito

Debe de actuar como:

- Conductor iónico: Cuanta mayor sea el flujo de iones  $O^{2-}$  mayor será la potencia que proporcionará la pila.
- Barrera electrónica: El electrolito debe aislar eléctricamente el ánodo del cátodo, sino habrá corrientes internas de fuga que disminuirán la potencia.
- Barrera física para gases: El tránsito de gases entre ambos lados de la pila implica una pérdida de rendimiento, y en caso de fugas sustanciales, una situación de riesgo por una posible explosión.

Por tanto, las características que debe tener el material que lo constituye son:

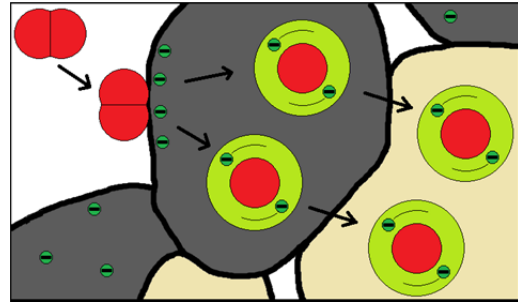
- Alta conductividad iónica.
- Conductividad electrónica despreciable.
- Buena sinterabilidad: Si el material del electrolito no densifica prácticamente al 100% puede que haya alguna zona porosa.

El material más comúnmente utilizado y extendido es la YSZ (circona estabilizada con itria). En este proyecto se van a utilizar los compuestos de oxiapatita ya mencionados. En la sección 1.5 se describen más ampliamente.

### 1.4.5 Cátodo

Es donde tiene lugar la reducción del oxígeno. En la figura 7 se explica de manera muy simple el proceso químico que tiene lugar.

El cátodo debe de ser poroso con el fin de permitir la llegada de flujo del oxidante a los sitios activos y el material que lo componga debe tener una muy buena conductividad tanto electrónica como iónica. Además debe poseer actividad catalítica para promover la reducción del  $O_2$  y generar iones  $O^{2-}$ . El niquelato de praseodimio ( $Pr_2NiO_4$  abreviadamente PNO) es un material perteneciente al tipo de los conductores mixtos que cumple perfectamente con los requisitos descritos [2]. En el proyecto el cátodo estará compuesto por una mezcla de  $Pr_2NiO_4$  y oxiapatita.



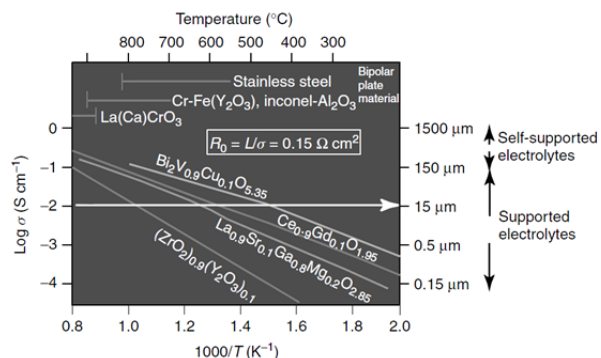
**Figura 3.** Reacciones químicas en el cátodo. Una molécula de  $O_2$  (gas) es adsorbida por la superficie del PNO, donándole cuatro  $e^-$  y convirtiéndola en dos iones  $O^{2-}$  que viajan tanto por el PNO como por el LSO hasta el electrolito.

### 1.4.6 Problemática actual y vías de solución

Como se puede prever, la gran problemática que presentan las SOFC convencionales actuales es el rango tan elevado de temperatura al que funcionan, lo cual conlleva un problema de estabilidad termoquímica de los componentes y sus interfases que acaba derivando en una disminución de la efectividad y duración de la celda, además de la imposibilidad de usar metales como colectores de corriente. Lo que se intenta es disminuir esta elevada temperatura de funcionamiento (evitando así sus problemas derivados) sin que ello repercuta en una disminución de los valores de potencia de la pila. Las dos vías de investigación más representativas que se están estudiando actualmente son:

- Cambiar la geometría soportada sobre electrolito, de las actuales SOFC, por una geometría soportada sobre ánodo. Esto permite la construcción de una capa de electrolito muy fina, la cual, a menor temperatura, puede tener un valor de resistencia global igual o menor que la capa gruesa de electrolito que tienen las pilas soportadas sobre electrolito.[2]
- Sustituir los tradicionales materiales empleados en el electrolito, como la YSZ, por nuevos materiales que presenten, a menor temperatura, iguales o mejores valores de conductividad iónica.

Hay otros materiales, como el  $CeO_2$  y el  $Bi_2O_3$  que tienen mayor conductividad aniónica que la YSZ, pero son menos estables a presiones parciales bajas de oxígeno, originando la formación de defectos en el óxido que provocan la aparición de corrientes eléctricas de fuga internas. Entre los nuevos materiales destaca el LSGM ( $LaSrGaMgO$ ) que a  $800^\circ C$  tiene los mismos valores de conductividad aniónica que la YSZ a  $1000^\circ C$ , como se puede apreciar en la figura 5, aunque este compuesto es 5 veces más caro que la YSZ[3], con lo que no es un material tan eficiente desde un punto de vista económico-energético global de la pila.



**Figura 4.** Valores de conductividad para electrolitos de óxido sólido y diversas configuraciones de pila.[1]

## 1.5 Propiedades de las oxiapatitas

La publicación de estudios de la presencia de una altísima conductividad de iones óxido en silicatos de lantánidos con la estructura de la apatita provocó el interés por la investigación de este tipo de materiales como posibles electrolitos de pilas de combustible de óxido sólido. Posteriormente, germanatos con idéntica estructura que estos silicatos, también fueron identificados como excelentes conductores de iones óxidos.

En términos económicos, los silicatos de lantano son bastante baratos, aunque los germanatos de lantano, por el contrario, son caros. Por esta razón, se va a utilizar un compuesto mixto de ambos ( $\text{La}_{9.67}\text{Si}_3\text{Ge}_3\text{O}_{26.5}$ ), sobre el que apenas hay un limitado número de estudios en la literatura.

### 1.5.1 Estructura

La fórmula general de las oxiapatitas es  $\text{M}_{10}(\text{XO}_4)_6\text{O}_2$ , donde M es un metal perteneciente a las tierras raras o alcalino, y X es un elemento del bloque p (electrones de valencia en el orbital p) tales como P, Si o Ge. La estructura cristalina típica de apatita está compuesta por tetraedros aislados  $(\text{XO}_4)^{4-}$ , con el catión M situado en dos cavidades, una con un número de coordinación 7 (esferas rojas en la figura 5) y el otro con un número de coordinación 9 (esferas verdes). Los átomos de oxígeno adicionales (esferas violetas) ocupan canales en toda la estructura. [4]

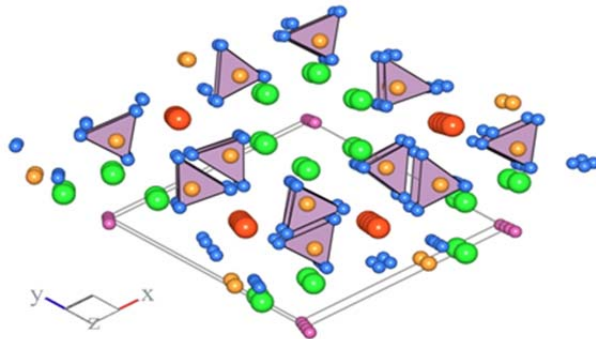


Figura 5. Estructura del cristal de oxiapatita vista del eje z.

### 1.5.2 Mecanismo de conducción

El mecanismo de conducción iónica en las oxiapatitas es de tipo intersticial. Un exceso de iones óxido en la estructura (dentro de un rango) mejora los valores de conducción. En los estudios iniciales que se realizaron se obtuvieron valores de conductividad a  $500^\circ\text{C}$  de  $1.1 \times 10^{-4} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  para el  $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$  y de  $1.3 \times 10^{-3} \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  para el  $\text{La}_{9.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$  (el compuesto que se va a utilizar en este proyecto). En la figura 7 se puede observar una simulación atómica donde se predice que el camino de conducción intersticial que va a seguir un ión oxido va a tener una forma sinusoidal compleja. Una característica importante es que el proceso de conducción está ayudado por los desplazamientos de los tetraedros silicato  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ , lo que sugiere que la flexibilidad de estas subestructuras es esencial para las altas conductividades iónicas observadas. [5]

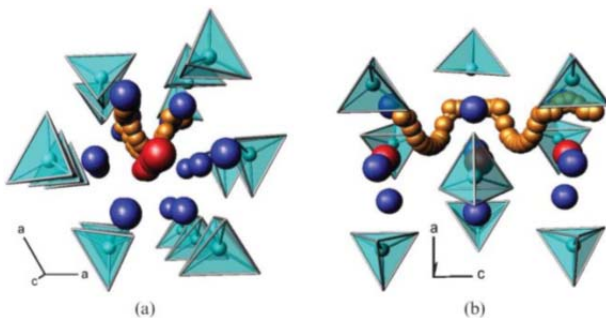


Figura 7. Simulación atómica de la vía de migración del ión  $\text{O}^{2-}$  intersticial en la oxiapatita  $\text{La}_{9.33}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_2$ . Vista frontal del eje c (a) y vista perpendicular al eje c (b).

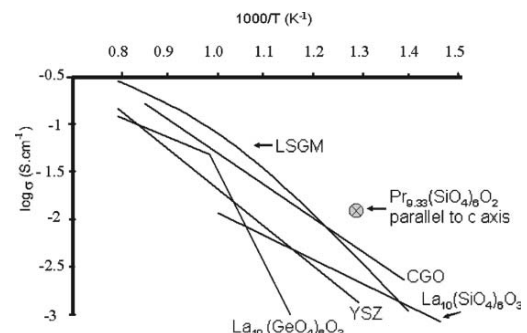
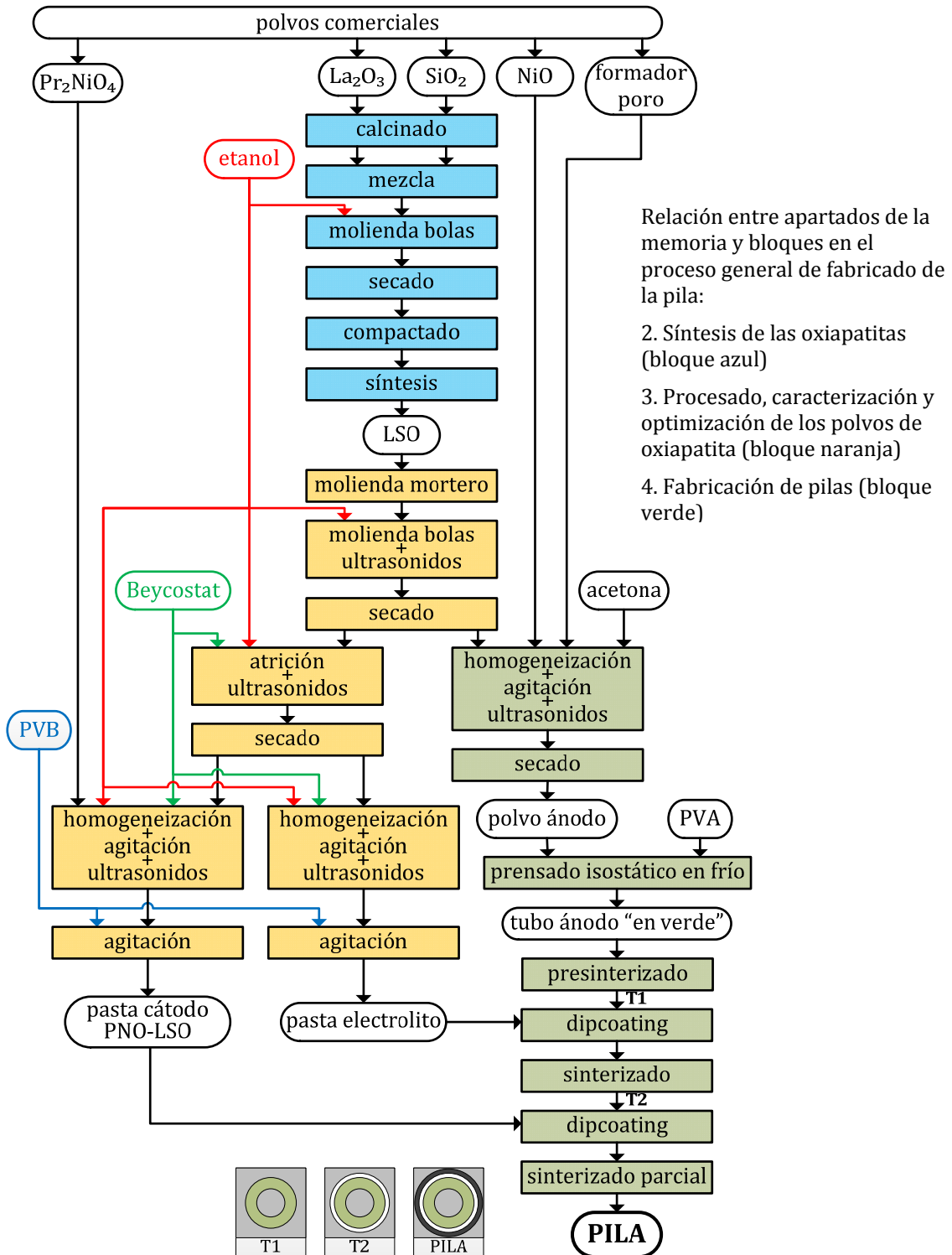


Figura 6. Comparación de la conductividad de oxiapatitas con otros conductores de iones óxido.

### 1.6 Proceso general del fabricado de la pila

En el siguiente diagrama se plasma el proceso general de fabricación de una pila de geometría tubular soportada sobre ánodo con el material que más se estudia en este proyecto, el LSO. Este esquema servirá de índice visual para una mejor ubicación a lo largo de la lectura de la memoria, cuyos apartados corresponden a divisiones secuenciales de este esquema. Después de fabricar la pila hay que acondicionarla (reducción de NiO a Ni) para realizar su caracterización electroquímica.





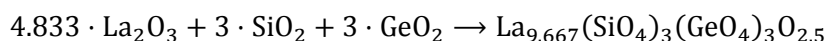
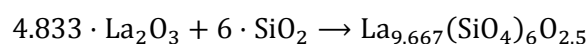
## 2. Síntesis de las oxapatitas

### 2.1 Introducción

A lo largo de este proyecto en total se han realizado tres síntesis de LSO (referidas como LSO.1, LSO.2 y LSO.3) y una síntesis de LSGO. El método de síntesis empleado es el de "reacción en estado sólido a alta temperatura".

### 2.2 Mezcla estequiométrica

Los compuestos de oxapatita que se van a sintetizar son dos, el LSO y el LSGO. La relación de reactivos necesaria para la obtención de ambos compuestos es la que se obtiene según las siguientes relaciones estequiométricas:



De la apatita con germanio se quieren obtener 10g de polvo, mientras que de la que es enteramente silicato de lantano se quieren obtener 15g. Para hallar las cantidades que se han de mezclar se efectúan los correspondientes cálculos. En el siguiente cuadro se muestran la fracción molar que tiene cada óxido con su respectivo peso molecular, la fracción másica que se debería mezclar de cada uno si se tuvieran en estado puro al 100%, la pureza de los óxidos que se han utilizado en el laboratorio y la cantidad de cada uno de estos productos comerciales que se tiene que mezclar para cumplir la relación estequiométrica que se ha indicado anteriormente:

	LSO		LSGO		
	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	SiO <sub>2</sub>	GeO <sub>2</sub>
fracción molar	0.4462	0.5538	0.4462	0.2769	0.2769
peso molecular [g/mol]	325.82	60.09	325.82	60.09	104.59
fracción másica pura	0.8137	0.1863	0.7612	0.0871	0.1517
pureza del polvo comercial	0.9999	0.998	0.9999	0.998	0.9998
fracción másica	0.8134	0.1866	0.7611	0.0873	0.1517
masa de la mezcla [g]	<b>15</b>		<b>10</b>		
masa de cada óxido [g]	<b>12.2013</b>	<b>2.7987</b>	<b>7.6106</b>	<b>0.8729</b>	<b>1.5165</b>

Anteriormente a la mezcla se deben preparar los polvos comerciales que se van a utilizar. En todas las síntesis, el óxido de lantano se ha sometido a un tratamiento térmico, en el que se calienta hasta 980°C y se le mantiene durante dos horas, con el fin de deshidratar y decarbonatar, ya que es un compuesto altamente higroscópico y que atrapa dióxido de carbono del aire con cierta facilidad. Adicionalmente, en la tercera síntesis de LSO, se sometió al óxido de silicio al mismo tratamiento.

El pesado de los componentes se realiza en una balanza de precisión (de una diezmilésima de gramo). Inmediatamente después se muelen juntos, excepto en la tercera síntesis de LSO, en la cual estuvieron premezclándose durante 12 horas en un recipiente colocado en un agitador de rodillos antes de la molienda.



### 2.3 Molienda de bolas

El molino de bolas es el método más utilizado para la mezcla de polvos cerámicos y para la reducción de tamaño de sus partículas. Entre sus ventajas se destacan la sencillez y el bajo precio del equipo. No obstante presenta algunos problemas, el más importante es la contaminación que se puede producir por desgaste del medio de molienda (bolas), o bien por el recipiente en el cual se introduce el material que se va a moler.

Esta técnica permite obtener una mezcla muy homogénea con un tamaño de grano reducido, lo cual favorece enormemente el proceso de síntesis posterior.

En todas las síntesis realizadas, la mezcla del polvo se ha realizado con una molienda de bolas a 300 rpm usando como medio líquido etanol. En las primeras síntesis (LSGO y LSO.1) con una duración de 5 horas y en las otras dos (LSO.2 y LSO.3) con una duración de 2.5 horas.

Excepto en la primera síntesis de LSO, que se utilizó un bol de circona ( $ZrO_2$ ) con 90 bolas de circona de diámetro 10mm, en el resto de las síntesis se utilizó un bol de ágata ( $SiO_2$ ) con 90 bolas de ágata de diámetro 10mm. Esto corresponde a la relación general (en volumen) que se suele emplear: 1/3 de material, 1/3 de medio líquido y 1/3 de bolas.



**Figura 8.** Bol y bolas de ágata con polvo antes de añadir etanol para proceder a su mezcla-molienda. **Figura 9.** Bol de circona colocado y asegurado en el molinillo planetario antes de empezar la molienda.

El molino que se ha utilizado durante todo el proyecto es un Planetary Mono Mill PULVERISETTE 6 classic line de la compañía Fritsch[4].

Después de realizarse la molienda se procede a la recuperación del polvo. El contenido del bol se transvasa a una bandeja. Tanto el interior de bol, como las bolas, se limpian con etanol para recuperar la mayor cantidad posible de polvo, que también se verterá a la misma bandeja, la cual, se introduce en un horno a unos  $85^{\circ}C$  durante unas 3-4 horas para su secado.

Una vez evaporado todo el etanol, el polvo se encuentra formando una lámina seca en el fondo de la bandeja. Se procede a un raspado para obtener el polvo suelto y se guarda en un recipiente hermético para dificultar que la mezcla de óxidos se pueda hidratar.



**Figura 10.** Transvase de molienda a bandeja.

### 2.4 Compactado

Al polvo que se ha recuperado de la mezcla-molienda de bolas, se le realiza un compactado, el cual aporta una aproximación más elevada entre las partículas, aumentando el contacto superficial entre ellas, favoreciendo, por tanto, el proceso de reacción en estado sólido que tendrá lugar después.

En las dos primeras síntesis (LSO.1 y LSGO) el polvo se compactó en forma de pastillas con una prensa uniaxial. Cada una fue prensada con un troquel cilíndrico de 15 mm de diámetro y una presión de 5 toneladas durante 5 minutos. Las pastillas tenían un espesor de 1.5mm y un peso aproximado de 1.2g.

En las dos siguientes mezclas para obtener los nuevos compuestos (LSO.2 y LSO.3) no se utilizó la prensa. Simplemente, en el crisol que se introduce al horno para el tratamiento térmico, el polvo fue depositado en capas finas, y entre cada deposición, con un macillo (mano de mortero) de ágata, se fue prensando manualmente hasta obtener una masa compacta.



**Figura 11.** Pastilla recién prensada adherida al troquel lista para su extracción.

### 2.5 Tratamiento térmico (síntesis)

Después de tener la mezcla de óxidos en una forma compacta de polvo homogéneo con tamaño de grano adecuado se le somete al tratamiento térmico que produce la reacción en estado sólido la cual sintetiza los óxidos iniciales en el compuesto de oxiapatita buscado. Para todas las síntesis ha sido el mismo, un calentamiento a razón de 6°C por minuto, hasta una temperatura de 1500°C, en la que se ha mantenido durante 4 horas, y un descenso hasta temperatura ambiente, también a una velocidad de 6°C/min.

### 2.6 Comprobación de la pureza de la síntesis

Han sido dos las técnicas utilizadas para comprobar la pureza de las muestras obtenidas y la existencia de otras fases no deseadas: la espectroscopia Raman y la difracción por rayos X. En el anexo A5 se incluye más información sobre estas técnicas.

#### 2.6.1 Espectroscopia Raman

Esta técnica es muy flexible porque no hace falta preparar una muestra en polvo, pues es posible medir directamente sobre la superficie de las pastillas compactadas y sintetizadas. Con esta técnica se obtiene una resolución espacial de la muestra, por lo que se comprueba su homogeneidad. Además el grupo (ProCaCef) dispone de este equipo de medida, con la correspondiente rapidez en que se puede obtener esta. Sin embargo, el problema práctico que supone esta técnica es que, debido a su extrema sensibilidad, se magnifica en los resultados de medida las pequeñas impurezas que pueda haber en la muestra. En las oxiapatitas es muy común encontrar pequeñas segundas fases de  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  (oxiortosilicato de lantano) y  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (sorosilicato de lantano), ya que en el sistema binario  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$  (ver anexo A2.3) estos compuestos coexisten[5].

Con esta técnica se observó que la pureza en la muestra de LSGO sintetizado era muy elevada, es decir, la curva medida con el espectrómetro era muy ajustada a la de una muestra pura, mientras que en la muestra que se midió de LSO.1, aparecía reflejada en la curva la existencia de una fase no deseada, como se puede observar en la figura 12.

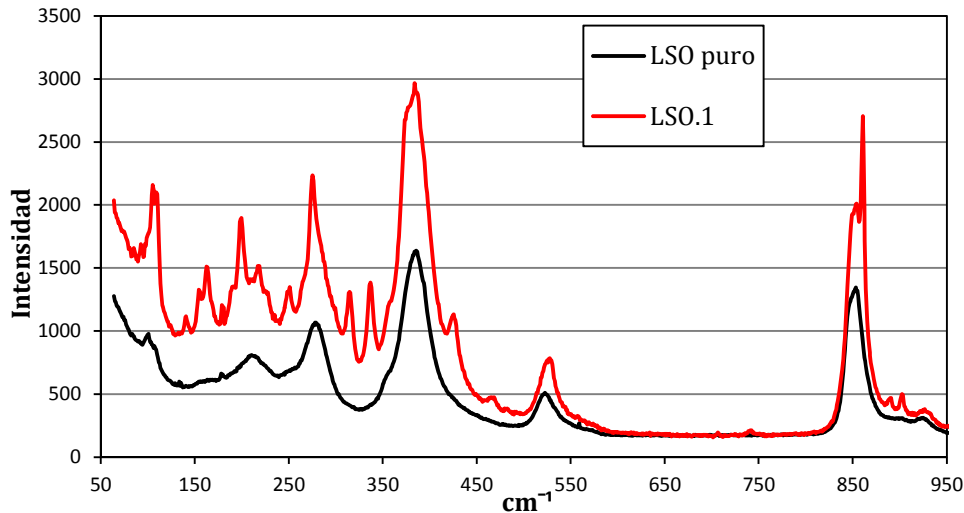


Figura 12. Medida de espectroscopia Raman de una muestra pura y la síntesis LSO.1.

Se supuso que la fase no deseada observada en LSO.1 podía provenir de una reacción no completa, por lo que se volvió a someter al compuesto al mismo tratamiento térmico otra vez, volviendo a obtenerse la misma curva de medida con espectroscopia Raman.

Para intentar corregir la presencia de tal fase, se redujeron a polvo los compactos con una molienda de bolas de circona (las mismas que antes se habían utilizado), se hizo un compacto y se volvió a someter a un tratamiento térmico de síntesis. Las medidas realizadas con Raman dieron como resultado la presencia aún mayor de fases no deseadas, con lo que se decide someter las muestras a difracción de rayos X para la identificación de las segundas fases observadas.

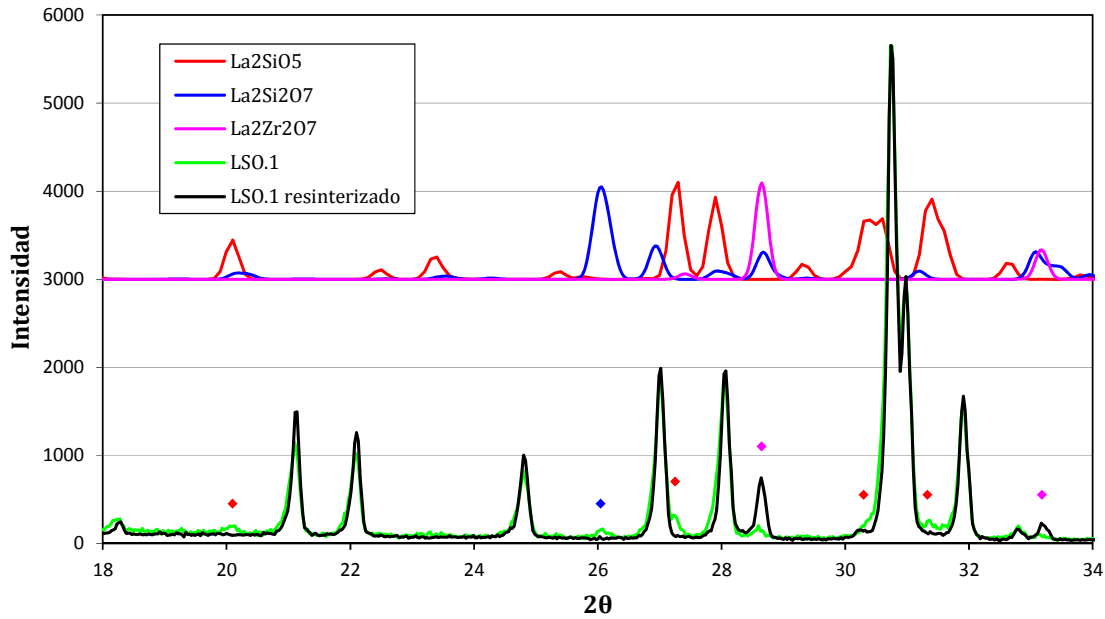
### 2.6.2 Difractometría por rayos X

Esta técnica es menos flexible que la espectroscopia Raman porque la muestra se ha de moler, pero es mucho más práctica a la hora de identificar las distintas estructuras cristalinas presentes en la ella.

De todos los procesos de síntesis realizados se han preparado muestras de polvo y se han medido con esta técnica. Los resultados muestran que la síntesis LSGO es muy pura (corroborando los resultados obtenidos en Raman), en la LSO.2 hay muy poca presencia de la fase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  y la LSO.3 es prácticamente pura.

En la figura 13 se han representado los difractogramas de rayos X realizados a la síntesis LSO.1 antes y después de la segunda molienda-sintetizado. Se aprecia como antes de este segundo tratamiento las segundas fases no deseadas que aparecían eran  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  (picos distinguibles en  $20.10^\circ$ ,  $27.25^\circ$ ,  $30.30^\circ$  y  $31.33^\circ$ ),  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (pico distinguible en  $26.05^\circ$ ) y  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  (pico distinguible en  $28.65^\circ$ ) cuyos picos tenían muy poca intensidad. Sin embargo, después de este segundo tratamiento, la fase  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  casi no aparece (solo se siguen apreciando algo de los picos en  $30.30^\circ$  y  $31.33^\circ$ ), la fase  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  desaparece por completo y la fase  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  crece enormemente (el pico en  $28.65^\circ$  multiplica su intensidad y aparece un nuevo pico distinguible en  $33.18^\circ$ ).

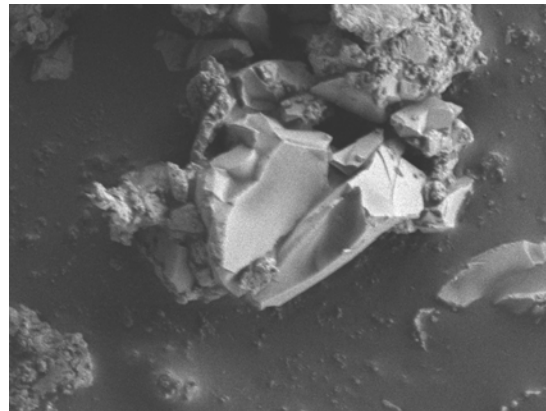
Es sabido que este compuesto suele aparecer en SOFCs que usan como electrolito YSZ y como cátodo LSM (manganitas de lantano). En condiciones de alta temperatura la circona reacciona con el lantano, apareciendo el  $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$  en el sistema [6].



**Figura 13.** Difractograma de rayos X de la síntesis LSO.1 antes y después de la segunda molienda+sintetizado

En este caso, la reacción ha debido de tener lugar entre el lantano presente en el LSO y el  $ZrO_2$  que se ha podido erosionar de las bolas de circona utilizadas en la molienda, cosa que era bastante impensable, ya que la circona tiene una muy buena resistencia a la abrasión. De todas maneras, por precaución, en todo el proyecto ya no se volverá a utilizar en la molienda de las bolas ni vasija ni bolas de circona para que no vuelva a contaminarse en este proceso con  $ZrO_2$ . Se usarán solamente vasijas y bolas de ágata ( $SiO_2$ ).

Es muy significativo observar que la cantidad de fase de  $La_2Zr_2O_7$  ha crecido mucho más durante la segunda molienda (se molía la oxiatpatita ya sintetizada) que durante la primera (mezcla de óxidos comerciales), con lo que ha debido haber una mayor contaminación de  $ZrO_2$  en la segunda y, por tanto, una mayor erosión. Esto es debido a que las partículas de oxiatpatita tienen una forma irregular con muchas aristas cortantes y su dureza es bastante considerable (los silicatos en general suelen ser buenos abrasivos). En la figura 14 se muestra una imagen tomada con el SEM de una partícula perteneciente a un polvo al que se le ha sometido a cinco horas de molienda de bolas. Como se puede observar, la partícula todavía conserva varias filos vivos después de ese proceso.



**Figura 14.** Partícula de LSGO después de 5 horas de molienda de bolas.

### 2.7 Medida de conductividad de las oxiapatitas (EIS)

La espectroscopia de impedancia compleja o EIS (electrochemicalimpedancespectroscopy) es un método que se basa en la aplicación, sobre la muestra, de un campo eléctrico alterno y de frecuencia variable. La magnitud medida es la impedancia del material de la muestra y se calcula como el cociente entre el voltaje aplicado y la corriente que circula por la esta. La impedancia de un material real siempre es una magnitud compleja. La característica resistiva del material (potencia activa que absorbe) se refleja en la componente real de la impedancia y la característica capacitiva (potencia reactiva que absorbe) se refleja en la componente imaginaria. Las medidas se suelen expresar gráficamente de dos maneras distintas, con un diagrama Nyquist, donde se representa la impedancia compleja vs la impedancia real, o con un diagrama de Bode donde cada una de estas se representa en función de la frecuencia. En estos diagramas se observa como a distintas frecuencias el material tiene distintos comportamientos debido a los distintos fenómenos que tiene (electrónica, iónica). En el caso de materiales policristalinos (el caso más común), cada uno de los procesos resistivo-capacitivo del material se manifiesta como un semicírculo en el diagrama Nyquist (en este diagrama los puntos medidos a alta frecuencia son los que se encuentran más cercanos al origen, y los medidos a baja, los más alejados). Así, pueden aparecer en los espectros de impedancia varios arcos relacionados con el transporte de la carga a través del material: el primero de ellos a alta frecuencia asociado al interior de grano (bulk) y el de frecuencias intermedias a la frontera de grano (grainboundary).

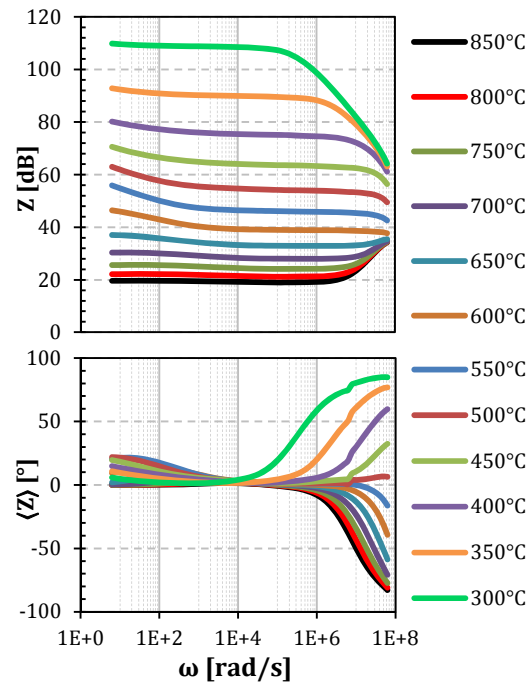


Figura 15. Representación de Bode para las medidas realizadas a todas las temperaturas.

Como lo que interesa es la conductividad, la cual está relacionada con la característica resistiva del material, los valores característicos que interesan son los correspondientes a la impedancia real, como por ejemplo los puntos de corte de los semicírculos de Nyquist en el eje real. En la figura 16 están representadas las medidas realizadas a 300°C y 800°C, que son un claro ejemplo de la forma de las curvas de medida a alta y baja temperatura y los valores que toman.

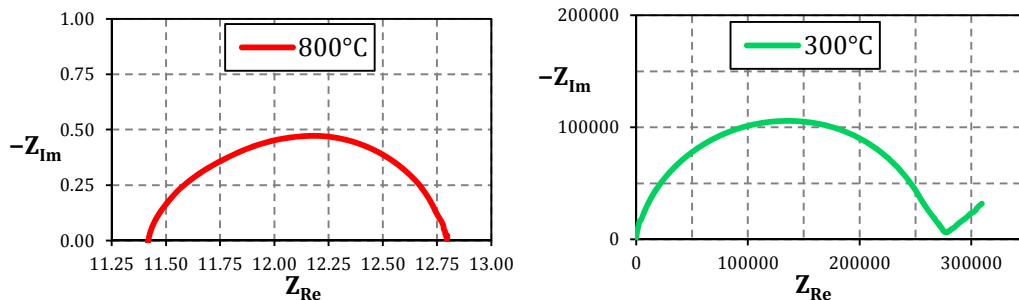


Figura 16. Diagrama Nyquist de la impedancia medida a alta y baja temperatura (valores en Ω).

Complementariamente, en el anexo A5.8 se han representado todas las curvas obtenidas para las distintas temperaturas a las que ha sido sometida la muestra en un diagrama



Nyquist en escala logarítmica para poder apreciar todas de un golpe de vista, ya que hay una gran diferencia entre los valores a altas temperaturas (la resistencia iónica es muy pequeña) y a bajas temperaturas (resistencias iónicas enormes).

Una vez obtenidos los valores de resistencia (R) de la muestra para cada temperatura (T), se calculará la conductividad ( $\sigma$ ) en cada una. Esos valores se ajustarán por la ecuación de Arrhenius (donde  $K_B$  representa la constante de Boltzmann), que transformándola por logaritmos se podrán obtener, mediante mínimos cuadrados, la energía de activación ( $E_\sigma$ ) y el parámetro preexponencial ( $\sigma_0$ ).

$$\sigma = \frac{e s p_{mstr}}{R \cdot S_{mstr}} \rightarrow \sigma = \frac{\sigma_0}{T} \cdot e^{-\frac{E_\sigma}{K_B \cdot T}} \rightarrow \ln(\sigma \cdot T) = -\frac{E_\sigma}{K_B} \cdot (T)^{-1} + \ln(\sigma_0) \rightarrow y = m \cdot x + n$$

En las ecuaciones se puede observar que el valor de energía de activación es independiente de la geometría de la muestra medida, y que para valores de energía de activación inferiores se obtienen valores de conductividad superiores.

De los dos compuestos de oxapatita que se van a utilizar en este proyecto, el LSO ya ha sido caracterizado por varios estudios], así que simplemente se ha realizado la caracterización del LSGO.

Los valores de resistencia de frontera de grano (grainboundary) que se pueden determinar sin error son los correspondientes a los de las medidas realizadas a altas temperaturas, aunque se observan unos valores mayores a los esperados, posiblemente ocasionados por algún proceso de electrodo. Además también se observa un cambio de comportamiento en los valores de resistencia de grano (bulk) entre las medidas a altas temperatura y a intermedias (algo habitual en conductores iónicos). Por tanto, se han representado y ajustado (ver figura 17) en dos rangos. Teniendo en cuenta sólo las medidas realizadas a temperaturas elevadas (850°C a 650°C) se obtienen unos valores de  $E_\sigma=0.805\text{eV}$  y  $\sigma_0=3.45 \cdot 10^4 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ , mientras que para el ajuste realizado en el rango de temperaturas bajas (600°C a 300°C), se obtienen los valores  $E_\sigma=1.208\text{eV}$  y  $\sigma_0=6.81 \cdot 10^6 \Omega^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ .

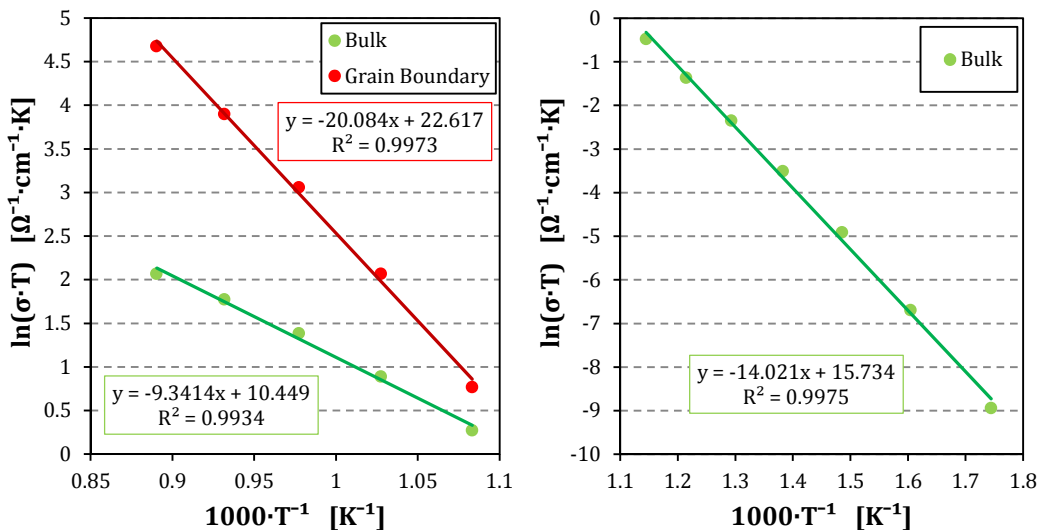


Figura 17. Gráficos de Arrhenius a altas temperaturas (izquierda) y en todo el rango de medida (derecha).

## **3. Procesado, caracterización y optimización de los polvos de oxiapatita**

Dependiendo de si el polvo cerámico va a ser utilizado para fabricar un tubo de ánodo o si se va a utilizar en forma de pasta para la fabricación del electrolito o del cátodo, las características que debe presentar son distintas. Para ello se le aplicarán distintos métodos de procesado (molienda de bolas, atrición y ultrasonidos). Para verificar si se ha logrado adecuar el polvo correctamente y decidir si se ha de volver a procesar o no, se medirá la distribución de tamaños de partícula con un espectrómetro de correlación fotónica y se observará tanto la dimensión como la morfología de los granos de polvo en un microscopio electrónico de barrido. Además, en el caso del polvo procesado para electrolito, se realizarán dilatometrías y densimetrías para caracterizar su densificación.

### **3.1 Tamaño y morfología del polvo deseado**

#### **3.1.1 Polvo para ánodo**

Para fabricar un tubo de ánodo se van a utilizar dos polvos cerámicos, uno será la oxiapatita sintetizada y el otro será óxido de níquel (además de almidón de maíz como formador de poro). Las partículas de ambos componentes han de ser de similar tamaño porque si no, uno de los dos podría dejar aislado reticularmente a partes del otro. Toda la estructura de grano de la apatita debe estar interconectada para que los iones  $O^{2-}$  producidos en todos los TPB (triple phase boundary, puntos triples donde tiene la reacción química) del ánodo puedan llegar hasta el electrolito. Igualmente, si alguna zona de níquel estuviera incomunicada, no le llegaría flujo de electrones, con lo que los TPB de esa zona no intervendrían en el mecanismo, reduciendo la eficiencia y potencia de la pila.

#### **3.1.2 Polvo para electrolito**

A diferencia del ánodo, que va a ser una estructura porosa, el electrolito debe tener una porosidad prácticamente nula. Para favorecer su densificación durante el proceso de sinterizado sus partículas deben de ser pequeñas (ver anexo A4.4) de modo que presenten una sinterización característica compatible con el tubo que hace de soporte.

#### **3.1.3 Polvo para cátodo**

El cátodo será una mezcla de niquelato de praseodimio con oxiapatita. Igual que en el ánodo, todos los granos de niquelato de la estructura del cátodo deberán estar conectados para que no haya ninguna zona que se quede sin flujo electrónico.

### **3.2 Métodos de caracterización**

#### **3.2.1 Microscopía electrónica de barrido (SEM)**

El microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscopy) permite observar la dimensión y la morfología de los granos de polvo. Ambas características son importantes tanto a la hora de conformar el tubo de ánodo como a la hora de la sinterización. Con esta técnica podemos observar además la presencia de aglomerados y si las partículas tienen una forma cercana a la esfera (muy recomendable para una buena densificación) o por si lo contrario son irregulares.

### 3.2.2 Espectrometría de Correlación Fotónica (DLS)

Esta técnica, también conocida como dispersión dinámica de luz o DLS (Dynamic light scattering) se utiliza para medir la distribución del tamaño de partícula en una suspensión.

Como medio dispersante en las suspensiones se ha utilizado etanol con un 1% de defloculante Beycostat C213 (ver anexo A3.1.3) en peso del polvo utilizado. Para evitar problemas de estabilidad estas suspensiones de medida se hicieron muy diluidas (siempre dentro de los parámetros recomendados por el fabricante del aparato).

Como las oxiapatitas son materiales nuevos que pocas veces se han medido en el espectrómetro que se va a utilizar, la incertidumbre en el proceso de medida es un factor a tener en cuenta (respecto a su valor absoluto; aunque sirven perfectamente para comparar muestras). Para minimizar tal problema, se ha procedido midiendo siempre todas las suspensiones con idéntica concentración, para que este parámetro no introduzca una disonancia en los resultados. Además, siempre se han realizado varias repeticiones de medida de cada muestra hasta que el software que analiza las medidas del espectrómetro da un valor de confianza que se considere aceptable.

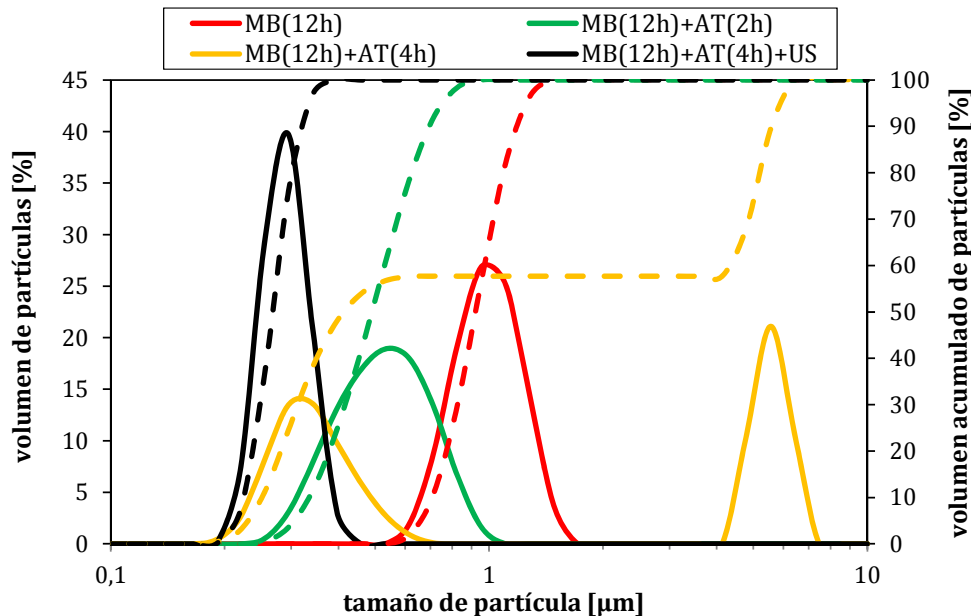


Figura 18. Medidas de la distribución del tamaño partícula después de cada proceso.

En la figura 18 están representados los resultados obtenidos de la distribución del tamaño de partícula que se han ido obteniendo durante el tratamiento progresivo que se le ha ido realizando al polvo de la tercera síntesis de LSO. En primer lugar se le aplicó una molienda de 12 horas en tres tandas con sesiones de ultrasonidos entre ellas. A continuación se le sometió a dos horas de atrición, se tomaron medidas y se le volvió a someter a otras dos (cuatro horas en total). Es interesante observar como la medida del polvo en este punto es bimodal. El pico situado en  $0,3\mu\text{m}$  corresponde a la media real de tamaño de las partículas, mientras que el valor de moda de  $6\mu\text{m}$  representa el tamaño medio de los aglomerados que se han formado por un exceso de atrición. Posteriormente se le aplicaron ultrasonidos que disgregaron estos aglomerados. En la medida se aprecia muy bien pues ya no aparece una distribución bimodal y la media obtenida coincide con el valor de tamaño de partícula de la moda inferior anterior ( $0,3\mu\text{m}$ ).

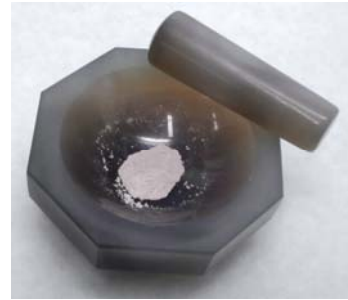
En el siguiente apartado se explican con más detalle estos procesos aplicados.



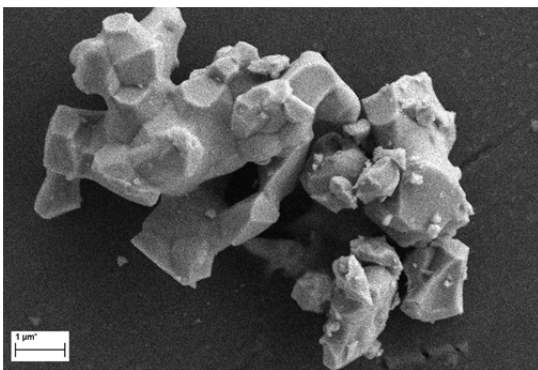
### 3.3 Procesos de transformación aplicados a los polvos

#### 3.3.1 Molienda con mortero

Después del proceso de síntesis se obtiene un compacto del compuesto, el cual ha de ser premolido para posteriormente aplicarle molienda de bolas. Este preprocesado del polvo se realiza con un mortero y un pilón de ágata. Al ser un proceso completamente manual, los resultados obtenidos suelen ser variables. El principal problema es que si no es realizado adecuadamente, aunque a simple vista el polvo parezca homogéneo y fino, se pueden haber quedado partículas de gran tamaño ( $\sim 50\mu\text{m}$ ), las cuales, con bastante probabilidad, no se reduzcan



**Figura 19.** Mortero utilizado en la molienda de los polvos.

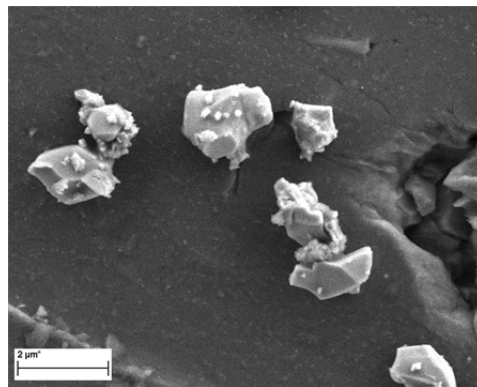


**Figura 20.** Aglomerado de partículas de LSO después de una molienda con mortero.

adecuadamente en la molienda de bolas, pudiendo causar problemas después cuando el polvo se utilice en la fabricación de la pila. Gracias al SEM se puede observar que después de este proceso, el tamaño de partícula más grande encontrado está entorno los  $10\mu\text{m}$ , siendo las  $3\text{-}5\mu\text{m}$  la dimensión más común, aunque se han llegado a visualizar partículas de hasta  $200\text{nm}$ . En la figura 21 se aprecia un aglomerado compuesto por una partícula de  $5\mu\text{m}$ , otra de  $3\mu\text{m}$  y varias más pequeñas.

#### 3.3.2 Molienda de bolas

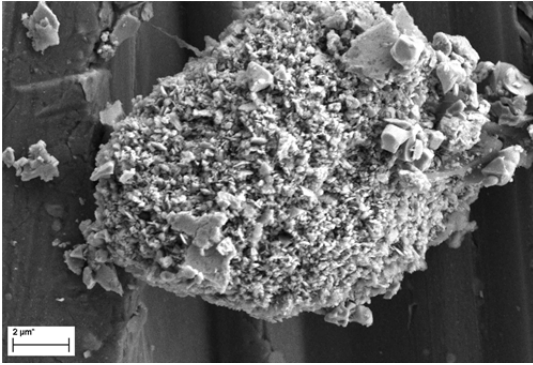
Se utiliza para reducir el tamaño de polvo (ver punto 2.3). Para todos los polvos se ha empleado un bol de ágata con 90 bolas de ágata de diámetro  $10\text{mm}$  y medio líquido etanol. Después de los resultados obtenidos (medidas de distribución de tamaño de partículas y micrográficas SEM) con las distintas síntesis y las diversas tandas de molienda realizadas, se ha determinado que el proceso óptimo es una molienda de 12 horas, en tres tandas, entre las que se realizará sesiones de ultrasonidos de alta intensidad a la suspensión de la molienda para deshacer los aglomerados que se hayan ido agregando. El diámetro medio de partícula se encuentra entorno a la micra, aunque se puede encontrar algunas de hasta  $3\mu\text{m}$ . El polvo procesado con esta técnica es el que se va a emplear para realizar la mezcla cerámica (junto con el óxido de níquel) con la que se fabricarán los tubos de ánodo.



**Figura 21.** Partículas de LSO después de 12 horas de molienda con bolas.

#### 3.3.3 Atrición

Es un método similar a la molienda de bolas. En lugar de servirse de las fuerzas centrífugas del plato rotatorio y el giro propio del contenedor de la molienda para impulsar las bolas, estas son impulsadas directamente por unos brazos sujetos a un eje rotatorio. Con este



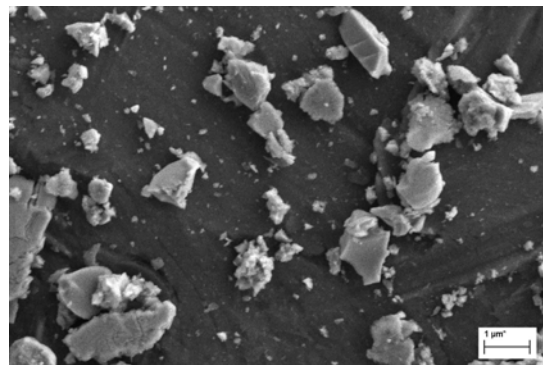
**Figura 22.** Aglomerado presente en el polvo formado por un exceso de atrición.

proceso las dimensiones de las partículas se reducen mucho más hasta cierto momento, en el que el proceso no puede disminuir el tamaño de partícula y comienza a formar aglomerados. Por las medidas realizadas (ver figura 22) se determinó que esto suele ocurrir entre las dos y las cuatro horas. En la micrografía de la figura 24 se aprecia como muchas partículas pequeñas se han agregado hasta formar un aglomerado de unos 12  $\mu\text{m}$ .

Todos los procesos de atrición realizados en este proyecto han sido utilizando un medio líquido dispersante formado por etanol más un defloculante (Beycostat C-213) en 1% de la masa del polvo. Se han empleado 1410 bolas de circonita de diámetro 3mm y un bol de 100ml. La velocidad de la atrición ha sido de 500rpm. Tanto el bol como los brazos rotatorios son de polímero para minimizar los efectos de los choques entre estos y las bolas.

### 3.3.4 Ultrasonidos de alta intensidad

Como anteriormente se la ha referido, esta técnica se la emplea para romper los posibles aglomerados que se hayan formado durante las distintas moliendas. Consiste en introducir una sonda que genera ultrasonidos en la suspensión en la que se encuentra el polvo. Las vibraciones de alta energía que produce la sonda se transmiten por el medio líquido rompiendo los aglomerados. Siempre se realiza con la suspensión sumergida en un baño frío, tanto para evitar la evaporación del medio de la suspensión (suele ser etanol o acetona), como evitar la nueva formación de aglomerados en cuanto se deje de aplicar ultrasonidos, ya que son favorecidos por el incremento de temperatura producido por los ultrasonidos.



**Figura 23.** Apariencia del polvo después de aplicar ultrasonidos a la muestra de aglomerados.

### 3.4 Dilatometría de electrolito

En un ensayo de dilatometría se aplica un proceso térmico a un material con el fin de medir la deformación que presenta en función de la temperatura. En esta deformación están incluidos tanto el fenómeno de contracción por la coalescencia entre las partículas como el de dilatación del material (muy pequeño en este caso por tratarse de cerámicas).

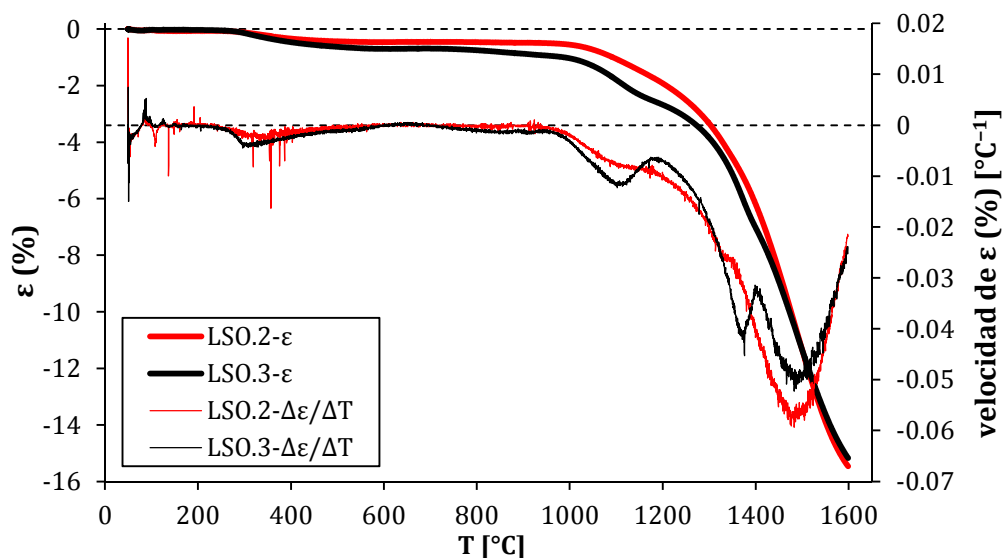
Para preparar una muestra se coge una pequeña cantidad de polvo (unos 0.5g aproximadamente) a la que se le añade un aglutinante (PVA) para proporcionarle una mayor resistencia en verde. Con este se rellena un pequeño tubo fino de látex que después se embrida y se estira dentro de un cuerpo largo y agujereado de latón. Así se consigue que este tubito flexible relleno del polvo de electrolito tenga



**Figura 24.** Compacto de LSO después de CIP para muestra de dilatometría.

una forma alargada y cilíndrica en su mayor parte, la cual conservará después del prensado isostático en frío (CIP), que se le aplica a continuación. Una vez obtenido el compacto (ver figura 24), de la sección más regular se corta un cilindro de unos 7mm al que se le realiza un refrentado con una lija suave para obtener dos bases paralelas.

En la figura 25 se muestran los resultados de las dilatométrías realizadas a los dos polvos de LSO que se han utilizado para electrolito. El polvo de LSO.2 ha sido procesado con 12 horas de molienda de bolas. El polvo LSO.3, adicionalmente a esa misma molienda, se le ha aplicado una atrición de 4 horas más ultrasonidos. Se observa como el LSO.3, al tener un tamaño de partícula inferior que el LSO.2, ha favorecido el proceso de sinterizado, por lo que la contracción ha comenzado a temperaturas más bajas. Como se puede observar ambos polvos comparten el mismo máximo global en la velocidad de contracción a 1480°C, aunque adicionalmente el LSO.3 posee un máximo local en 1380°C.



**Figura 25.** Dilatométrías de dos polvos de oxiapatita procesados para reducir su tamaño de partícula: Al LSO.2 se le ha aplicado 12h de molienda de bolas y al LSO.3, además 4h de atrición.

### 3.5 Densimetría

Uno de los principales problemas de estos materiales de oxiapatita es su dificultad para su completa densificación. Para estimar los valores de esta simplemente se medirá la densidad de una muestra después de un tratamiento térmico de sinterización y se comparará con las densidades cristalinas teóricas de los compuestos de las oxiapatitas utilizados ( $\rho_{\text{LSO}}=5.457\text{g/cm}^3$ ,  $\rho_{\text{LSGO}}=5.834\text{g/cm}^3$ ) para averiguar su proporción porosa. Si la muestra es bastante regular se puede medir por parámetros geométricos y si no, hay que utilizar un kit de determinación de densidad como el de la figura 26.

Se midió una muestra de LSO.2 (12 horas molienda de bolas, 2 horas a 1600°C) cuya densidad alcanzó el 90% de la teórica y otra de LSGO (12 horas de molienda de bolas + 3 horas de atrición + ultrasonidos, 2 horas a 1440°C) la cual densificó casi por completo (porosidad nula).

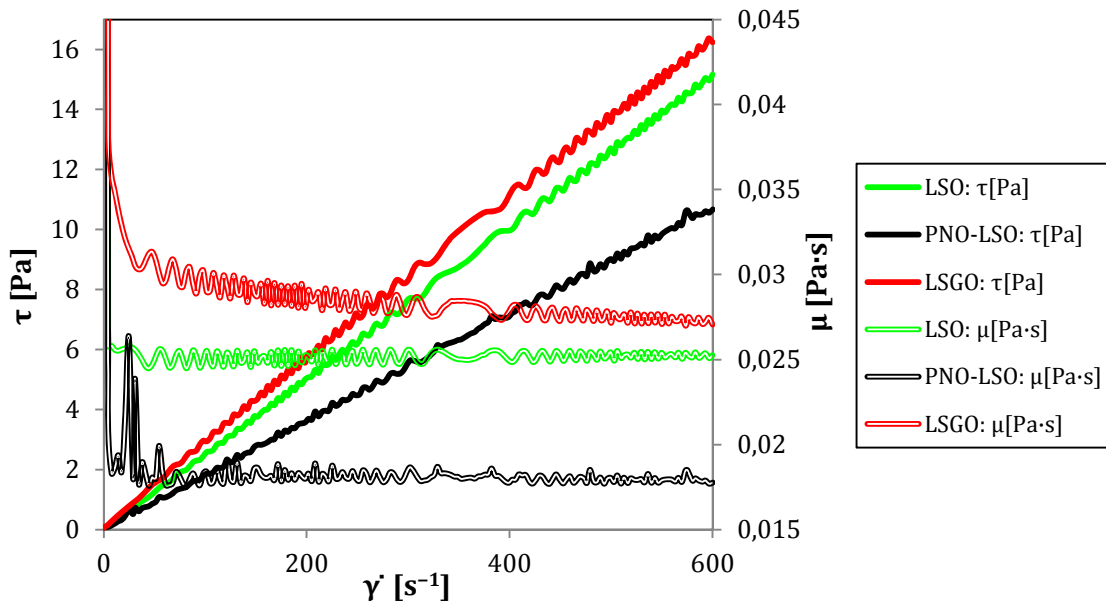


**Figura 26.** Kit de densidad.

### 3.6 Pastas de electrolito y cátodo. Caracterización reológica.

En total se han realizado tres pastas de electrolito con LSO, una con LSGO y una pasta de cátodo con LSO. Los datos, cálculos y procesos de todas ellas se encuentran en el anexo A3.

Estas pastas se han caracterizado reológicamente para poder optimizar los parámetros del proceso de dip-coating con el que se depositará la capa de electrolito y la de cátodo sobre el tubo de ánodo. Los resultados obtenidos (ver figura 27) indican que estas pastas son fluidos newtonianos (la forma de la curva del esfuerzo aplicado respecto la velocidad de deformación es una recta), y su valor de viscosidad se encuentra en el rango de las pastas de YSZ que habitualmente se procesan en el grupo (ProCaCef) para otros ensayos de pilas. Por lo que, en principio, se aplicará el proceso de dip-coating estimando y comparando los parámetros con los normalmente utilizados para las pastas de YSZ.



**Figura 27.** Medidas reológicas de dos pastas de electrolito (LSO y LSGO) y una pasta de cátodo (PNO-LSO). Se han representado los valores de esfuerzo aplicado ( $\tau$ ) y coeficiente de viscosidad ( $\mu$ ) respecto de la velocidad de deformación ( $\dot{\gamma}$ ) a una temperatura controlada de 20°C.

## 4. Fabricación de pilas

### 4.1 Ánodo. Fabricación y caracterización.

#### 4.1.1 Mezcla para ánodo

Una relación 1:1 en volumen cermet-poro (después de la reducción de NiO a Ni) es la deseada a obtener en los tubos de ánodo que se fabriquen en este proyecto. Además se desea que el cermet(Ni-LSO) tenga el mismo volumen de metal que de cerámica. A partir de esa relación se calcula la proporción másica de NiO, LSO y formador de poro que debe haber en la mezcla y se procede a realizarla. Una vez preparada, se le añade un aglutinante (PVA) para que aumente la resistencia en verde del tubo compactado. Los cálculos, los pasos realizados en el proceso y las características de todas las mezclas realizadas se encuentran detalladas el anexo A3.2.

#### 4.1.2 Preforma tubular

El molde cilíndrico, que va a ser relleno con la mezcla, se obtiene combinando un tubo de goma flexible (necesario si luego se quiere aplicar CIP) con un macho cilíndrico en el interior(varilla de acero nitrurado de 3mm de diámetro). Se ha de proceder con bastante cuidado para que el llenado tenga un buen grado de homogeneidad y uniformidad porque la intrusión de cualquier defecto en esta parte del proceso puede llegar a ser arrastrado hasta el conformado final de la pila. Una vez lleno el molde, el extremo abierto del tubo flexible es embridado para lograr una buena estanqueidad que evitará la posible introducción de aceite mientras se realiza el CIP.



Figura 28. Elementos empleados en el molde del tubo de ánodo.

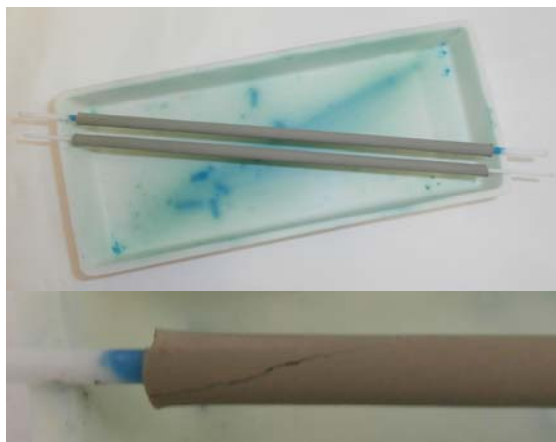
#### 4.1.3 Prensado isostático en frío (CIP)

También conocido por coldisostating pressing o CIP, es un método de compactado en la que se ejerce una presión idéntica sobre toda la superficie exterior del compacto, lo cual lo convierte en un método ideal para fabricar un tubo por su simetría cilíndrica. Las densidades obtenidas con este método son superiores que las obtenidas con el prensado uniaxial, además de que los gradientes de densidades son menores, cosa que implica una menor probabilidad de aparición de grietas en el proceso. La preforma es sometida a 200MPa durante 5 minutos. Seguidamente se desmolda con delicadeza pues la resistencia mecánica que tiene en verde es muy pequeña y se le somete a un proceso de observación para descubrir si hay alguna grieta o defecto que pueda comprometer posteriormente la integridad estructural del tubo.



### 4.1.4 Presinterizado

Es un tratamiento térmico en el que simplemente se lleva a cabo la primera etapa de la sinterización, en la que se crean uniones en forma de cuello entre las partículas que están en contacto. Se le suele someter a 950°C durante 4 horas. Este tratamiento permite obtener un tubo de ánodo más resistente que en verde, pero sin estar sinterizado (este debe hacerse junto con el electrolito para que ambos contraigan juntos y se logre una buena integración), lo que asegura una mejor manipulación del tubo, algo completamente necesario para cuando se le vaya a aplicar el recubrimiento de pasta de electrolito. Además, durante este presinterizado todos los compuestos orgánicos presentes en el tubo procedentes del aglutinante y el formador de poro son eliminados.



**Figura 29.** Tubos de ánodo después de presinterizar y detalle de grieta en el extremo de uno de los tubos.

En la figura 29 se observa una grieta en el extremo de uno de los dos tubos. En el desmoldado ya se había observado que aparecía una de un tamaño aproximado de unos 2mm pero ha crecido durante el presinterizado alcanzando algo más del centímetro de longitud. En etapas posteriores tal defecto se puede ir agravando por los tratamientos térmicos a los que será sometido.

### 4.1.5 Dilatometría de ánodo

Se realiza para caracterizar el comportamiento de contracción que sufrirá el ánodo durante el sinterizado. La muestra medida es una sección cortada del tubo de unos 6-7mm que posteriormente ha sido refrentada hasta lograr un buen paralelismo entre las bases (indispensable para lograr una medida fiable). Como se puede apreciar en la figura 30, se monta entre dos láminas de platino y dos pastillas de alúmina para evitar la contaminación de los elementos cerámicos del dilatómetro. Los resultados obtenidos se muestran en el punto 4.3 donde se comparan con las dilatometrías de electrolito para estudiar el proceso de sinterización común.



**Figura 30.** Muestra de ánodo colocada en dilatómetro.

## 4.2 Deposición de la capa de electrolito

Primero se realiza la deposición del electrolito sobre el ánodo mediante de esta técnica de dip-coating. Después se procederá al sinterizado. Una vez sinterizado, se podrá observar, tanto con el microscopio óptico como con el electrónico, si el espesor de capa de electrolito obtenida es el buscado, alrededor de 10-15µm.

### 4.2.1 Dip-coating

O recubrimiento por inmersión, es una técnica en la que básicamente, el tubo de ánodo, previamente al que se ha cubierto sus extremos con cinta



**Figura 31.** Muestra recién impregnada.



**Figura 32.** Muestra después de realizar dip-coating (teflón retirado).

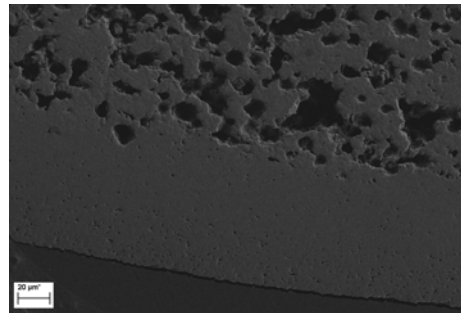
de teflón para que no pueda introducirse nada en su interior, es sumergido verticalmente en una probeta en la que se encuentra la pasta de electrolito. A continuación es ascendido a una velocidad controlada. Una vez que el etanol de la pasta impregnada a la pared del ánodo se ha evaporado, se puede volver a efectuar otra inmersión. Es importante agitar vigorosamente la pasta antes de cada inmersión para homogeneizarla, ya que estando en reposo, parte de las partículas de la suspensión se pueden depositar en el fondo. Para alcanzar el espesor de capa requerido se efectuarán tantas repeticiones como se crea necesario. Tanto la velocidad de extracción, el acabado superficial del ánodo y el comportamiento viscoso de la pasta influyen en el espesor de la capa adherida, por lo que tanto la velocidad de ascenso como el número de inmersiones aplicadas se estima con los resultados obtenidos de la prueba de reología que se realizó a la pasta que se está utilizando.

#### 4.2.2 Resultados y optimización de parámetros

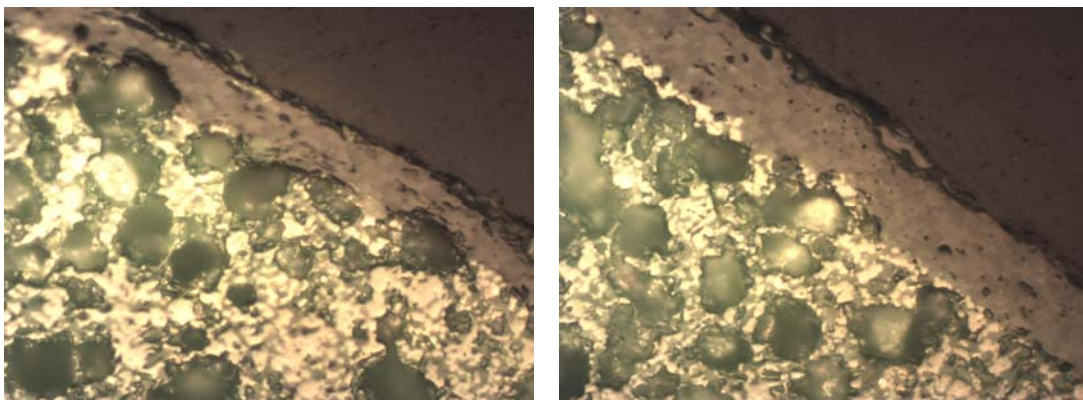
En las primeras pruebas de deposición se procedió a realizar tres inmersiones a una velocidad de 3mm/s. Los resultados obtenidos mostraban que se había obtenido un espesor de capa de 80µm (ver figura 33) tras el sinterizado, un valor muy distinto al esperado.

En consecuencia se actúa en dos parámetros. Por un lado se reduce el número de inmersiones a sólo una. Por otro lado se hace una pasta nueva de la que parte se deja con las condiciones de la anterior

(13% en volumen de sólido) y otra parte se diluye (10% en volumen de sólido). Con esta diferencia de concentración se consigue una viscosidad distinta que proporcionará una adherencia diferente. Se realizan varias pruebas de dip-coating en varias muestras de tubo de ánodo y se aprecia que con la pasta diluida no se alcanza el espesor deseado mientras que con la no diluida sí (ver figura 34).



**Figura 33.** Micrografía SEM de una capa de electrolito de espesor de unos 80µm.



**Figura 34.** Imágenes de microscopía óptica en donde se aprecia la diferencia de espesor de capa de electrolito según la concentración de pasta utilizada. Izquierda: pasta concentrada al 10% de sólido. Derecha: pasta concentrada al 13% de sólido.

### 4.3 Cosinterizado (ánodo + electrolito)

Con este sinterizado común se busca lograr dos objetivos: la completa densificación del electrolito y su correcta integración con el ánodo.

#### 4.3.1 Estudio dilatométrico

Cuando se ha recubierto el tubo de ánodo con el electrolito, desde un punto de vista básico, la estructura de que se tiene es un cilindro poroso de una mezcla de NiO+LSO sobre la que hay otro cilindro adherido de LSO. Aunque comparten este compuesto, en términos globales, estos cilindros ni están hechos del mismo "material", ni tienen la misma estructura, con lo que, a la hora de aplicar el tratamiento térmico para producir la densificación del electrolito, cada uno tendrá un comportamiento diferente; tanto su punto de máxima velocidad de densificación como su contracción en función de la temperatura serán distintos. Estos comportamientos individuales diferenciados provocarán un estado de tensiones, tanto longitudinales como transversales, originado por las cargas térmicas que aparecen a la hora de aplicar el tratamiento de sinterizado. Al estar trabajando con materiales cerámicos y, por tanto, frágiles, es seguro que las tensiones que surgen provocarán la rotura del tubo durante este proceso (ver figura 35).

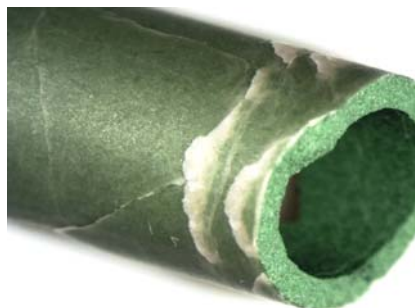


Figura 35. Pila fracturada por cargas térmicas en el proceso de sinterizado.

Lo ideal sería que a una temperatura concreta, las contracciones de ambas partes fueran idénticas. Si el tratamiento térmico se aplicara en este punto común, no aparecerían estas tensiones, con lo que no peligraría la integridad estructural de la pila. El problema es que este punto común está alejado del punto de densificación máxima del electrolito (ver figura 36), con lo que un sinterizado a esa temperatura no eliminaría completamente la porosidad de la capa de electrolito.

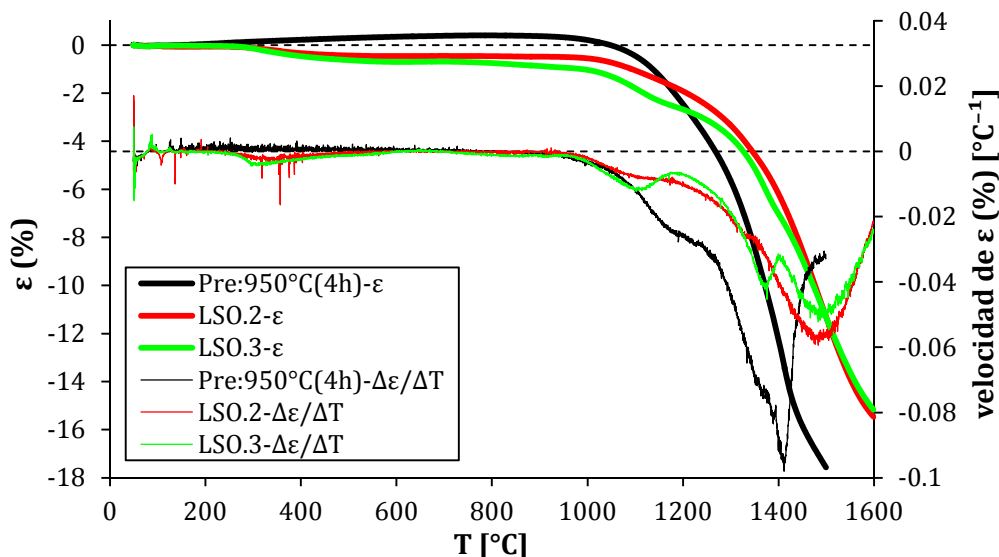


Figura 36. Curvas de contracción de un ánodo presinterizado a 950°C y de dos electrolitos con distinto tamaño de partícula.

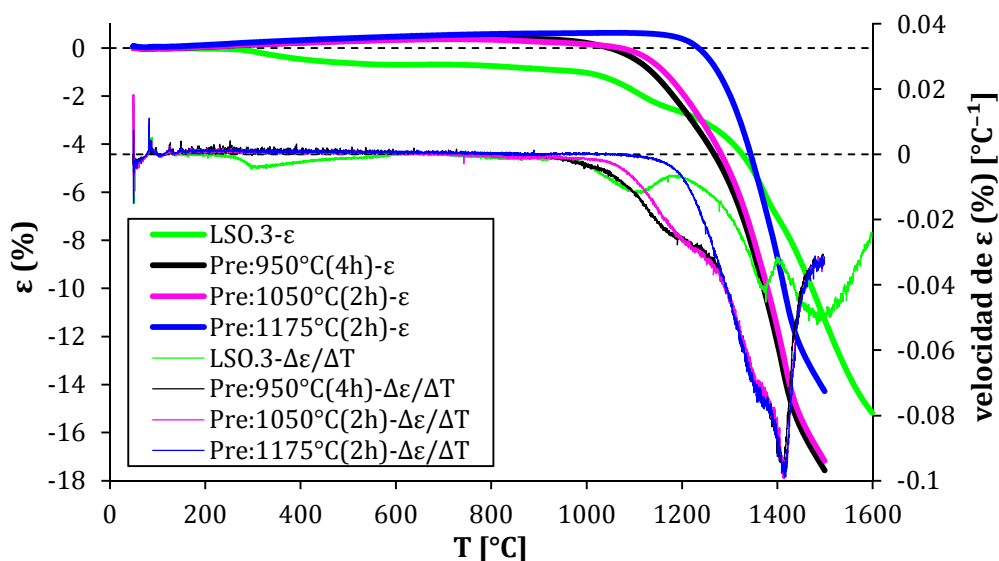
Para acercar las temperaturas de ambos puntos (subir la del punto común o bajar la de máxima densificación) y, por tanto, reducir las tensiones que aparecerán, se actúa de dos formas, modificando el comportamiento de la contracción del electrolito o la del ánodo.



Si se reduce el tamaño de partícula del polvo empleado en el electrolito (ver punto 3.4), se favorece el proceso de sinterizado, con lo que la contracción comienza a temperaturas más bajas, lo que se traduce gráficamente (ver figura 36) en que el punto común de contracción se desplaza a una temperatura mayor (de 1165°C a 1215°C). Además tal cambio provoca la aparición de un nuevo punto local de densificación a 1380°C, aunque el máximo global de contracción sigue permaneciendo en 1480°C, con lo que en términos globales, la diferencia de temperatura entre ambos puntos sigue siendo elevada.

Dado que no se ha podido reducir más el tamaño de partícula del polvo de electrolito, habrá que intentar modificar el comportamiento del ánodo. Se podría influir sobre su tamaño de grano, haciéndolo más grande, consiguiendo así ralentizar el proceso de sinterizado (ver anexo A4.4), lo que provocaría que la contracción empezara a temperaturas más elevadas, aumentando por tanto la contracción simultánea. El problema es que esto no se pudo realizar, ya que el polvo de óxido de níquel del que se dispone es pequeño y no existe más margen para engrosar las partículas de oxiapatita (ver punto 3.1.1).

Entonces, lo que se ha hecho es someter al tubo de ánodo a distintos presinterizados de mayor temperatura que de la habitual (950°C), pero sin llegar a 1415°C, la temperatura a la que el ánodo sinteriza completamente (porque ánodo y electrolito deben contraer juntos para lograr una buena integración). Se han hecho pruebas a 1050°C (sin cambio apreciable) y a 1175°C, donde sí hay una variación importante en el comportamiento (ver figura 37). Con esta nueva condición de presinterizado, el punto común se sitúa en los 1360°C, es decir, a esta temperatura la diferencia de contracción de ambas partes (ánodo y electrolito) va a ser nula. Esto implica que en un sinterizado a 1480°C (máxima densificación) la diferencia de contracción será de un 3.3% (13.6% – 10.3%), mientras que con las anteriores condiciones (presinterizado de ánodo a 950°C) era de un 6.7% (17.0% – 10.3%). Es decir, actuando de esta manera, se ha reducido la diferencia de deformación (en 1480°C) a la mitad, con lo que también se reducen a la mitad las tensiones que aparecen en ese punto, aumentando por tanto la probabilidad de que la integridad estructural de la pila en el sinterizado no se vea afectada.

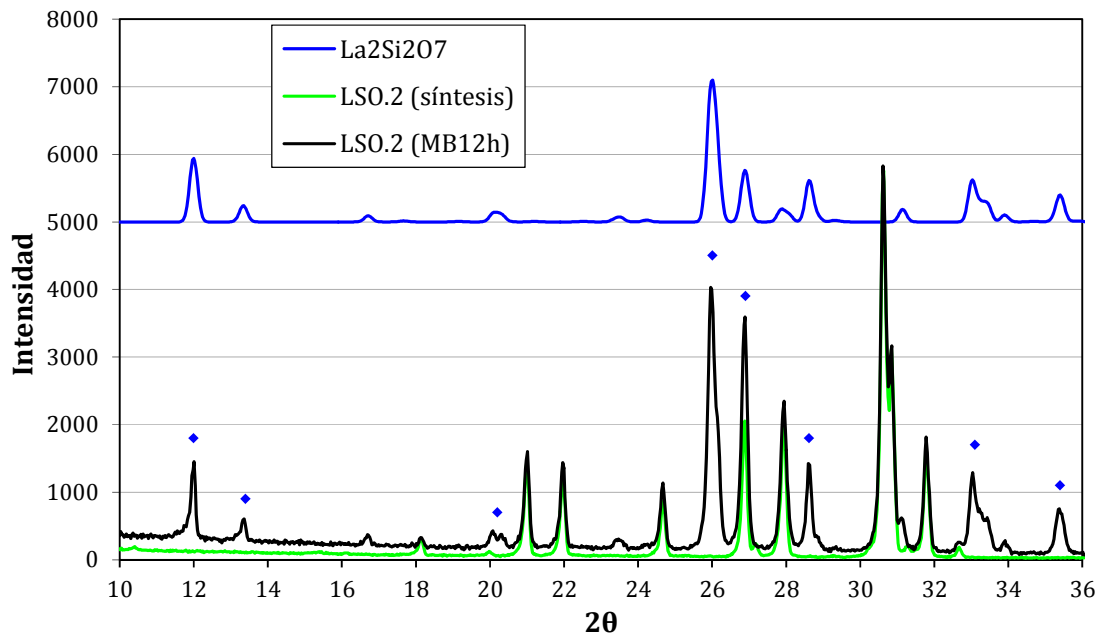


**Figura 37.** Curvas de contracción del polvo de LSO con menor tamaño de partícula y de tres ánodos presinterizados a tres temperaturas distintas.

Una vez que se han optimizado los parámetros del proceso con el compuesto LSO, se aplican al otro compuesto LSGO, cuyo tamaño de partícula fue reducido hasta el adecuado con 12 horas de molienda de bolas y 3 horas de atrición.

#### 4.3.2 Estudio de reactividad

Se realiza para asegurar que durante el sinterizado no ha habido reacción química entre el óxido de níquel y la oxapatita. Para ello, se cogen muestras de tubos que se han fracturado durante las pruebas de sinterizado (en total 3 muestras de 3 procesos de diferente perfil térmico) y se llevan a analizar por difracción de rayos X. Los resultados son iguales en los tres casos, es decir, sus difractogramas se superponen perfectamente (ver figura 61, anexo 5.2.3). En ellos se muestra que aparece otra/s fase/s ya que sus picos son distintos a los que se obtendría de la superposición de los picos del NiO y el LSO empleados en la mezcla. Para determinar con seguridad si esa fase pertenece a un compuesto obtenido de la reacción entre NiO y LSO o es sólo una subfase de la oxapatita, se aplica un proceso de sinterizado a un compacto de LSO y se lleva a analizar. Los resultados muestran que en la oxapatita aparecen los mismos picos adicionales, que pertenecen a la fase  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (ver figura 38), con lo que por un lado, se concluye que no ha habido reacción entre el NiO y el LSO, y por otro lado, que en la oxapatita ha debido de haber un aporte extra de  $\text{SiO}_2$  para que aparezca esta fase (ver figura 53, anexo A2.3). Este aporte puede haber sido durante la molienda de bolas (ver punto 2.6.2) por desgaste de las bolas y la vasija de ágata ( $\text{SiO}_2$ ) utilizados. Otra posible explicación sería la evaporación de lantano a alta temperatura, la cual bajaría la proporción lantano/silicio en muestra provocando la formación de  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ .



**Figura 38.** Difrátograma de una muestra de LSO.2 sometida a un sinterizado a 1480°C durante 2 horas. Se aprecia como hay una gran cantidad de otra fase ( $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$ ).

De igual manera se realiza un análisis por difracción de rayos X a la muestra de LSGO que había sido medida en el dilatómetro. Los resultados indican la aparición de una gran proporción de otras fases no deseadas que hacen desechar ese polvo.

#### 4.4 Integración del cátodo

Una vez que se consiguen fabricar muestras sinterizadas de ánodo y electrolito cuya integridad estructural no ha resultado dañada, se procede a añadirles el cátodo. El procedimiento es exactamente igual que con el electrolito. Primero se realiza una deposición de pasta de cátodo mediante la técnica de dip-coating para posteriormente realizar un sinterizado. Una vez obtenida la pila completa, la integración entre sus capas es observada al microscopio electrónico.

##### 4.4.1 Dip-coating

Es exactamente el mismo procedimiento que el realizado con el electrolito (ver punto 4.2.1) con la salvedad de que en el anterior caso el tubo de ánodo era cubierto enteramente por una capa de electrolito (excepto los extremos que estaban cubiertos), mientras que ahora simplemente se va a depositar 1 cm<sup>2</sup> de área, para normalizar la posterior caracterización electroquímica de la pila. Para ello se cubrirá con cinta de teflón todo el tubo menos una sección central de 9.1mm (≙ radio de la pila = 3.5mm).

La pasta de cátodo utilizada, mezcla de Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4</sub> y LSO (abreviadamente PNO-LSO) previamente ha sido caracterizada reológicamente (ver punto 3.6). De los resultados obtenidos se determina que se realizarán 4 inmersiones a 4.5mm/s.

##### 4.4.2 Sinterizado

Este sinterizado se realiza a baja temperatura, similar al presinterizado realizado a los ánodos. El tratamiento térmico aplicado es de 2 horas a 1100°C con unas velocidades de subida y bajada de 2°C/min. En este sinterizado sólo se busca la unión entre partículas, y no un densificado, ya que el cátodo debe de ser una estructura porosa. De anteriores trabajos del grupo [7] (ProCaCef) se sabe que en este proceso no va a existir reactividad química entre el PNO y el LSO. En las figuras 39 y 40 se aprecia el resultado conseguido.



Figura 39. Aspecto de una pila después de la integración del cátodo.

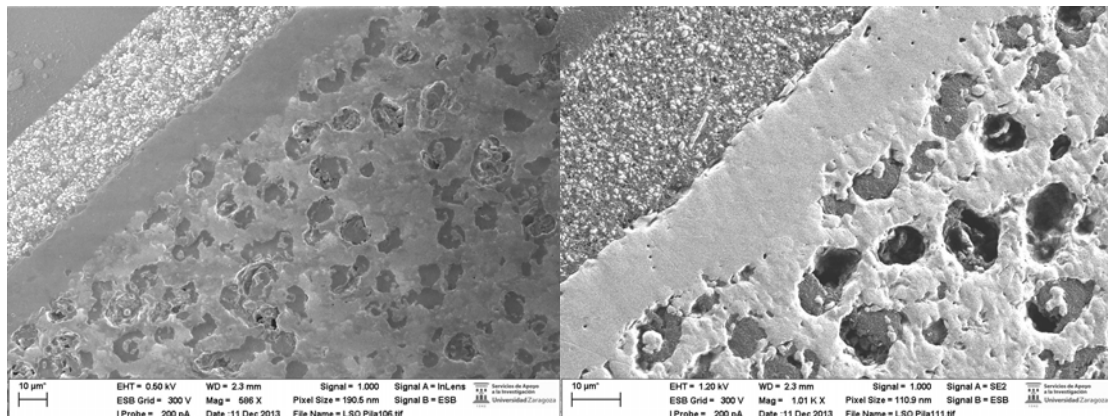


Figura 40. Micrográficas SEM donde se aprecia la correcta integración entre las capas de la pila fabricada. En una pila acabada los espesores de capa son: ánodo 400µm, electrolito 10~15µm, cátodo 30µm.

## 5. Caracterización electroquímica de la SOFC

Como se ha observado al SEM que se ha logrado una correcta integración entra las distintas capas, se procede a realizar una caracterización electroquímica para observar si durante su funcionamiento la pila responde electroquímicamente como debería o por el contrario aparecen determinados fenómenos que indiquen que la pila realmente tiene defectos internos.

### 5.1 Preparación de las pilas

#### 5.1.1 Muestras a preparar

Las pilas fabricadas que se van a medir son dos, una cuya cosinterizado se ha realizado a 1480°C durante 2 horas y otra que en total (se ha realizado en 3 tandas de sinterizado) se ha cosinterizado durante 12 horas a 1380°C.

#### 5.1.2 Montaje en tubos

La pila se va a medir dentro de un horno tubular en el cual se alcanzará una elevada temperatura. Para suministrar un flujo interno de hidrógeno y evacuar el vapor de agua generado en el proceso electroquímico la pila hace faltadisponer de un conducto que aguante tales temperaturas, por lo que la pila se monta entre dos tubos de alúmina (a los cuales estos flujos de gases llegarán o se evacuarán mediante tubos de goma que estarán conectados en el extremo contrario donde la temperatura de tubo de alúmina será la ambiente). Se necesita un sellado que aguante también tales condiciones. Para ello se utiliza una pasta cerámica que se aplica en dos veces (cubrir el hueco y luego un repaso superficial) con posteriores secados bajo una lámpara de infrarrojos. Por último, para que la pasta solidifique, es necesario someter al conjunto a un tratamiento térmico a 371°C. Durante este tratamiento una de las pilas (sinterizada a 1480°C) se ha roto por segunda vez (ver figura 41), con lo que no se van a obtener medidas de ésta.



**Figura 41.** Pila rota durante el montaje. Tenía una micro grieta interna que se ha ido extendiendo hasta su rotura.

#### 5.1.3 Montaje de contactos eléctricos

Una vez la unión con los tubos de alúmina está sellada y solidificada se procede a montar los contactos eléctricos (hilos de platino para aguantar las altas temperaturas sin oxidarse con la atmósfera exterior). Por el exterior un hilo va a ser enrollado sobre el cátodo (ver figura 42), aplicando después una pintura de platino que mejorará eléctricamente la unión y por el interior, se colocará un enrollamiento que presione ligeramente la pared del ánodo a la misma altura donde externamente se encuentra el cátodo.



**Figura 42.** Contactos eléctricos montados en la pila

## 5.2 Montaje de equipo y caracterización electroquímica

### 5.2.1 Montaje de equipo

El conjunto de pila y tubos de alúmina se introducen en el horno tubular. A la misma altura del cátodo se introduce el termopar del regulador que controla la temperatura del horno. Posteriormente se conectan las gomas encargadas del flujo interno de gas a los tubos de alúmina, una de las cuales (la de salida) es conectada a un borboteador. Por último se conectan los hilos de platino al equipo de medida eléctrico con una sonda de cuatro puntas, ya que con esta configuración se permite medir la intensidad de corriente mediante dos puntas y medir la caída de potencial mediante otras dos puntas independientes. Esta configuración además evita el error en el valor de la medida de la resistencia que se produce cuando se realizan las medidas de la forma tradicional (método de dos puntas), en la que simultáneamente a la resistencia de la pila se mide también la resistencia que presentan las conexiones y la del propio instrumento de medida, que son despreciables cuando se trata de resistencias elevadas, pero no en este caso.

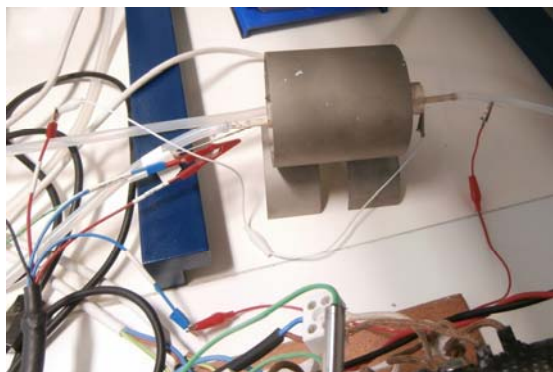


Figura 43. Conexiones eléctricas para medida.

### 5.2.2 Comprobación de la integridad estructural

Se realiza para verificar que no existen grietas en la pila que puedan provocar fugas de gases entre el interior y el exterior de esta. Si esto ocurriera durante las medidas, hidrógeno y oxígeno podrían estar coexistiendo en el mismo lado a una elevada temperatura, con el correspondiente peligro de combustión. Para ello, primero a temperatura ambiente se ha hecho pasar un flujo de nitrógeno por el interior de la pila que se comprueba a la salida con un borboteador. Una vez comprobado que no hay fugas importantes, es decir, que en el borboteador se ha apreciado una correcta cantidad de burbujas, se ha calentado el horno tubular hasta la temperatura de medida (800°C en este caso). Durante todo este proceso se va controlando continuamente el borboteador por si en un momento determinado apareciera una grieta, ya que al tratarse de un horno tubular aparecen gradientes térmicos en su interior, pudiendo ser estos muy acusados. Para intentar minimizar este hecho, la pila se coloca lo más centrada posible en el interior del horno, consiguiendo así una temperatura homogénea en toda la muestra.

Una vez la pila lleva un rato a temperatura de medida y se ha observado que no hay indicios de fuga (el ritmo de burbujas no ha descendido), se enciende el electrolizador (que va a proporcionar el hidrógeno necesario para la medida electroquímica) y se cambia el flujo de nitrógeno por hidrógeno.

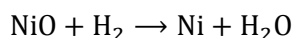


Figura 44. Horno tubular de medida. Detalle del interior.



### 5.2.3 Tratamiento de reducción y medida OCV

Ahora que la pila está a 800°C y por su interior de circula un flujo de hidrógeno (atmósfera reductora) se activa el proceso de reducción de NiO a níquel metálico, según la siguiente reacción:



En este momento se lanza la medida del potencial de la pila a circuito abierto u OCV (Open Circuit Voltage). Es una medida de potencial eléctrico en la que entre ambos terminales de la pila no existe corriente eléctrica (no hay carga eléctrica conectada). En los resultados de esta medida (figura 45) se puede observar cuando tiene lugar la reducción del óxido de níquel a níquel metálico, ya que el comportamiento electroquímico de la pila empieza a funcionar, aumentando el potencial eléctrico de manera continua hasta que se ha reducido todo el óxido de níquel y, por tanto, todo el ánodo está operativo. En ese momento la pila alcanza su potencial eléctrico máximo. El valor que se ha medido es de 0.93V, algo menor que el teórico esperado de 1.10V para una temperatura de 800°C. Este valor teórico se determina por la ecuación de Nernst para la ecuación de reacción de la pila:

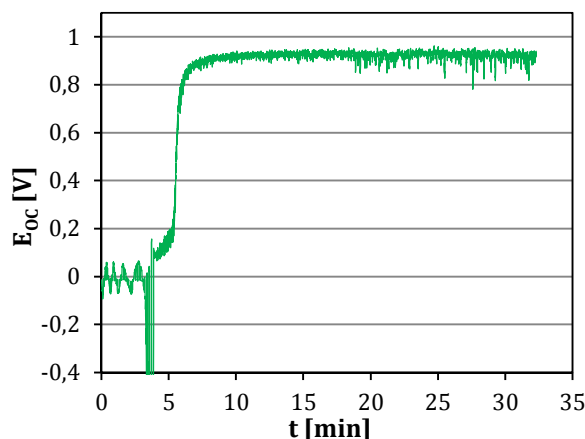


Figura 45. Medida en circuito abierto de la pila a 800°C.

$$E = E_0 + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{P_{\text{H}_2} \cdot P_{\text{O}_2}^{\frac{1}{2}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}} \right) \Leftrightarrow \text{H}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 \rightarrow \text{H}_2\text{O} \Leftrightarrow \text{H}_2 + \text{O}^{2-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + 2e^-$$

donde  $E_0$  es el potencial de reducción a 800°C (0.98V),  $T$  la temperatura del proceso en Kelvin (1073.15K),  $R$  la constante universal de los gases ideales (8.134J/mol·K),  $F$  la constante de Faraday (96485.3C/mol),  $n$  los electrones transferidos en la reacción (2),  $P_{\text{O}_2}$  la presión parcial de oxígeno en la atmósfera (0.21atm),  $P_{\text{H}_2}$  presión parcial de hidrógeno en el interior de la pila (0.93atm) y  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  la presión parcial de vapor de agua en el interior de la pila (0.03atm).

Al final de la medida de vacío se aprecian ligeras variaciones que indican que hay pequeñas fugas de hidrógeno en la pila. Esto aparte se cerciora visualmente porque la superficie del cátodo tiene un brillo más intenso de lo habitual a esta temperatura, producido sin duda por la combustión de una ínfima cantidad de hidrógeno en la superficie de la pila. Seguramente estas fugas están causadas porque el electrolito en esta pila no ha debido densificar completamente (es la pila sinterizada a menor temperatura) y está permitiendo un micro paso de gases entre ambos lados de la pila.

### 5.2.4 Curvas intensidad-voltaje

Con estas curvas vamos a medir distintos pares de valores de intensidad-voltaje que presenta la pila durante su funcionamiento. Con estos valores se determina la potencia que suministra.

Para llevar a cabo este análisis se emplea un dispositivo (potenciostato-galvanostato) que es capaz de suministrar a la pila tanto intensidad de corriente como potencial. En éste caso, el dispositivo actúa como una carga electrónica, permitiendo registrar la caída de potencial en la pila para cada valor de intensidad extraída.

El ensayo en concreto aplicado es una voltametría cíclica en la que se ha bajado desde el potencial a circuito abierto que proporciona la pila (0.93V) hasta el medio voltio y luego se ha vuelto a ascender. Como se puede observar la intensidad medida a 0.5V es de 3.5mA, proporcionando un valor de 1.75mW. Estos valores son muy pequeños (valores aceptables sería por encima de los 200mW), indicativo de que la eficiencia de la pila es pequeña, cosa que se esperaba después de las microfugas observadas por la probable existencia de porosidad en el electrolito. Estas fugas también se ven reflejadas en la gran dispersión existente en los valores medidos.

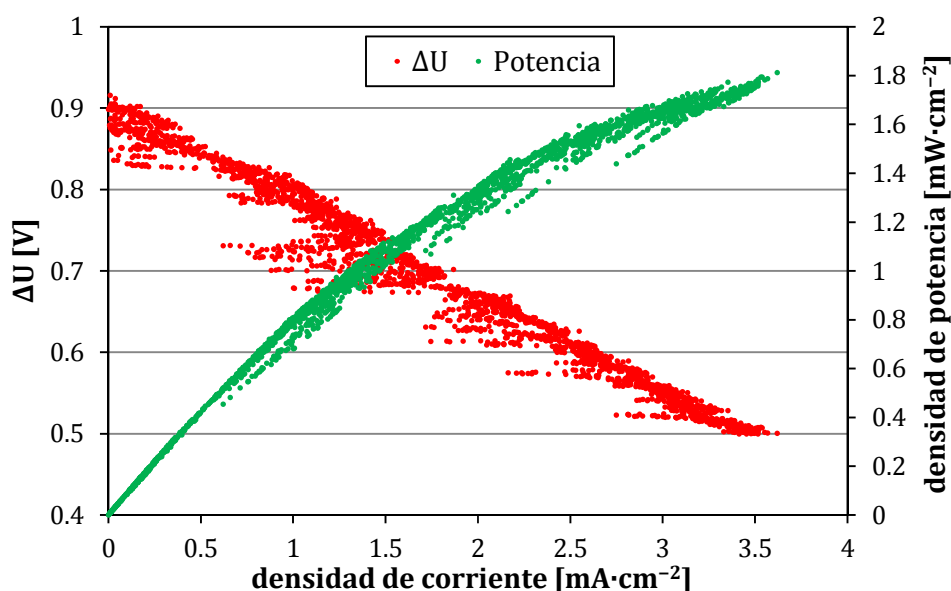


Figura 46. Valores de intensidad-voltaje medidos en ensayo de voltametría cíclica a 800°C.

Comprobado que la eficiencia de la pila es muy pequeña, no tiene mucho sentido el repetir los mismos ensayos a otras temperaturas para ver la variación de su comportamiento en función de ésta.

Después de esta prueba se ha realizado una medida de espectroscopia de impedancia compleja, pero debido a las perturbaciones producidas por las microfugas se han obtenido unos resultados con mucho ruido en los que no se pueden estimar los valores característicos.

## 6. Conclusiones

### 6.1 Visión global

El principal objetivo de este proyecto era lograr la fabricación de una pila de combustible de óxido sólido (SOFC) de tipo microtubular soportada sobre ánodo con dos nuevos materiales de tipo oxiapatita, LSO y LSGO, sustituyendo el material de electrolito que se utiliza actualmente, la YSZ, lo que permite bajar el punto de operación del sistema de los 1000°C al rango de los 700 - 800°C debido a los mejores valores de conducción de los iones de oxígeno a temperaturas intermedias que presenta este tipo de materiales.

Este objetivo se ha cumplido ya que se ha logrado obtener pilas con una buena integración entre las distintas capas que la componen (ánodo, electrolito y cátodo) y además una de ellas se ha podido caracterizar electroquímicamente. Para lograr este hecho, se han tenido que ir determinando los parámetros necesarios y adecuados para la fabricación de esta pila mediante numerosas pruebas, medidas y observaciones. Hay ciertos parámetros que pueden ser mejorados y deberían ser estudiados con más detalle, pero eso corresponde a un futuro proceso de mejora.

Como cuestión relevante, mencionar que parte de los resultados conseguidos en este proyecto se han utilizado en un proyecto de investigación a mayor escala y presentados en un congreso sobre estos nuevos materiales de oxiapatita y su utilización en SOFC:

Proyecto:

NUEVOS PROCEDIMIENTOS DE PROCESADO DE MATERIALES PARA LA FABRICACION DE PILAS DE COMBUSTIBLE Y ELECTROLIZADORES DE OXIDO SOLIDO (MAT2012-30763)

Congreso:

AUTHORS: A.Orera, J.Silva, M.A. Laguna-Bercero, S.Poblador, R.I.Merino

TITLE: Symmetrical cells of Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+d</sub> on electrolytes with the apatite-type structure. Fabrication of Microtubular Apatite-based SOFC

TYPE OF PRESENTATION: Poster

CONGRESS: H<sub>2</sub>FC SUPERGEN

MEETING PLACE: Birmingham (UK)

YEAR: 2013 (December 16-18)

Para estructurar la memoria de este proyecto en distintos apartados se ha hecho una división por bloques secuenciales según el proceso de fabricación de una pila, pero como en este proyecto, lo que se realiza es una determinación de los parámetros y condiciones para su fabricación, todas las partes están interrelacionadas, ya que defectos que aparecen en el último estadio de fabricación pueden estar relacionados con los pasos iniciales de esta. En el siguiente apartado se exponen las conclusiones obtenidas en cada fase de desarrollo del proceso de fabricación de la pila y sus posibles implicaciones futuras.

### 6.2 Conclusiones por fases de desarrollo

- Se ha llevado a cabo la **síntesis de dos composiciones** de apatita, LSO y LSGO, con el necesario nivel de pureza de cara a su aplicación



- Durante las pruebas de síntesis se observó que el resultado era igual de satisfactorio si los polvos de los óxidos reactivos se compactaban manualmente en el crisol que iba a ser introducido en el horno en lugar de ser prensados en pastillas uniaxialmente, lo cual supone un ahorro significativo en el tiempo invertido (de varias horas a unos 30-40 minutos).
- También durante esta fase se observó el carácter abrasivo de las oxapatitas, descubriendo que existe desgaste de los elementos de molienda usando bolas y vasija de zircona (material muy resistente a la abrasión). Asimismo, la observación al microscopio electrónico nos mostraba una considerable cantidad de partículas que después de varias horas de molienda seguían conservando filos vivos, lo que hace patente la necesidad de procesos de molienda exhaustivos.
- Se ha conseguido la **adecuación del polvo cerámico** fabricado en la fase anterior de acuerdo con la aplicación a la que está destinado. Así,
  - Se ha determinado que el tamaño de partícula de polvo de oxapatita que mejor se adapta al polvo comercial disponible de NiO (para la fabricación de tubos de ánodo), se logra procesándolo con 12 horas de molienda en tres tandas, entre las que se realizan sesiones de ultrasonidos de alta intensidad que deshacen los agregados de la tanda anterior, impidiendo que crezcan en la tanda siguiente. En el polvo que se realizó la molienda sin ultrasonidos intermedios se observaron agregados más grandes que podían ocasionar defectos puntuales considerables.
  - De cara a la fabricación del electrolito, se ha comprobado que la reducción máxima de tamaño de grano que se puede realizar a un polvo de oxapatita (con los métodos mecánicos empleados), al cual previamente se le ha aplicado una molienda de 12 horas, es con un proceso de atrición de tres horas. A partir de ese momento, las partículas no se reducen y pasan a formar agregados. Hay que recordar que un polvo fino es indispensable para lograr una buena densificación del electrolito durante el sinterizado ya que las dimensiones de una pila son reducidas, y la aparición de un agregado de 10 $\mu$ m, que puede ser algo posible, tiene la misma dimensión que el espesor de la capa de electrolito (10-15 $\mu$ m), con las implicaciones que ello conlleva.
- Se ha llevado a cabo con éxito la deposición de **capas delgadas** de electrolito sobre ánodos microtubulares.
  - Mediante el estudio reológico de las distintas pastas de electrolito realizadas, diversas pruebas de impregnación por inmersión (con su sinterizado posterior) y la observación de los resultados tanto al microscopio óptico como electrónico, se ha comprobado que la técnica de dip-coating es adecuada para este tipo de polvo, y que realizar una sola inmersión con la extracción de la muestra a una velocidad de 3mm/s proporciona el espesor de capa de electrolito deseado.
- Se ha estudiado la **cosinterización** de las distintas capas de la pila, alcanzándose una correcta integración de las mismas.

- Los estudios de dilatometría, junto con una serie de pruebas de cosinterizado que acabaron en fractura, mostraron que como no se podía mejorar el comportamiento de contracción de la capa de electrolito, había que presinterizar el tubo de ánodo a temperaturas más altas de las habituales empleadas con otros materiales, para que su comportamiento a la temperatura de densificación del electrolito, se acercara a la del este, consiguiendo disminuir suficientemente el valor de las tensiones que aparecen entre ambas partes (por diferencias de contracción), que permitió lograr obtener un cosinterizado sin fractura.
- Se ha verificado que no hay ningún tipo de reacción entre el NiO y las oxiatopitas.
  - Como contrapartida, mencionar que se halló una importante cantidad de segunda fase no deseada  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  en el electrolito que indica un exceso de proporción de silicio respecto lantano, que puede provenir tanto de una contaminación de  $\text{SiO}_2$  por desgaste de las bolas y la vasija de ágata utilizados durante la molienda de bolas, como por una evaporación de lantano a alta temperatura durante el sinterizado. Esta fase no deseada puede haber contribuido a los bajos valores de potencia obtenidos en la caracterización electroquímica.
- Al final se fabricaron dos pilas con el compuesto LSO a dos temperaturas de cosinterizado distintas para observar su diferencia de comportamiento electroquímico. Es una lástima que de estas dos muestras, la más prometedora (la sinterizada a temperatura más elevada) se rompió en la fase de montaje por la presencia de una microgrieta interna que no se había apreciado. Los resultados obtenidos con la pila sinterizada a menor temperatura corroboran la sospecha de que aunque existe un máximo de contracción a  $1380^\circ\text{C}$ , no es suficiente sinterizar a esta temperatura, teniendo que subir a  $1480^\circ\text{C}$ , que es la que corresponde al máximo de contracción global.

### 6.3 Líneas futuras

Alcanzado el objetivo principal de este proyecto, que era la integración de las diferentes capas delgadas cerámicas en una pila de combustible microtubular, un posible trabajo futuro se centraría en la optimización del comportamiento eléctrico del sistema. Para ello habría que limitar la aparición de fases secundarias en el electrolito, que disminuyen su conductividad total. Para ello se podría determinar la causa realizando un análisis de difracción de rayos X a una muestra de polvo procesada con una molienda de similares características. Si se corroborara esta sospecha se podría actuar midiendo el desgaste/aportación de  $\text{SiO}_2$  en varios intervalos de molienda (tomando muestras intermedias y analizándolas) para obtener una tasa de desgaste e intentar compensar con un exceso de  $\text{La}_2\text{O}_3$  añadido a la última tanda de molienda, el cual podría reaccionar con el  $\text{SiO}_2$  durante el sinterizado, conservando la estequiometría de la oxiatopita en el polvo final.

## Bibliografía

- [1] J. Larminie y A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley & Sons, Ltd., 2003.
- [2] D. Parfitt, A. Chroneos y J. A. G. R. W. Kilner, «Molecular dynamics study of oxygen diffusion in Pr<sub>2</sub>NiO<sub>4+d</sub>,» *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 12, nº 25, p. 6834–6836, 2010.
- [3] A. Larrea, R. Campana, R. Merino, I. Villarreal y V. Orera, «SOFC mini-tubulares basadas en YSZ,» *Boletín de la sociedad española de Cerámica y Vidrio*, pp. 189-195, 2007.
- [4] NexTech Materials, «Fuel Cell Materials,» [En línea]. Available: [www.fuelcellmaterials.com](http://www.fuelcellmaterials.com).
- [5] S. Guillot, S. Beaudet-Savignat y S. Lambert, «Evidence of local defects in the oxygen excess apatite La<sub>9.67</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2.5</sub> from high resolution neutron powder diffraction,» *Journal of Solid State Chemistry*, nº 182, p. 3358–3364, 2009.
- [6] E. Kendrick, M. S. Islamb y P. R. Slater, «Developing apatites for solid oxide fuel cells: into structural, transport and doping properties,» *Journal of Materials Chemistry*, 2007.
- [7] Fritsch, «Fritsch Milling,» [En línea]. Available: <http://www.fritsch-milling.com/>.
- [8] F. Koichiro, A. Toru y U. Tomohiro, «Thermal expansion of lanthanum silicate oxyapatite (La<sub>9.33+2x</sub>(SiO<sub>4</sub>)<sub>6</sub>O<sub>2+3x</sub>), lanthanum oxyorthosilicate (La<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>) and lanthanum sorosilicate (La<sub>2</sub>Si<sub>2</sub>O<sub>7</sub>),» *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 194, pp. 157-161, 2012.
- [9] M. A. Schubert, S. Senz y D. Hesse, «Formation of La<sub>2</sub>Zr<sub>2</sub>O<sub>7</sub> on yttria-stabilized ZrO<sub>2</sub>(110) single crystals during vapour–solid reaction,» *Solid State Ionics*, vol. 179, pp. 453-457, 2008.
- [10] T. Ballou y A. Orera, «Formulation and Integration of Apatite-type Materials for Solid Oxide Fuel Cells».
- [11] G. Hoogers, *Fuel Cell Technology Handbook*, CRC Press LLC, 2003.
- [12] H.-H. Möbius, «On the history of solid electrolyte fuel cells,» *Journal of Solid State Electrochemistry*, 1997.
- [13] M. Warshay y P. R. Prokopius, «The Fuel Cell in Space: Yesterday, Today and Tomorrow,» de *Grove Anniversary Fuel Cell Symposium*, London, 1989.
- [14] E. E. Jay, P. M. Mallinson, S. K. Fong, B. L. Metcalfe y R. W. Grimes, «Divalent cation diffusion in calcium fluorapatite,» *Journal of Materials Science*, 2011.
- [15] C. Umbach, «Applications of Raman Spectroscopy,» Cornell University.
- [16] K. Fukuda, T. Iwata y E. Champion, «Crystal structure of lanthanum oxyorthosilicate, La<sub>2</sub>SiO<sub>5</sub>,» *Powder Diffraction*, vol. 21, pp. 300-303, 2006.
- [17] E. M. Levin, C. R. Robbins y H. F. McMurdie, *Phase Diagrams for Ceramists: 1969 Supplement*, Columbus, Ohio: The American Ceramic Society, 1969.

## Tabla de figuras

Figura 1. Reacciones químicas y materiales que va a haber en las distintas partes de la SOFC construida en este proyecto. ....	2
Figura 2. Reacciones químicas en un TBP. ....	3
Figura 3. Reacciones químicas en el cátodo. ....	4
Figura 4. Valores de conductividad para electrolitos de óxido sólido y diversas configuraciones de pila.[1].....	4
Figura 5. Estructura del cristal de oxiapatita vista del eje z. ....	5
Figura 6. Comparación de la conductividad de oxiapatitas con otros conductores de iones óxido. ....	5
Figura 7. Simulación atomística de la vía de migración del ión $O^{2-}$ -intersticial en la oxiapatita $La_{9.33}(SiO_4)_6O_2$ .....	5
Figura 8. Bol y bolas de ágata con polvo antes de añadir etanol para proceder a su mezcla-molienda. ....	8
Figura 9. Bol de circonita colocado y asegurado en el molino planetario antes de empezar la molienda. ....	8
Figura 10. Transvase de molienda a bandeja. ....	8
Figura 11. Pastilla recién prensada adherida al troquel lista para su extracción. ....	9
Figura 12. Medida de espectroscopia Raman de una muestra pura y la síntesis LSO.1. ....	10
Figura 13. Difractograma de rayos X de la síntesis LSO.1 antes y después de la segunda molienda+sintetizado. ....	11
Figura 14. Partícula de LSGO después de 5 horas de molienda de bolas. ....	11
Figura 15. Representación de Bode para las medidas realizadas a todas las temperaturas. ....	12
Figura 16. Diagrama Nyquist de la impedancia medida a alta y baja temperatura (valores en $\Omega$ ). ....	12
Figura 17. Gráficos de Arrhenius a altas temperaturas (izquierda) y en todo el rango de medida (derecha). ....	13
Figura 18. Medidas de la distribución del tamaño partícula después de cada proceso. ....	15
Figura 19. Mortero utilizado en la molienda de los polvos. ....	16
Figura 20. Aglomerado de partículas de LSO después de una molienda con mortero. ....	16
Figura 21. Partículas de LSO después de 12 horas de molienda con bolas. ....	16
Figura 22. Aglomerado presente en el polvo formado por un exceso de atrición. ....	17
Figura 23. Apariencia del polvo después de aplicar ultrasonidos a la muestra de aglomerados. ....	17
Figura 24. Compacto de LSO después de CIP para muestra de dilatometría. ....	17
Figura 25. Dilatometrías de dos polvos de oxiapatita procesados para reducir su tamaño de partícula: ....	18
Figura 26. Kit de densidad. ....	18
Figura 27. Medidas reológicas de dos pastas de electrolito (LSO y LSGO) y una pasta de cátodo (PNO-LSO). ....	19
Figura 28. Elementos empleados en el molde del tubo de ánodo. ....	20
Figura 29. Tubos de ánodo después de presinterizar y detalle de grieta en el extremo de uno de los tubos. ....	21

Figura 30. Muestra de de ánodo colocada en dilatómetro.....	21
Figura 31. Muestra recién impregnada.....	21
Figura 32. Muestra después de realizar dip-coating (teflón retirado). .....	22
Figura 33. Micrografía SEM de una capa de electrolito de espesor de unos 80µm. ....	22
Figura 34. Imágenes de microscopía óptica en donde se aprecia la diferencia de espesor de capa de electrolito según la concentración de pasta utilizada.....	22
Figura 35. Pila fracturada por cargas térmicas en el proceso de sinterizado.....	23
Figura 36. Curvas de contracción de un ánodo presinterizado a 950°C y de dos electrolitos con distinto tamaño de partícula.....	23
Figura 37. Curvas de contracción del polvo de LSO con menor tamaño de partícula y de tres ánodos presinterizados a tres temperaturas distintas. ....	24
Figura 38. Difractograma de una muestra de LSO.2 sometida a un sinterizado a 1480°C durante 2 horas. ....	25
Figura 39. Aspecto de una pila después de la integración del cátodo.....	26
Figura 40. Micrografías SEM donde se aprecia la correcta integración entre las capas de la pila fabricada. ....	26
Figura 41. Pila rota durante el montaje.....	27
Figura 42. Contactos eléctricos montados en la pila.....	27
Figura 43. Conexiones eléctricas para medida. ....	28
Figura 44. Horno tubular de medida. Detalle del interior. ....	28
Figura 45. Medida en circuito abierto de la pila a 800°C.....	29
Figura 46. Valores de intensidad-voltaje medidos en ensayo de voltametría cíclica a 800°C. ....	30
Figura 47. Ilustración de cuatro de las celdas del experimento de Grove.....	40
Figura 48. Propuesta de Baur y Preis para la realización una pila de combustible con la “masa Nernst” como electrolito sólido.....	40
Figura 49. Apollo CSM-102 .....	40
Figura 50. Estructura cristalina y celda unidad del mineral de fluoroapatita. ....	43
Figura 51. Estructura cristalina del oxisilicato de lantano (La <sub>2</sub> SiO <sub>5</sub> ) vista a lo largo del eje b.....	44
Figura 52. Clasificación estructural de los silicatos.....	44
Figura 53. Diagrama de equilibrio de fases del sistema binario La <sub>2</sub> O <sub>3</sub> -SiO <sub>2</sub> . [13].....	45
Figura 54. Molino utilizado.....	55
Figura 55. Dinámica de las fuerzas que intervienen en la molienda de bolas.....	55
Figura 56. Diagrama del proceso de atrición. ....	56
Figura 57. Prensa uniaxial hidráulica y elementos del troquel utilizado. ....	56
Figura 58. Servo electromecánico.....	58
Figura 59. Momentos anterior y posterior a la inmersión de dos muestras.....	58
Figura 60. Difracción de rayos X por planos atómicos.....	60
Figura 61. Difractograma de tres tubos de ánodo sometidos a diferentes tratamientos térmicos.....	60
Figura 62. Esquema técnico de un SEM.....	61
Figura 63. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Carl Zeiss MERLIN™ .....	61
Figura 64. Zetasizer Nano-Zs, Malvern Instruments.....	62
Figura 65. Equipo utilizado y esquema interno de la cámara del dilatómetro. ....	63

Figura 66. Curvas de contracción del polvo de LSGO (12 horas de molienda + 3 horas de atrición) y de ánodo presinterizado a 1175°C.....64

Figura 67. Deformación de un líquido sometido a un esfuerzo cortante en el reómetro. ....65

Figura 68. Reómetro Haake RheoStress Mars II, ThermoScientific .....66

Figura 69. Ciclo completo de la reometría de una pasta de LSO .....66

Figura 70. Diagrama Nyquist en escala doble logarítmica de las curvas medidas con EIS. .67

Figura 71. Diagrama Nyquist con las curvas normalizadas a la resistencia de 300°C. ....67

## Lista de abreviaturas

CIP	ColdIsostaticPressing(prensado isostático en frío)
EIS	ElectrochemicalImpedanceSpectroscopy (espectroscopia de impedancias)
LSO	$\text{La}_{9.67}\text{Si}_6\text{O}_{26.5}=\text{La}_{9.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.5}$
LSGO	$\text{La}_{9.67}\text{Si}_3\text{Ge}_3\text{O}_{26.5}=\text{La}_{9.67}(\text{SiO}_4)_3(\text{GeO}_4)_3\text{O}_{2.5}$
NiO	óxido de níquel
NPD	NeutronPowderDiffraction (Difracción de neutrones)
OCV	Open CircuitVoltage (voltaje de circuito abierto)
PNO	$\text{Pr}_2\text{NiO}_4$ (níquelato de praseodimio)
PVA	PolyvinylAlcohol (alcohol de polivinilo)
PVB	PolyvinylButyral(butiral de polivinilo)
SEM	ScanningElectronMicroscopy(microscopio electrónico de barrido)
SOFC	Solid Oxide Fuel Cell (pila de combustible de óxido sólido)
TPB	Triple PhaseBoundary (triple frontera de fase)
XRD	X RayDiffraction (difracción de rayos X)
YSZ	Yttria Stabilized Zirconia (circona estabilizada con itria)



# ANEXOS

# A1. Pilas de combustible

## A1.1 Reseña histórica

En 1838 en Suiza, Christian Friedrich Schönbein publicaba el principio de funcionamiento de la célula de combustible, la propiedad catalítica del platino en la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno. En 1839, Sir William Grove diseñó un experimento que consistía en unir en serie varias celdas electroquímicas, cada una de las cuales estaba compuesta por un electrodo con hidrógeno y otro con oxígeno, separados por un electrolito. Grove comprobó que la reacción del hidrógeno en el electrodo negativo combinada con la del oxígeno en el positivo generaba una corriente eléctrica, aunque para que esto fuera posible tuvo que construir una pila con 26 celdas para tener la suficiente superficie de contacto.[7]

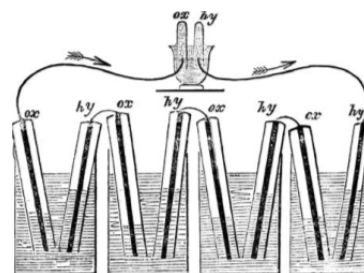


Figura 47. Ilustración de cuatro de las celdas del experimento de Grove.

Baur and Preis, en 1937, empezaron a desarrollar las pilas de combustible de óxido sólido por la necesidad de tener un tipo de pilas de combustible con un electrolito más manejable

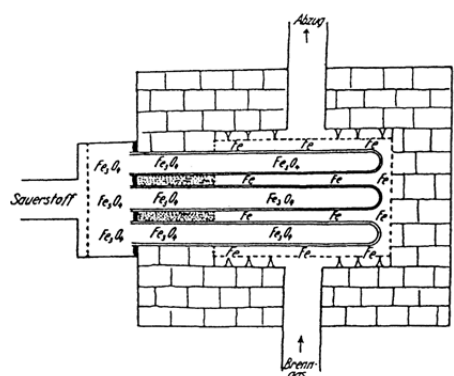


Figura 48. Propuesta de Baur y Preis para la realización una pila de combustible con la "masa Nernst" como electrolito sólido.

que las de electrolito de sales fundidas, que eran las que se habían estado desarrollando a principio del siglo XX. Se basaron en la llamada "masa Nernst", un compuesto de 85% de circona ( $ZrO_2$ ) y un 15% de itria ( $Y_2O_3$ ), que Wilhelm Nernst había estado investigando en 1899. En 1951, Hund confirmó con cristalografía de rayos X la existencia de vacantes del ion óxido en el material de Nerst[8]. En la actualidad, 75 años después de aquel primer prototipo, las pilas de combustible de óxido sólido siguen teniendo el mismo compuesto, la circona estabilizada con itria o YSZ (Yttria Stabilized Zirconia), como el material más utilizado en la composición de sus electrolitos.

El desarrollo industrial efectivo de las pilas de combustible no se dio hasta 1959, cuando el ingeniero británico Francis Thomas Bacon desarrolló con éxito una de tipo alcalino con un funcionamiento estacionario que permitía accionar una máquina de soldadura. Esta suministraba 5 kilovatios, estaba compuesta de cuarenta celdas y tenía una eficiencia del 60%. En 1960 el programa espacial de la NASA decidió emplearlas en las misiones Géminis y Apolo[9]. A pesar del éxito en estos programas espaciales, estos sistemas se limitaron a aplicaciones especiales, donde el coste no es un problema.

No fue hasta el final de los años 80 y principios de los 90 que las pilas de combustible se convirtieron en una opción real para un uso más amplio. Varias innovaciones que permitieron la reducción de la cantidad de platino presente en el



Figura 49. Apolo CSM-102

catalizador y electrodos de película fina, hicieron bajar su coste de fabricación, permitiendo que el desarrollo de ciertos tipos de sistemas, como los de membrana polimérica, con aplicaciones comerciales como para automóviles, comenzara a ser realista.

Hoy en día nos podemos encontrar con una gran variedad comercial de pilas de combustible que alimentan ordenadores portátiles, bicicletas eléctricas, coches, autobuses, sistemas generadores para edificios...

### **A1.2 Tipos de pilas de combustible**

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

**Pilas de combustible alcalinas (AFC):** Este tipo de pila de combustible opera a temperaturas típicamente entre 60 y 100 °C. Se caracterizan por tener un electrolito líquido, generalmente formado por una disolución de KOH y pueden utilizar como catalizador una amplia variedad de metales no muy sofisticados. Como desventajas presentan su alto coste y una elevada sensibilidad al envenenamiento por CO<sub>2</sub>.

**Pilas de combustible de ácido fosfórico (PAFC):** Se caracterizan por tener un electrolito líquido de ácido fosfórico y electrodos porosos de carbono con platino. Operan a temperatura relativamente baja (150 – 200 °C), pero son pesadas y voluminosas comparadas con otros tipos, por lo que se las utiliza generalmente como dispositivos estacionarios o para propulsar barcos. Presentan una sensibilidad menor al CO<sub>2</sub> en comparación con el resto de pilas.

**Pilas de combustible de membrana de intercambio protónico (PEMFC):** Se caracterizan por tener un electrolito polimérico a través del cual se intercambian los protones. Se trata de una pila de combustible de baja temperatura, en torno a 80 °C, por lo que las reacciones son muy lentas, requiriendo el uso de catalizadores muy sofisticados y de alto precio como el platino. Adicionalmente este tipo de pilas presenta una especial sensibilidad al envenenamiento por CO, por lo que requieren H<sub>2</sub> de elevada pureza. Existen diseños en los que se alimenta con metanol y éste se reforma directamente en el interior de la pila para producir el hidrógeno que va a ser consumido. Éstas pilas reciben también el nombre de pilas de combustible de metanol directo (DMFC) y tienen gran interés para aplicaciones portátiles.

**Pilas de combustible de carbonatos fundidos (MCFC):** Este tipo de pilas de combustible se caracteriza por tener un electrolito formado por sales de carbonato fundidas. Se trata de pilas de combustible de alta temperatura 600 – 700 °C lo que permite trabajar con catalizadores baratos en lugar de platino, les confiere una alta eficiencia y las hace menos susceptibles al envenenamiento por CO. Por otra parte, tienen una durabilidad limitada debido a la corrosión de sus componentes y tienen tiempos de puesta en marcha largos.

En la siguiente tabla se resumen las características de los distintos tipos de pilas explicados y se comparan con las características de las SOFC:

Anexo 1. Pilas de combustible

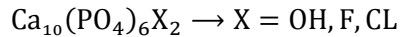
	<b>AFC</b>	<b>PAFC</b>	<b>PEMFC</b>	<b>MCFC</b>	<b>SOFC</b>
<b>Electrolito</b>	Hidróxido de potasio	Ácido fosfórico	Membrana polimérica	Carbonatos fundidos	Cerámica
<b>Portador de carga habitual</b>	$\text{OH}^-$	$\text{H}^+$	$\text{H}^+$	$(\text{CO}_3)^{2-}$	$\text{O}^{2-}$
<b>Electrodos</b>	Ni, Ag,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

Tabla resumen de los distintos tipos de pilas de combustible y sus características.

## A2. Oxiapatitas

### A2.1 El mineral de apatita

Las apatitas convencionales pertenecen al grupo de los minerales fosfato, más concretamente al de los ortofosfatos. Las formas más habituales son: hidroxiapatita, fluorapatita y cloroapatita, denominadas así por las altas concentraciones de los iones  $\text{OH}^-$ ,  $\text{Cl}^-$  y  $\text{F}^-$ , respectivamente, en el cristal. La fórmula de la celda unidad del cristal es:



En la figura 50[10] se muestra la coordinación de todos los átomos en la estructura cristalina de la fluorapatita, la cual es idéntica a la de las oxiapatitas utilizadas en este proyecto (con el correspondiente cambio atómico:  $\text{PO}_4 \rightarrow \text{SiO}_4$ ,  $\text{Ca} \rightarrow \text{La}$ ,  $\text{F} \rightarrow \text{O}$ ).

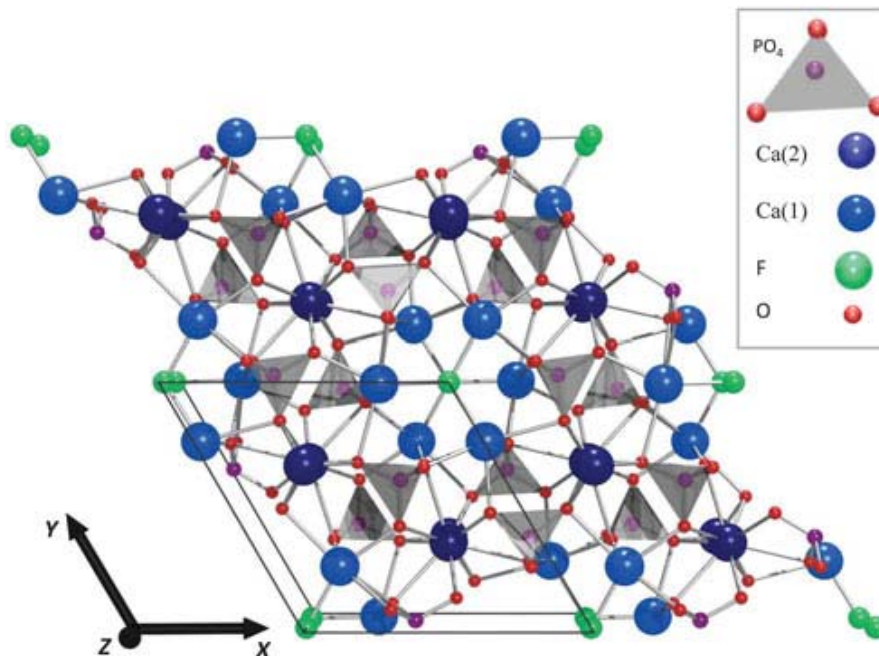


Figura 50. Estructura cristalina y celda unidad del mineral de fluoroapatita.

### A2.2 Silicatos (germanatos)

Los germanatos, mineralógicamente, están incluidos dentro del grupo de los silicatos por formar estructuras cristalinas muy parecidas a estos, ya que su unidad básica, el tetraedro  $(\text{GeO}_4)^{4-}$  tiene propiedades muy similares con la unidad básica de los silicatos.

#### A2.2.1 Concepto

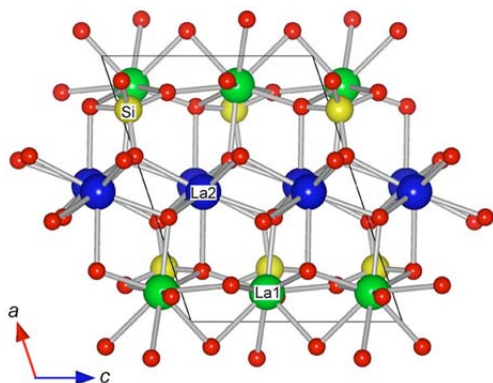
Los silicatos son materiales compuestos principalmente por silicio y oxígeno, los dos elementos más abundantes en la corteza terrestre. La unidad básica de los silicatos es el tetraedro  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ , el cual está formado por un átomo de silicio ( $\text{Si}^{4+}$ ) en el centro unido a cuatro átomos de oxígeno ( $\text{O}^{2-}$ ) localizados en las esquinas del tetraedro. Los enlaces Si-O tienen un significativo carácter covalente, siendo direccionales y relativamente fuertes, característica por la cual a menudo los silicatos no son considerados iónicos.

Independientemente del carácter del enlace Si-O, existe una carga eléctrica  $-4$  asociada con cada tetraedro, puesto que cada uno de los cuatro átomos de oxígeno requiere un electrón extra para alcanzar una estructura electrónica estable.

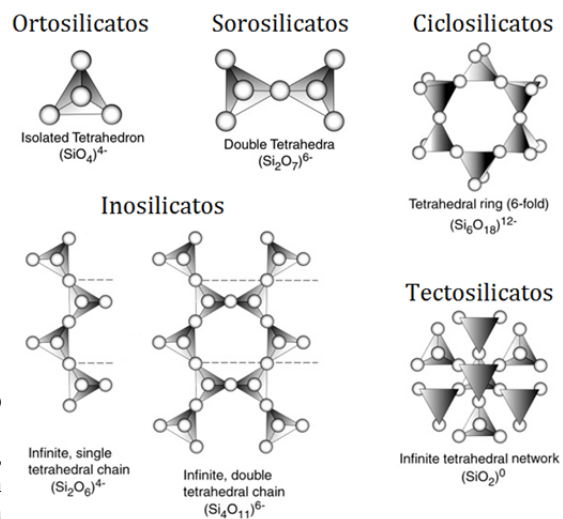
Estas propiedades provocan que la unidad básica de los silicatos, el tetraedro  $(\text{SiO}_4)^{4-}$ , se considere una entidad cargada negativamente, y en lugar de caracterizar las estructuras cristalinas de estos materiales en términos de celdas unidad, es más conveniente clasificarlos según los tipos de combinaciones geométricas que forman estos tetraedros.

### A2.2.2 Clasificación estructural

- Ortosilicatos o nesosilicatos. Tienen todos sus tetraedros  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  aislados (no enlazados). La carga estos tetraedros aislados se equilibra con otros cationes. A este grupo pertenecen tanto las oxiapatitas, como una de las fases no deseadas que aparece en la síntesis de estas, el  $\text{La}_2\text{SiO}_5$ , cuya estructura se puede apreciar en la figura 51.
- Disilicatos o sorosilicatos. Están formados por grupos tetraédricos dobles, es decir, por dos tetraedros que comparten un oxígeno. Su unidad estructural es el  $(\text{Si}_2\text{O}_7)^{6-}$ . A este grupo pertenece el  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (otra de las fases no deseadas que aparecen en la síntesis de las oxiapatitas).
- Ciclosilicatos. Están formados por anillos de tetraedros enlazados. Hay tres tipos posibles de configuraciones:  $(\text{Si}_3\text{O}_9)^{6-}$ ,  $(\text{Si}_4\text{O}_{12})^{8-}$  y  $(\text{Si}_6\text{O}_{18})^{12-}$ .
- Inosilicatos o silicatos de cadena. Existen dos grupos importantes, los piroxenos, formados por cadenas simples de tetraedros cuya unidad es el  $(\text{SiO}_3)_n^{2n-}$  y los anfíboles, formados por dobles cadenas de tetraedros cuya unidad es el  $(\text{Si}_4\text{O}_{11})_n^{6n-}$ .
- Filosilicatos o silicatos laminares. Presentan una estructura bidimensional en forma de capas o láminas producida al compartir tres de los cuatro iones de oxígeno de cada uno de los tetraedros. La fórmula unidad que se repite es del tipo  $(\text{Si}_2\text{O}_5)^{2-}$ .
- Tectosilicatos. Todos los tetraedros comparten todos sus oxígenos con los tetraedros adyacentes formando una red tridimensional. Es el caso de la sílice u óxido de silicio  $(\text{SiO}_2)$ , uno de los reactivos que se utilizan en la síntesis de las oxiapatitas.



**Figura 51.** Estructura cristalina del ortosilicato de lantano ( $\text{La}_2\text{SiO}_5$ ) vista a lo largo del eje b. Está compuesta por tetraedros  $(\text{SiO}_4)^{4-}$  aislados, con dos tipos de cationes de La: uno con un número de coordinación 9 (La1) y el otro con un número de coordinación 7 (La2).[12]

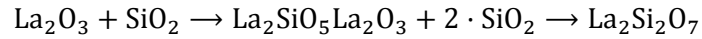


**Figura 52.** Clasificación estructural de los silicatos.

### A2.3 Sistema binario $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$

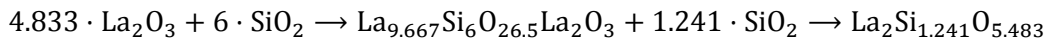
Los reactivos utilizados para obtener el compuesto de oxiapatitaLSO de este proyecto son el óxido de lantano ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ) y el óxido de silicio ( $\text{SiO}_2$ ). Para ver de una manera más visual e intuitiva la relación entre la estructura y la composición y las cantidades de fases en equilibrio, se ha anexado (figura 53) el diagrama de fases del sistema binario  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ .

Las oxiapatitas se encuentran en la región comprendida entre el  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  (oxiortosilicato de lantano) y el  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  (sorosilicato de lantano). Sus ecuaciones de reacción son:



La relación molar del  $\text{La}_2\text{SiO}_5$  es 50% de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y 50% de  $\text{SiO}_2$  (relación 1:1) y la del  $\text{La}_2\text{Si}_2\text{O}_7$  es 33.33% de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y 66.67% de  $\text{SiO}_2$  (relación 1:2).

El compuesto de oxiapatita utilizado en este proyecto es el  $\text{La}_{9.67}(\text{SiO}_4)_6\text{O}_{2.56}$   $\text{La}_{9.67}\text{Si}_6\text{O}_{26.5}$  si se expresa en relación estequiométrica. Su ecuación de reacción, expresada de dos maneras distintas, es la siguiente:



Su relación molar es 44.62% de  $\text{La}_2\text{O}_3$  y 55.38% de  $\text{SiO}_2$  (relación 1:1.241). Está señalada con una marca roja en el diagrama de fases.

Hay que señalar que hasta el 60% en mol de  $\text{SiO}_2$  (relación 2:3) donde se forma el  $\text{La}_4\text{Si}_3\text{O}_{12}$ , compuesto en el que todos los oxígenos están localizados en los tetraedros de silicato ( $\text{SiO}_4$ )<sup>4-</sup>, los compuestos formados pertenecen al grupo de los ortosilicatos, es decir, tienen todos sus tetraedros ( $\text{SiO}_4$ )<sup>4-</sup> aislados. A concentraciones más elevadas de  $\text{SiO}_2$ , estos tetraedros de silicato empiezan a enlazarse (comparten sus oxígenos).

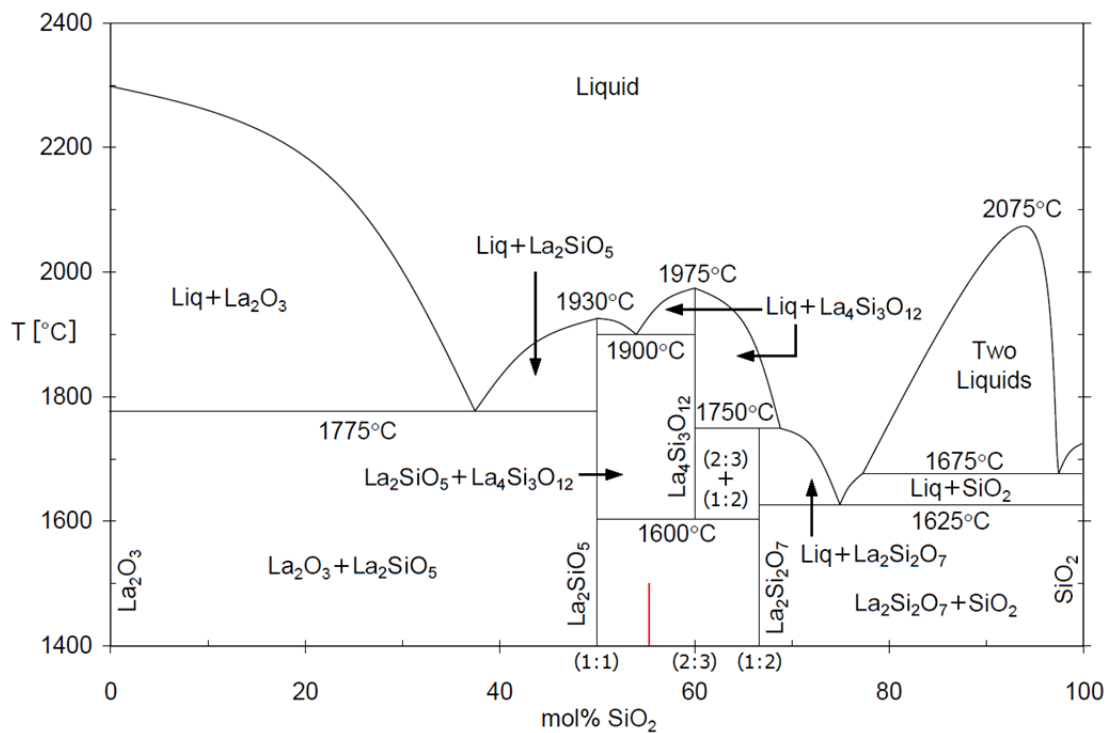


Figura 53. Diagrama de equilibrio de fases del sistema binario  $\text{La}_2\text{O}_3\text{-SiO}_2$ . [13]



## **Anexo 3. Elaboración de mezclas y pastas**

En este anexo se va a exponer de una manera más detallada las condiciones deseadas, los cálculos de composición y los procesos utilizados en la realización de las mezclas para ánodo y las pastas de electrolito y cátodo, además de los aditivos químicos empleados en ellas.

### **A3.1 Aditivos químicos utilizados**

#### **A3.1.1 Alcohol de polivinilo (PVA)**

El alcohol de polivinilo o PVA (PolyVinyl Alcohol), también llamado polietenol o polialcohol vinílico, es un polímero sintético soluble en agua, cuya fórmula química es  $[\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})]_n$ .

El PVA que se utiliza en el laboratorio se encuentra disuelto en  $\text{H}_2\text{O}$  en una concentración de un 5% en masa.

Se ha utilizado como aglutinante para proporcionar una mayor resistencia en verde a los tubos de ánodo y muestras de medidas de dilatometría.

#### **A3.1.2 Butiral de polivinilo (PVB)**

Elbutiral de polivinilo o PVB (PolyVinylButyral), también conocido como Butiral, es un compuesto químico resultado de mezclar alcohol de polivinilo (PVA) conbutiraldehído. El material resultante es un polímero de gran adherencia y durabilidad, utilizado principalmente en la industria del vidrio.

El PVB utilizado se encuentra en una disolución 20g de PVB + 100g de etanol.

En el laboratorio se ha empleado en la realización de las pastas de electrolito y cátodo para dotarles de una mayor viscosidad y adherencia.

#### **A3.1.3 BeycoStat C213**

El defloculante éster de fosfato BeycoStat-C213 (CECA) se utiliza para proporcionar la estabilización electroestérica (estabilización electrostática + estabilización estérica).

En este proyecto se ha utilizado junto con etanol para obtener un medio líquido dispersante para las suspensiones de polvo, evitando agregados y sedimentaciones. En concreto se ha utilizado en las medidas de tamaño de partículas, en la atrición y en las fases de mezclado de los polvos en suspensión en las pastas de electrolito y cátodo.

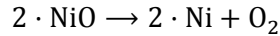
Este compuesto, de una manera simple, puede decirse que cubre las partículas del polvo cerámico en suspensión, reduciendo las energías de interacción existentes entre ellas. Estas energías están formadas por fuerzas atractivas (generalmente fenómenos de London-Van der Waals) y fuerzas repulsivas (electrostáticas y estéricas).

### A3.2 Mezclas para ánodo

#### A3.2.1 Condiciones y cálculos previos

Se quiere obtener un ánodo donde la fracción de volumen de poro sea igual a la de cermet, y en el cermet, la proporción de níquel y oxiapatita deben ser iguales también, es decir, 50% de poro, 25% de níquel y 25% de oxiapatita. A partir de las fracción volumétricas se deben calcular la fracciones másicas de los compuestos (NiO, apatita y formador de poro) que se van a mezclar.

Se parte de la reacción de reducción del óxido del níquel a níquel metálico:



$$2 \text{ mol} \cdot 74.7094 \frac{\text{g}}{\text{mol}} [\text{NiO}] \rightarrow 2 \text{ mol} \cdot 58.71 \frac{\text{g}}{\text{mol}} [\text{Ni}] + 1 \text{ mol} \cdot 15.9994 \frac{\text{g}}{\text{mol}} [\text{O}_2]$$

$$149.4188 \text{ g}[\text{NiO}] \rightarrow 117.42 \text{ g}[\text{Ni}] + 15.9994 \text{ g}[\text{O}_2]$$

$$V_{\text{NiO}} = \frac{149.4188 \text{ g}}{6.67 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 22.4016 \text{ cm}^3 \quad V_{\text{Ni}} = \frac{117.42 \text{ g}}{8.9 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3}} = 13.1933 \text{ cm}^3$$

Después de que el NiO se reduzca a Ni quedarán los huecos del oxígeno. El resto de volumen de poro que queremos lo conseguiremos con formador de poro (maicena):

$$V_{\text{O}_2} = V_{\text{NiO}} - V_{\text{Ni}} = 22.4016 \text{ cm}^3[\text{NiO}] - 13.1933 \text{ cm}^3[\text{Ni}] = 9.2084 \text{ cm}^3[\text{poros O}_2]$$

$$V_{\text{poro}} = V_{\text{O}_2} + V_{\text{fp}}$$

Las fracciones de volumen para el volumen total final (después de Ni reducido) son:

$$\left\{ \begin{array}{l} \text{FV}_{\text{Ni}} = 0.25 \\ \text{FV}_{\text{apa}} = 0.25 \\ \text{FV}_{\text{poro}} = 0.5 \end{array} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} V_{\text{Ni}} = V_{\text{T}} \cdot \text{FV}_{\text{Ni}} \\ V_{\text{apa}} = V_{\text{T}} \cdot \text{FV}_{\text{apa}} \\ V_{\text{poro}} = V_{\text{T}} \cdot \text{FV}_{\text{poro}} \end{array} \right\} \rightarrow \left\{ \begin{array}{l} V_{\text{T}} = \frac{V_{\text{Ni}}}{\text{FV}_{\text{Ni}}} = \frac{13.1933 \text{ cm}^3}{0.25} = 52.7730 \text{ cm}^3 \\ V_{\text{apa}} = 52.7730 \text{ cm}^3 \cdot 0.25 = 13.1933 \text{ cm}^3 \\ V_{\text{poro}} = 52.7730 \text{ cm}^3 \cdot 0.25 = 26.3865 \text{ cm}^3 \end{array} \right\}$$

La cantidad de formador de poro necesaria va a ser:

$$V_{\text{fp}} = V_{\text{poro}} - V_{\text{O}_2} = 26.3865 \text{ cm}^3 - 9.2084 \text{ cm}^3 = 17.1782 \text{ cm}^3$$

$$m_{\text{fp}} = 17.1782 \text{ cm}^3 \cdot 1.9 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 32.6385 \text{ g}[\text{fp}]$$

La masa de apatita:

$$m_{\text{apa}} = 13.1933 \text{ cm}^3 \cdot 5.3066 \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} = 70.0113 \text{ g}[\text{apa}]$$

Se calcula la masa total de mezcla (antes de reducción del NiO) y con ella las fracciones másicas:

$$m_{\text{m}} = m_{\text{NiO}} + m_{\text{apa}} + m_{\text{fp}} = 149.4188 \text{ g} + 70.0113 \text{ g} + 32.6385 \text{ g} = 252.0686 \text{ g}$$

$$\text{FM}_{\text{NiO}} = \frac{m_{\text{NiO}}}{m_{\text{m}}} = \frac{149.4188 \text{ g}}{252.0686 \text{ g}} = 0.5928$$

$$\text{FM}_{\text{apa}} = \frac{m_{\text{apa}}}{m_{\text{m}}} = \frac{70.0113 \text{ g}}{252.0686 \text{ g}} = 0.2777$$

$$\text{FM}_{\text{fp}} = \frac{m_{\text{fp}}}{m_{\text{m}}} = \frac{32.6385 \text{ g}}{252.0686 \text{ g}} = 0.1295$$

Si, por ejemplo, se quiere tener una masa de mezcla inicial de 5g las cantidades de NiO, apatita y maicena serán:

$$\begin{aligned} m_{\text{NiO}} &= FM_{\text{NiO}} \cdot m_m = 0.5928 \cdot 5 \text{ g} = 2.9639 \text{ g}[\text{NiO}] \\ m_{\text{apa}} &= FM_{\text{apa}} \cdot m_m = 0.2777 \cdot 5 \text{ g} = 1.3887 \text{ g}[\text{apa}] \\ m_{\text{fp}} &= FM_{\text{fp}} \cdot m_m = 0.1295 \cdot 5 \text{ g} = 0.6474 \text{ g}[\text{fp}] \end{aligned}$$

Si se procede de igual forma de cálculo, pero de una manera algebraica, es decir, utilizando sólo parámetros y ninguna cantidad numérica, se obtienen las siguientes expresiones generales, que serán de utilidad si se desea cambiar de proporción volumétrica en los componentes del ánodo:

$$\begin{aligned} FM_{\text{NiO}} &= \frac{m_{\text{NiO}}}{m_m} = \frac{M_{\text{NiO}}}{M_{\text{NiO}} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{\text{fp}}}{\rho_{\text{NiO}}}\right) + \frac{M_{\text{Ni}}}{\rho_{\text{Ni}}} \cdot \left(\frac{\rho_{\text{apa}} \cdot FV_{\text{apa}} + \rho_{\text{fp}} \cdot (1 - FV_{\text{apa}})}{FV_{\text{Ni}}}\right)} \\ FM_{\text{apa}} &= \frac{m_{\text{apa}}}{m_m} = \frac{\rho_{\text{apa}} \cdot \frac{M_{\text{Ni}}}{\rho_{\text{Ni}}} \cdot \frac{FV_{\text{apa}}}{FV_{\text{Ni}}}}{M_{\text{NiO}} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{\text{fp}}}{\rho_{\text{NiO}}}\right) + \frac{M_{\text{Ni}}}{\rho_{\text{Ni}}} \cdot \left(\frac{\rho_{\text{apa}} \cdot FV_{\text{apa}} + \rho_{\text{fp}} \cdot (1 - FV_{\text{apa}})}{FV_{\text{Ni}}}\right)} \\ FM_{\text{fp}} &= \frac{m_{\text{fp}}}{m_m} = \frac{\rho_{\text{fp}} \cdot \left(\frac{M_{\text{Ni}}}{\rho_{\text{Ni}}} \cdot \frac{(1 - FV_{\text{apa}})}{FV_{\text{Ni}}} - \frac{M_{\text{NiO}}}{\rho_{\text{NiO}}}\right)}{M_{\text{NiO}} \cdot \left(1 - \frac{\rho_{\text{fp}}}{\rho_{\text{NiO}}}\right) + \frac{M_{\text{Ni}}}{\rho_{\text{Ni}}} \cdot \left(\frac{\rho_{\text{apa}} \cdot FV_{\text{apa}} + \rho_{\text{fp}} \cdot (1 - FV_{\text{apa}})}{FV_{\text{Ni}}}\right)} \\ FM_{\text{fp}} &= 1 - FM_{\text{NiO}} - FM_{\text{apa}} \end{aligned}$$

### **A3.2.2 Proceso de fabricación de la mezcla**

1. Se pesan las cantidades calculadas de NiO, LSO y maicena.
2. En un vaso de precipitado se mezcla el NiO con el LSO con una espátula hasta obtener un polvo homogéneo. Se añade la maicena y se mezcla hasta obtener otra vez un polvo homogéneo.
3. Se añade acetona al polvo para tenerlo en suspensión y uniformizar la mezcla. Se añade una cantidad adecuada que permita la agitación magnética en el vaso de precipitado; normalmente que cubra 1-2 mm el imán.
4. Agitación magnética (durante 15 minutos). Se adecuará la velocidad de giro según se vea las condiciones existentes.
5. Ultrasonidos (4x15 segundos) en baño frío. El vaso de precipitado estará en baño frío (bandeja con agua y cubitos) para que la mezcla esté fría mientras se aplican los ultrasonidos con la sonda. Esto contrarresta el calor que se produce por los ultrasonidos evitando que se evapore la acetona y se formen aglomerados en la mezcla. Entre cada tanda de 15 segundos de ultrasonidos se deberá remover el vaso de precipitado en el baño frío unos 15 segundos para facilitar que el la mezcla libere el calor producido por la sonda de ultrasonidos.  
  
Se repiten los pasos 4 y 5 tres veces más para que en total se haya aplicado a la mezcla un total de 60 minutos de agitación magnética y 4 minutos de ultrasonidos. Si después de una tanda de ultrasonidos (excepto después de la tanda final) se aprecia que el volumen de acetona ha disminuido, se repondrá su nivel para que sea adecuado para la siguiente agitación magnética.
6. Se introduce el vaso de precipitado, con la mezcla ya completamente homogeneizada, en la estufa a unos 70°C para que se evapore la acetona.
7. Una vez evaporada la acetona, se recupera el polvo del vaso de precipitado.
8. Se añade un aglutinante, alcohol de polivinilo (PVA), que se encuentra en forma de disolución al 5% de masa en H<sub>2</sub>O. Se mezcla en una relación de 10 gotas por cada 3g de polvo de ánodo. El aglutinante aumenta la resistencia en verde de los compactos para que puedan ser manipulados en verde. La disolución de PVA se añade al polvo anódico en el mortero; se añade una o dos gotas cada vez y se mezcla hasta que no hay ninguna parte del polvo que presente un estado pegajoso. Una vez que se ha añadido y mezclado el total de disolución de PVA con el polvo, este se coloca debajo de una lámpara potente para que el agua de la disolución se evapore y solo permanezca el PVA.

### A3.2.3 Mezclas realizadas

A continuación se detallan las cantidades utilizadas en cada mezcla para ánodo y el previsible porcentaje en volumen que se tendrá en este, una vez finalizada su fabricación.

#### Mezcla para ánodo 1 (mezcla pura A)

El polvo de LSO empleado es perteneciente a la segunda síntesis realizada. A este polvo se le han realizado en total 12 horas de molienda de bolas.

Disolvente: acetona					% en volumen			
NiO	2.667g	+	PVA (5% H <sub>2</sub> O) 17 gotas	⇒	Después de la reducción del NiO a Ni	⇒	Ni	21.77%
LSO	1.591g						LSO	26.95%
Maicena	0.742g						poro	51.29%
	5.000g							

#### Mezcla pura B

El polvo de LSO empleado es perteneciente a la segunda síntesis realizada. A este polvo se le han realizado en total 12 horas de molienda de bolas.

Disolvente: acetona					% en volumen			
NiO	1.4718g	+	PVA (5% H <sub>2</sub> O) 9 gotas	⇒	Después de la reducción del NiO a Ni	⇒	Ni	25.01%
LSO	0.7091g						LSO	25.01%
Maicena	0.3210g						poro	49.98%
	2.5019g							

#### Mezcla para ánodo 2

Se obtiene juntando lo que queda de la mezcla para ánodo 1 y la nueva mezcla pura B.

	resto 1	pura B		mezcla 2		% en volumen			
NiO	0,4298g	1.4718g	⇒	1.9016g	⇒	Después de la reducción del NiO a Ni	⇒	Ni	24.20%
LSO	0,2564g	0.7091g		0.9655g				LSO	25.50%
Maicena	0,1196g	0.3210g		0.4406g				poro	50.31%
	0.8057g	2.5019g		3.3076g					

#### Mezcla pura C

El polvo de LSO empleado es perteneciente a la tercera síntesis realizada. A este polvo se le han realizado en total 12 horas de molienda de bolas y 2.5 minutos de ultrasonidos.

Disolvente: acetona					% en volumen			
NiO	2.8822g	+	PVA (5% H <sub>2</sub> O) 17 gotas	⇒	Después de la reducción del NiO a Ni	⇒	Ni	24.99%
LSO	1.3891g						LSO	25.00%
Maicena	0.6300g						poro	50.01%
	4.9013g							

#### Mezcla para ánodo 3

Se obtiene juntando lo que queda de la mezcla para ánodo 2 y la nueva mezcla pura C.

	resto 2	pura C		mezcla 3		% en volumen			
NiO	0.3507g	2.8822g	⇒	3.2329g	⇒	Después de la reducción del NiO a Ni	⇒	Ni	24.90%
LSO	0.1781g	1.3891g		1.5672g				LSO	25.05%
Maicena	0.0813g	0.6300g		0.7113g				poro	50.04%
	0.6100g	4.9013g		5.5113g					

### A3.3 Pasta de electrolito

#### A3.3.1 Condiciones y cálculo

Condiciones de la pasta:

- apatita al 50% de masa (resto etanol)
- Beycostat: 1-3% en masa de la apatita
- PVB (Butiral de polivinilo): 5% en masa de la apatita → se obtiene de una disolución 20g de PVB + 100g de etanol.

Aclaraciones sobre las cantidades de mezcla:

1. La cantidad de Beycostat y de PVB no se tienen en cuenta para el cálculo de la proporción másica total, sólo la apatita y el etanol, con lo que la masa de ambos será igual.
2. El PVB se obtiene de una disolución 20g de PVB + 100g de etanol ⇒ para obtener 20g de PVB hacen falta 120g de disolución:

$$m_{\text{disolucion\_PVB}} = \frac{120}{20} \cdot m_{\text{PVB}} = 6 \cdot (0.05 \cdot m_{\text{apa}}) = 0.3 \cdot m_{\text{apa}}$$

3. El etanol se añade en dos formas, junto con el PVB (porque este está en disolución con etanol) e independientemente. La cantidad de etanol que se añade con la disolución de PVB-etanol es:

$$m_{\text{etanol}}(\text{añadido con disolución PVB}) = \frac{100}{20} \cdot m_{\text{PVB}} = 5 \cdot (0.05 \cdot m_{\text{apa}}) = 0.25 \cdot m_{\text{apa}}$$

La cantidad que se añade para completar al total es:

$$m_{\text{etanol}}(\text{añadido solo}) = m_{\text{etanol}}(\text{Total en pasta}) - m_{\text{etanol}}(\text{añadido con disolución PVB})$$

$$m_{\text{etanol}}(\text{añadido solo}) = m_{\text{apa}} - 0.25 \cdot m_{\text{apa}} = 0.75 \cdot m_{\text{apa}}$$

#### A3.3.2 Proceso de fabricación de la pasta

1. Se pesa la cantidad de apatita en una bandejita.
2. En el bote que se va a realizar la mezcla se pesa el Beycostat (un 2% en masa de la apatita).
3. Se añade etanol (un 75% en masa de la apatita).
4. Agitación magnética (se pone parafilm para reducir la evaporación del etanol).
5. Se añade la apatita (pesada en 1).
6. Agitación magnética (con parafilm).
7. Ultrasonidos en baño frío: 3 minutos en tandas de 15-20 segundos.
8. Se añade el PVB (cantidad de disolución 20/100 de PVB = 30% en masa de la apatita).
9. Agitación magnética.
10. Transvase al bote contenedor donde permanecerá. Se cierra herméticamente y se deja en la bandeja de rodillos para que la pasta no se apelmace.

### A3.3.3 Pastas de electrolito realizadas

A continuación se detallan las cantidades reales utilizadas en las mezclas para las pastas de electrolito, la adecuación de estas con las condiciones teóricas iniciales y la proporción de polvo respecto el total de pasta, con la que se puede estimar más intuitivamente el resultado de la deposición de la capa de electrolito por la técnica de dip-coating:

#### Pasta de electrolito 1

El polvo de LSO empleado es perteneciente a la segunda síntesis realizada. A este polvo se le han realizado en total 12 horas de molienda de bolas.

apatita	6.9896g				
Beycostat	0.1403g				
etanol	5.2790g	⇒	% masa del polvo		polvo
PVB(disolución)	2.0960g		Beycostat	2.00%	(respecto total de pasta)
			PVB	5.00%	% en masa 49.87%
					% en volumen 12.80%

Se obtiene un volumen total de pasta de 10.0083cm<sup>3</sup>.

#### Pasta de electrolito 2

El polvo de LSO empleado es perteneciente a la segunda síntesis realizada. A este polvo se le han realizado en total 12 horas de molienda de bolas.

apatita	4.8358g				
Beycostat	0.1005g				
etanol	3.6432g	⇒	% masa del polvo		polvo
PVB(disolución)	1.4507g		Beycostat	2.08%	(respecto total de pasta)
			PVB	5.00%	% en masa 49.92%
					% en volumen 12.82%

Se obtiene un volumen total de pasta de 6.9136cm<sup>3</sup>

#### Pasta de electrolito 2 diluida

Para contrastar la relación de concentración de apatita en la pasta y el espesor de electrolito depositado por el proceso de dip-coating, se ha diluido esta pasta hasta obtener un valor de un 10% en volumen de apatita aproximadamente. Para ello se han cogido 2.47g de pasta y se les ha añadido 0.4410g de etanol:

cantidades utilizadas			polvo (respecto total de pasta)	
pasta electrolito 2	2.4700g	⇒	% en masa	42.35%
etanol añadido	0.4410g		% en volumen	9.78%

Se obtiene un volumen total de pasta de 2.3105cm<sup>3</sup>

#### Pasta de electrolito 3

El polvo de LSO empleado es perteneciente a la tercera síntesis realizada. A este polvo se le han realizado en total 12 horas de molienda de bolas, 4 horas de atrición y 3 minutos de ultrasonidos después de la atrición.

apatita	2.9954g				
Beycostat	0.0642g				
etanol	2.2582g	⇒	% masa del polvo		polvo
PVB(disolución)	0.9015g		Beycostat	2.14%	(respecto total de pasta)
			PVB	5.02%	% en masa 49.88%
					% en volumen 12.80%

Se obtiene un volumen total de pasta de 4.2873cm<sup>3</sup>

#### Pasta de electrolito 4

Al polvo de LSGO empleado en esta pasta se le han realizado en total 12 horas de molienda de bolas y 2 horas de atrición.

apatita	3.2997g				
Beycostat	0.0683g				
etanol	2.5210g	⇒	% masa del polvo		polvo
PVB(disolución)	0.9994g		Beycostat	2.07%	(respecto total de pasta)
			PVB	5.05%	% en masa 49.59%
					% en volumen 11.95%

Se obtiene un volumen total de pasta de 4.7319cm<sup>3</sup>

### A3.4 Pasta de cátodo

#### A3.4.1 Condiciones y cálculo

Condiciones de la pasta:

- la apatita es un 20% del total del polvo  $\Rightarrow$  PNO es un 80% del polvo
- el polvo (apatita + PNO) será el 45% de la masa total de la pasta (resto etanol)
- Beycostat: masa añadida = 1% de la masa de polvo
- PVB (Butiral de polivinilo): masa añadida = 5% de la masa de polvo  $\rightarrow$  se obtiene de una disolución 20g de PVB + 100g de etanol.

Aclaraciones sobre las cantidades de mezcla:

1. La cantidad de Beycostat y de PVB no se tienen en cuenta para el cálculo de la proporción másica total, sólo la apatita, el PNO y el etanol, con lo que el etanol supone el 55% en masa de la pasta.

2. El PVB se obtiene de una disolución 20g de PVB + 100g de etanol  $\Rightarrow$  para obtener 20g de PVB hacen falta 120g de disolución:

$$m_{\text{disolucion\_PVB}} = \frac{120}{20} \cdot m_{\text{PVB}} = 6 \cdot (0.05 \cdot m_{\text{polvo}}) = 0.3 \cdot m_{\text{polvo}}$$

3. El etanol se añade en dos formas, junto con el PVB (porque este está en disolución con etanol) e independientemente. La cantidad de etanol que se añade con la disolución de PVB-etanol es:

$$m_{\text{etanol}}(\text{añadido con disolución PVB}) = \frac{100}{20} \cdot m_{\text{PVB}} = 5 \cdot (0.05 \cdot m_{\text{polvo}}) = 0.25 \cdot m_{\text{polvo}}$$

La cantidad que se añade para completar al total es:

$$m_{\text{etanol}}(\text{añadido solo}) = m_{\text{etanol}}(\text{Total en la pasta}) - m_{\text{etanol}}(\text{añadido con disolución PVB})$$

$$m_{\text{etanol}}(\text{añadido solo}) = \frac{0.55}{0.45} m_{\text{polvo}} - 0.25 \cdot m_{\text{polvo}} = \frac{35}{36} \cdot m_{\text{polvo}} = 0.9722 \cdot m_{\text{polvo}}$$

#### A3.4.2 Proceso de fabricación de la pasta

1. Se pesa la cantidad de apatita en una bandejita.
2. Se pesa la cantidad de PNO (4 veces la masa de apatita) en una bandejita.
3. Se mezclan la apatita y el PNO en seco con una espátula hasta obtener un polvo homogéneo.
4. En el bote que se va a realizar la mezcla se pesa el Beycostat (un 1% de la masa de polvo).
5. Se añade etanol (un 97.22% de la masa de polvo).
6. Agitación magnética (se pone parafilm para reducir la evaporación de etanol).
7. Se añade el polvo mezclado en 3).
8. Agitación magnética (con parafilm).
9. Ultrasonidos en baño frío: 3 minutos en tandas de 15-20 segundos.
10. Si se observa que en el fondo del vaso se ha apelmazado el polvo de la suspensión, esta se remueve con unas aspas a unas 500rpm.



11. Se añade el PVB (cantidad de disolución 20/100 de PVB = 30% en de la masa de polvo).

12. Agitación magnética.

13. Transvase al bote contenedor donde permanecerá. Se cierra herméticamente y se deja en la bandeja de rodillos para que la pasta no se apelmace, a no ser que vaya ser utilizado inmediatamente, momento hasta el que se seguirá teniendo en agitación magnética.

#### A3.4.3 Pasta de cátodo realizada

A continuación se detallan las cantidades reales utilizadas en la mezcla para la pasta de cátodo, la adecuación de estas con las condiciones teóricas iniciales y la proporción de polvo respecto el total de pasta, con la que se puede estimar más intuitivamente el resultado de la deposición de la capa de cátodo por la técnica de dip-coating.

El polvo de LSO empleado es perteneciente a la tercera síntesis realizada. A este polvo se le han realizado en total 12 horas de molienda de bolas, 4 horas de atrición y 3 minutos de ultrasonidos después de la atrición.

LSO	2.2497g	⇒	% masa del polvo		polvo	
PNO	8.9961g		LSO	20.00%	(respecto total de pasta)	
Beycostat	0.1126g		PNO	80.00%	% en masa	44.78%
etanol	11.018g		Beycostat	1.00%	% en volumen	14.25%
PVB(disolución)	3.4400g		PVB	5.10%		

Se obtiene un volumen total de pasta 20.0907cm<sup>3</sup>

## Anexo 4. Técnicas de procesado

### A4.1 Molienda de bolas

La molienda de bolas es el método más utilizado para la mezcla de polvos cerámicos y para la reducción de tamaño de sus partículas. Entre sus ventajas se destacan la sencillez y el bajo precio del equipo. No obstante presenta algunos problemas, el más importante es la contaminación que se puede producir por desgaste del medio de molienda (bolas), o bien por el recipiente en el cual se introduce el material que se va a moler.

El molino que se ha utilizado durante todo el proyecto es un Planetary Mono Mill PULVERISETTE 6 classic line de la compañía Fritsch (figura 54).

Las fuerzas centrífugas ocasionadas por las rotaciones, tanto del recipiente de molienda sobre su propio eje, como del disco del soporte de rotación, son las que actúan sobre las bolas de molienda y el material en el recipiente de molienda. El recipiente de molienda y el disco de soporte giran en direcciones opuestas, de manera que las fuerzas centrífugas actúan alternativamente en las mismas y en direcciones opuestas. (ver figura 55)



Figura 54. Molino utilizado

Esto da como resultado, como un efecto de fricción, las bolas de molienda a lo largo del interior de la pared del recipiente de molienda, y por efecto de impacto, que las bolas impacten contra la pared opuesta del recipiente de molienda.

La máquina es accionada por un motor de corriente alterna trifásico sin mantenimiento, que es operado con un convertidor de frecuencia.

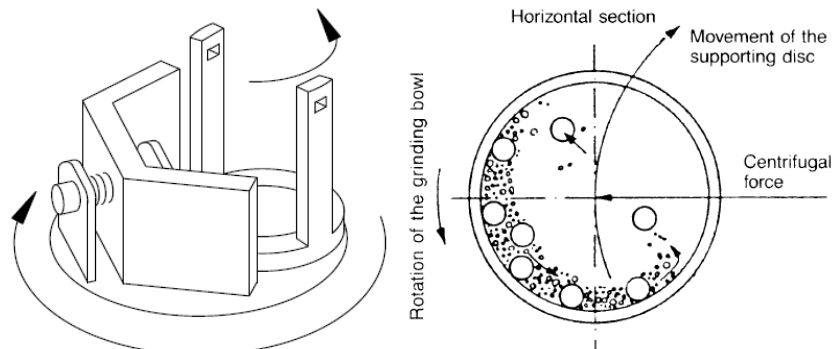


Figura 55. Dinámica de las fuerzas que intervienen en la molienda de bolas

## A4.2 Atrición

Es un método similar a la molienda de bolas. En lugar de servirse de las fuerzas centrífugas del plato rotatorio y el giro propio del contenedor de la molienda para impulsar las bolas, estas son impulsadas directamente por unos brazos sujetos a un eje rotatorio. (figura 56)

Tanto el recipiente, como los brazos rotatorios, son de polímero para minimizar los efectos de los choques entre estos y las bolas.

En el proyecto se ha usado para reducir el tamaño de grano a la dimensión más pequeña posible que se pueda obtener por un proceso mecánico.

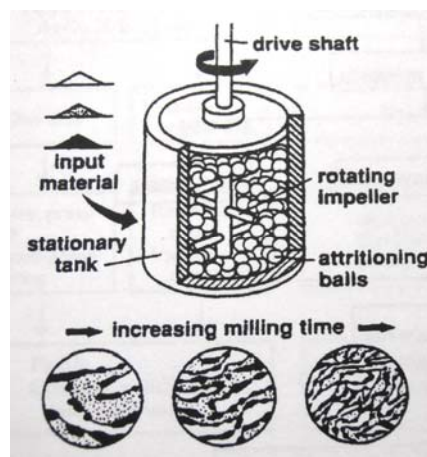


Figura 56. Diagrama del proceso de atrición.

## A4.3 Compactado

Para obtener compactos se han utilizado dos métodos, el prensado uniaxial y el prensado isostático en frío, utilizando una prensa uniaxial y una prensa isostática respectivamente. Con la prensa uniaxial se han obtenido pastillas compactas de mezcla de óxidos sólidos para luego someterlas al tratamiento térmico de síntesis, y con la prensa isostática se han obtenido los tubos de ánodo en verde.

### A4.3.1 Prensado uniaxial

En una prensa uniaxial (figura 57) la presión se aplica al polvo en una sola dirección. Mediante compactación uniaxial pueden obtenerse piezas en verde con dimensiones y acabados precisos, obteniéndose una alta productividad en la industria mediante esta técnica. Un inconveniente de la compactación uniaxial es la baja relación longitud/diámetro que puede obtenerse en las piezas debido al gradiente de densidad que se produce entre el centro de la pieza y las zonas más próximas al punzón. Para obtener un compacto con mayor densidad se emplean prensas de doble émbolo (doble acción).

### A4.3.2 Prensado isostático (CIP)

El prensado isostático en frío o CIP (Cold Isostatic Pressing) es un método de compactación que se realiza encerrando herméticamente el polvo en moldes elásticos típicamente de goma, látex o PVC, aplicándoles presión hidrostática mediante un fluido que puede ser agua o aceite. Las piezas en verde obtenidas por este sistema tienen propiedades uniformes e isotropas. Una de las principales ventajas de este método de compactación es la alta relación longitud/diámetro que puede obtenerse en las piezas con respecto a la compactación uniaxial. Es uno de los métodos más utilizados para la compactación de piezas cerámicas.



Figura 57. Prensa uniaxial hidráulica y elementos del troquel utilizado.

#### **A4.4 Sinterizado**

Durante el proceso de compactación se consigue que un polvo suelto adquiriera una forma determinada, y que pueda ser manejado sin que el compacto se desmorone. La consolidación o densificación de estos compactos en verde aporta una serie de propiedades físicas y mecánicas que los hacen interesantes para su posterior utilización. En general, alcanzando una alta densidad se mejoran las propiedades de un material, es por esta razón que uno de los objetivos durante la sinterización sea, en determinados casos (como en el de la capa de electrolito), alcanzar la densidad teórica, es decir, la eliminación total de la porosidad residual.

La sinterización es el proceso por el cual se crean uniones entre partículas a temperaturas por debajo de la temperatura de fusión mediante fenómenos de difusión atómica. La sinterización lleva asociada normalmente la densificación del compacto, aunque puede ocurrir que las partículas creen uniones sin que se produzca contracción.

La fuerza impulsora de la sinterización viene dada por la reducción de la energía libre del sistema, lo cual puede producirse por una disminución de la curvatura de las superficies o por la reducción de la energía asociada al área superficial, ya sea por disminución de ésta o por la sustitución de superficie sólido-vapor por superficie sólido-sólido de menor energía.

##### **ETAPAS EN LA SINTERIZACIÓN EN ESTADO SÓLIDO**

El modelo básico de sinterización en estado sólido puede explicarse a partir de un modelo geoméricamente sencillo consistente en dos partículas inicialmente esféricas. Existen varias etapas dentro del proceso. Aunque no existe una clara distinción entre las diversas etapas que ocurren durante la sinterización, puede aceptarse la división de la misma en tres etapas.

La primera etapa de la sinterización se define como aquella que ocurre mientras  $X/R < 0.3$  para polvos no compactados ( $X$  es el diámetro de la partículas y  $R$  el radio del cuello de unión que se forma entre ambas partículas). La fuerza conductora en esta etapa es debida a los gradientes de curvatura existentes en los cuellos generados entre las partículas. Durante esta etapa la porosidad es abierta y totalmente interconectada, aunque la forma puede no ser muy lisa. En la etapa intermedia, los poros son mucho más lisos, tienen una estructura cilíndrica y están interconectados. La atención cambia del crecimiento de cuello entre partículas a la estructura granos-poros. La fuerza conductora viene originada por la disminución en el área superficial y el descenso de la energía superficial libre por eliminación de la interfaces sólido-vapor. Las propiedades del producto final dependerán en gran manera de esta segunda etapa. Al final de esta segunda etapa suele ocurrir un crecimiento de grano que puede motivar el movimiento o aislamiento de la porosidad existente. Durante la sinterización la interacción entre poros y límites de granos puede ser de dos formas:

1. Los poros pueden ser arrastrados por el movimiento de las juntas de grano durante el crecimiento de grano.
2. Las juntas de grano pueden separarse de los poros dejando a estos en el interior (los poros se mueven más lentamente que las juntas de grano).

Cuando la porosidad residual llega a ser aproximadamente un 8% los poros cilíndricos colapsan en poros esféricos y éstos no son tan efectivos deteniendo el crecimiento de grano. La estructura de poros asociada a las juntas de grano es energéticamente más favorable, ya que el poro reduce el área correspondiente a la junta de grano. No obstante,

bajo ciertas condiciones la fuerza conductora del crecimiento de grano supera esta fuerza restrictiva debida a los poros, con lo que se produce la separación entre éstos y las juntas de grano. El aislamiento de poros en el interior de los granos origina una caída importante en la velocidad de densificación. La cantidad de porosidad decrece con el tiempo, aunque el tamaño de los poros puede aumentar. En esta etapa la fuerza conductora viene dada por la eliminación de la interfase vapor-sólido. La presencia de un gas insoluble en el interior del poro limitará la cantidad de densificación en esta última etapa.

#### A4.5 Dip-coating

La técnica del dipcoating se utiliza tanto para recubrir los tubos de ánodo con una capa de pasta de electrolito, como para recubrir el tubo cosinterizado de ánodo y electrolito con una capa de pasta de cátodo. Para ello, se ha utilizado un servo electromecánico (figura 58) que, con ayuda de un motor con regulador de velocidad, hace descender y ascender las placas en la vertical permitiendo que estas se introduzcan y se extraigan de la pasta respectivamente.

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



Figura 58. Servo electromecánico.

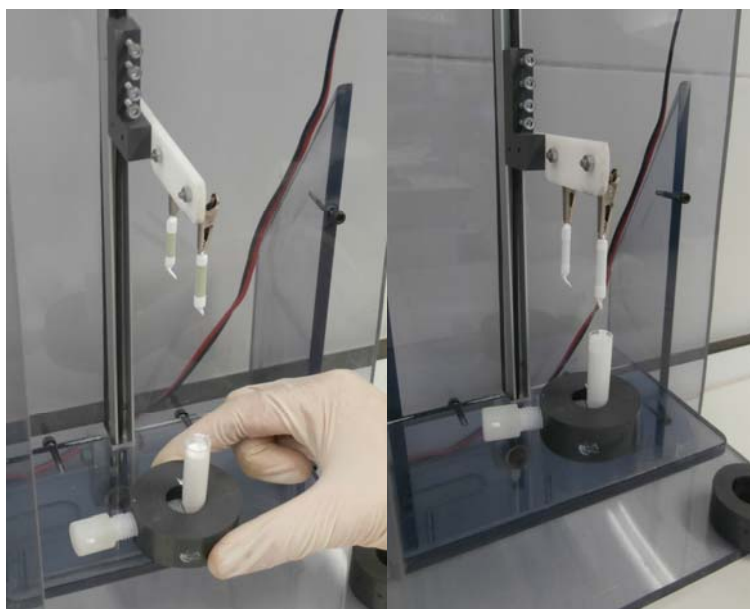


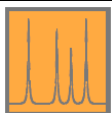

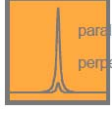
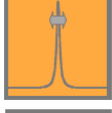
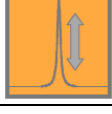
Figura 59. Momentos anterior y posterior a la inmersión de dos muestras.

## Anexo 5. Técnicas de caracterización

### A5.1 Espectroscopia Raman

La Espectroscopia Raman es una técnica fotónica de alta resolución que proporciona en pocos segundos información química y estructural de casi cualquier material o compuesto orgánico y/o inorgánico permitiendo así su identificación. El análisis mediante esta técnica se basa en el examen de la luz dispersada por un material al incidir sobre él un haz de luz monocromático. Una pequeña porción de la luz es dispersada inelásticamente (dispersión Raman) experimentando ligeros cambios de frecuencia que son característicos del material analizado e independientes de la frecuencia de la luz incidente. Se trata de una técnica de análisis que se realiza directamente sobre el material a analizar sin necesitar éste ningún tipo de preparación especial y que no conlleva ninguna alteración de la superficie sobre la que se realiza el análisis, es decir, es no-destructiva.

En la siguiente tabla se refleja la información que proporcionan las características de un pico en una medida de espectrometría Raman [11]:

	frecuencias características	➔	composición del material
	cambios en la frecuencia del pico	➔	estado de cargas y deformaciones
	polarización del pico	➔	simetría y orientación del cristal
	anchura del pico	➔	calidad del cristal
	intensidad del pico	➔	cantidad de material

## A5.2 Difracción de rayos X

### A5.2.1 Concepto

La difracción de rayos X (DRX) es un fenómeno físico que se produce al interaccionar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con la materia.

Cada átomo de la muestra cristalina actúa como un centro de dispersión de las ondas incidentes, de manera que mediante la ley de Bragg se predice la dirección en que se produce la interferencia constructiva entre dichos haces, obteniéndose un patrón de intensidades que puede interpretarse según la ubicación de los átomos en el cristal.

$$n \cdot \lambda = 2d_{hkl} \cdot \sin \theta$$

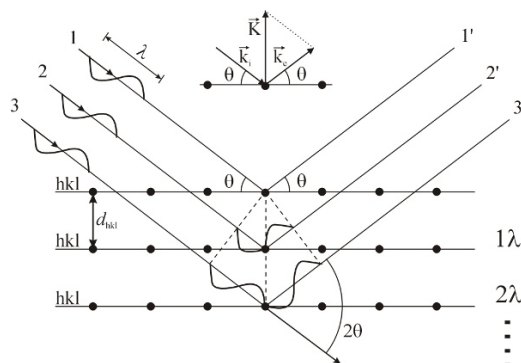


Figura 60. Difracción de rayos X por planos atómicos.

### A5.2.2 Equipo utilizado

Todas las medidas de difracción de rayos X se han realizado en el Servicio de Difracción de Rayos X y Análisis por Fluorescencia del Servicio General de Apoyo a la Investigación de la Universidad de Zaragoza. Los datos se han recogido con un difractómetro marca RIGAKU, modelo D/max 2500 provisto de un ánodo rotante. El difractómetro funciona a 40Kv y 80 mA con un ánodo de Cu y se utiliza un monocromador de grafito para seleccionar la radiación CuKalfa1,2. Condiciones de medida de 2theta 10° a 60°step=0.03 t=1s/step.

### A5.2.3 Medidas realizadas

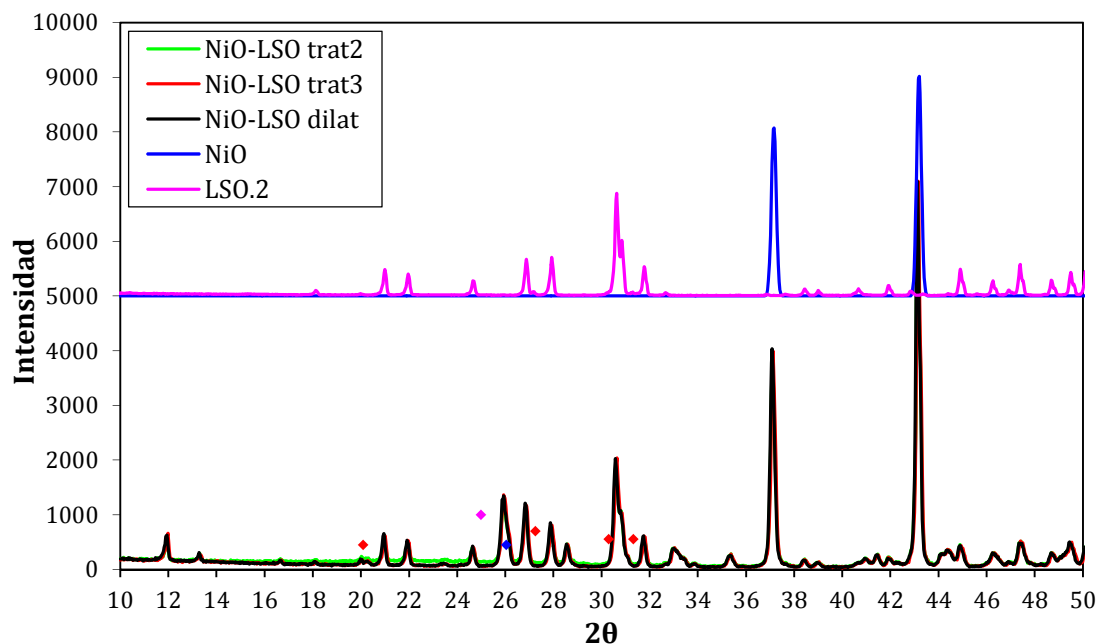


Figura 61. Difractograma de tres tubos de ánodo sometidos a diferentes tratamientos térmicos.

Se han caracterizado por difracción todas las síntesis de los compuestos obtenidos, varias muestras de tubos de ánodo sometidas a diferentes tratamientos térmicos y las muestras de las dilatometrías de electrolito.



### A5.3 Microscopía electrónica

Esta técnica está basada en la formación de una imagen a partir de la proyección de un haz de electrones focalizados sobre la muestra mediante un sistema formado por un cañón de electrones y una serie de lentes electromagnéticas.

Este haz interactúa con la región de la muestra próxima a la superficie y se generan una serie de señales que pueden ser recogidas mediante detectores, principalmente tres.

Entre ellas están los electrones dispersados inelásticamente, o electrones secundarios, que constituyen una señal que nos proporciona información de la morfología de la muestra mediante una imagen con gran profundidad de campo. El punto será más brillante cuanto más orientado hacia el detector se encuentre, ya que una fracción mayor de los electrones dispersados incidirá sobre el detector.

Otra parte de los electrones sufre una dispersión elástica y son retrodispersados, este fenómeno ocurre más cuanto más alto sea el número atómico en la región afectada, por tanto obtenemos una imagen con contraste entre zonas con diferente número atómico.

Por último el haz de electrones impulsa en los átomos sobre los que incide un mecanismo de excitación/relajación que genera a su vez una emisión de rayos X. Esta emisión es característica de cada átomo, por lo que esta señal nos proporciona información detallada sobre la composición de la muestra.

El equipo utilizado es un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Carl Zeiss MERLIN™ cuyas características son las siguientes:

- Cañón de emisión de electrones por emisión de campo de punta caliente.
- Permite observaciones de hasta 0.8nm de resolución espacial.
- Voltajes de aceleración entre 0.02 y 30 kV.
- Detectores de electrones secundarios y retrodispersados en la cámara y en la columna (in-lens).
- Detector EDS para Análisis de la Energía de los Rayos X dispersados INCA 350 de Oxford Instruments con resolución en energía de 127 eV a 5.9 KeV.
- Detector EBSD (Electron Back Scatter Diffraction) para el registro y análisis de diagramas de Difracción de electrones retrodispersados y mapas de orientación cristalográfica.
- Detector STEM.

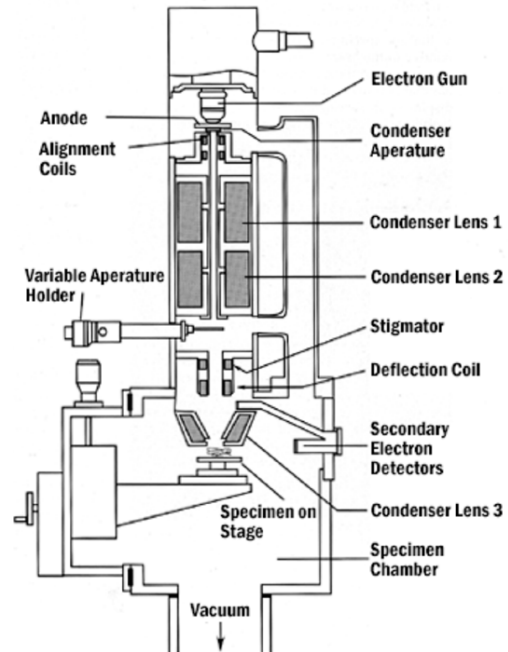


Figura 62. Esquema técnico de un SEM.

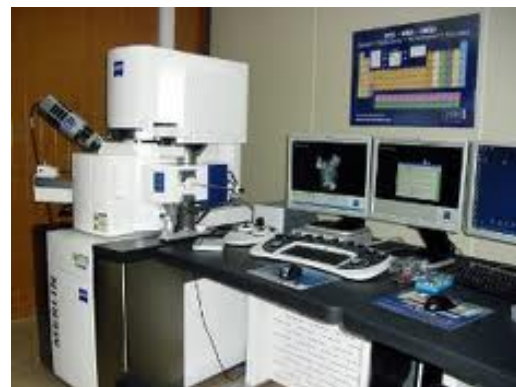


Figura 63. Microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FESEM) Carl Zeiss MERLIN™.



### A5.4 Espectrometría de Correlación Fotónica

La espectrometría de correlación fotónica o dispersión dinámica de luz o más comúnmente conocida por DLS (Dynamic light scattering) es una técnica empleada para la determinación de la distribución de tamaños de partículas en suspensión

El espectrómetro utilizado es un Zetasizer Nano-ZS de la compañía Malvern Instruments que permite determinar tamaños de partícula entre 0.5 y 800 $\mu\text{m}$ .

Para medir la distribución de tamaño de partícula de un polvo cerámico en primer lugar hay que acondicionarlo. El manual del espectrómetro nos indica los rangos de valores de concentración que han de ser usados según el rango de tamaño en el que se encuentran las partículas de la muestra de polvo que va a ser caracterizada. En el caso de este proyecto, entre tales indicaciones y varias medidas de prueba se ha determinado que una concentración de 0.025g/l podría ser la idónea. Para llegar hasta tal valor de concentración, el cual es muy pequeño, se

tienen que realizar varias disoluciones intermedias. El polvo se va a suspender en un medio dispersante compuesto por etanol y un defloculante éster de fosfato (BeycoStat-C213, CECA, Francia) que se utiliza para proporcionar la estabilización electrostática de la suspensión. Este defloculante se añadirá en una proporción de 1% de la masa del polvo. Después de tener la suspensión realizada se le aplicará agitación magnética, y si fuera necesario, una sesión de ultrasonidos. De esta manera, ya está en condiciones de ser medida.

La suspensión que se desea medir se introduce en unas celdas o cubetas especiales que luego se introducirán en el aparato. Se ajustan los parámetros del programa que controla el espectrómetro y se lanza la medida. Después, un haz láser de He-Ne ( $\lambda=632.8\text{nm}$ ) interaccionará con las partículas suspendidas y se procederá a mensurar la intensidad de la dispersión dinámica de luz que se produzca. Para partículas por debajo de 0.5 $\mu\text{m}$  el equipo realiza la determinación mediante dispersión diferencial de luz polarizada.



Figura 64. Zetasizer Nano-Zs, Malvern Instruments

## A5.5 Dilatometría

### A5.5.1 Concepto

En un ensayo de dilatometría se aplica un proceso térmico a un material con el fin de medir la deformación que presenta en función de la temperatura. En esta deformación están incluidos tanto el fenómeno de contracción por la coalescencia entre las partículas como el de dilatación del material (muy pequeño en este caso por tratarse de cerámicas).

### A5.5.2 Dilatómetro

Los ensayos se llevan a cabo en un equipo SetaramSetsys 2000. Consiste en un horno vertical que detecta los cambios lineales en longitud que sufre la muestra en función de la temperatura.

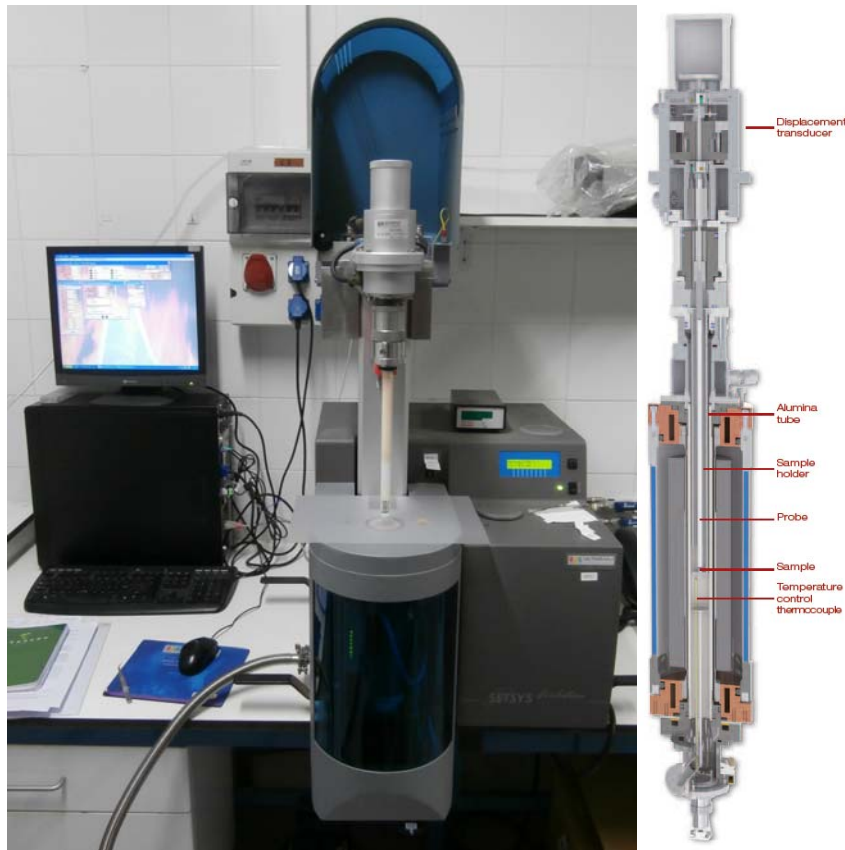


Figura 65. Equipo utilizado y esquema interno de la cámara del dilatómetro.

### A5.5.3 Tratamiento de datos

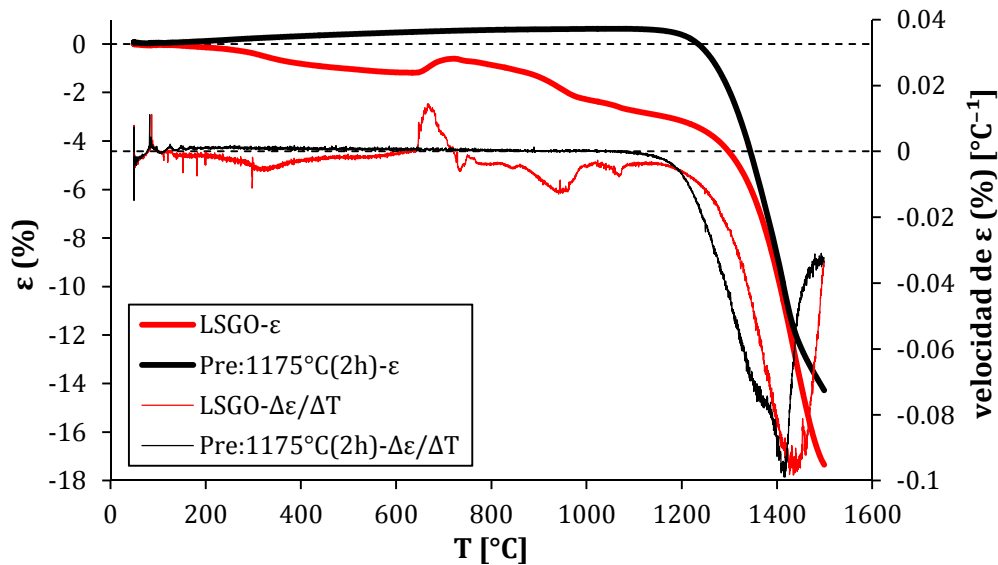
Durante el proceso térmico que tiene lugar en la cámara de horno del dilatómetro, este proporciona computarizadamente los datos de tiempo transcurrido y temperatura de proceso ( $T$ ) e incremento de longitud ( $\Delta L$ ) de la muestra. El valor que interesa para cada muestra es la deformación ( $\epsilon$ ) en función de la temperatura (y su velocidad de variación o derivada respecto de la temperatura), ya que es una medida normalizada con la que se puede comparar de manera correcta los resultados entre las distintas muestras a las que se ha sometido a un proceso de dilatometría. Los datos puntuales han sido tratados según las siguientes fórmulas:

$$\epsilon(T) = \frac{\Delta L(T)}{L_0} \frac{d\epsilon(T)}{dT} \approx \frac{\Delta\epsilon(T)}{\Delta T} \Rightarrow \left. \frac{d\epsilon(T)}{dT} \right|_i \approx \frac{\epsilon(T_{i+1}) - \epsilon(T_{i-1}))}{T_{i+1} - T_{i-1}}$$

donde  $L_0$  es la longitud inicial de muestra (antes de la dilatometría). Como se puede apreciar, para el cálculo de la derivada por incrementos de la deformación, en cada punto (i) se han utilizado los valores del punto anterior (i-1) y del posterior (i+1).

#### A5.5.4 Ejemplo de dilatometrías analizadas

Con las dilatometrías realizadas lo que se consigue es caracterizar para cualquier temperatura estos comportamientos. Después, si estos no son idóneos se intentará modificarlos para posteriormente volver a medirlos y comprobar si se ha logrado la idoneidad necesaria.



**Figura 66.** Curvas de contracción del polvo de LSGO (12 horas de molienda + 3 horas de atrición) y de ánodo presinterizado a 1175°C.

En la figura 66 se refleja las curvas de dilatometría del polvo de LSGO procesado con molienda de bolas (durante 12 horas) y una posterior atrición (durante 3 horas) y la de un ánodo presinterizado a 1175°C. Estos parámetros han sido determinados después de un estudio de dilatometría, consiguiendo que la temperatura del punto común de contracción de ambos elementos se encuentre muy cercana a la del punto de densificación máxima del LSGO (1440°C), lo cual minimiza en gran medida las que aparecerán durante el proceso de sinterizado.

## A5.7 Reometría

### A5.7.1 Reología. Concepto y aplicación en el reómetro.

La reología es la parte de la física que estudia la relación entre el esfuerzo y la deformación en los materiales que son capaces de fluir siendo por tanto una parte de la mecánica de medios continuos. Las propiedades mecánicas estudiadas por la reología se pueden medir mediante reómetros, aparatos que permiten someter al fluido a diferentes tipos de deformaciones controladas y medir los esfuerzos o viceversa. El reómetro, por tanto, nos va a permitir medir la forma en que fluye un líquido, mezcla o suspensión bajo la acción de fuerzas externas. Se emplea para fluidos que no pueden definirse con un único valor de viscosidad y por tanto requieren más parámetros que los que puede proporcionar un viscosímetro. Estos tipos de fluido se pueden caracterizar con un modelo matemático según las medidas del reómetro. Algunos tipos son:

Fluidos newtonianos	$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma}$
Plástico de Bingham	$\tau = \tau_0 + \mu \cdot \dot{\gamma}$
Ostwald-de-Waele	$\tau = K \cdot \dot{\gamma}^n$
Herschel-Bulkley	$\tau = \tau_0 + K \cdot \dot{\gamma}^n$

En la medida, el reómetro proporciona un momento (M) que establece un giro relativo entre dos cilindros concéntricos, el cual produce un esfuerzo de cizalla ( $\tau$ ) sobre el fluido contenido en el plato portamuestras. El líquido se deforma un ángulo  $\gamma$ :

$$F = \frac{M}{R_{int}} \Rightarrow \tau = \frac{F}{A} \Rightarrow \gamma$$

Por simetría cilíndrica la deformación solamente depende de la coordenada r, con lo que la velocidad de deformación y el gradiente de velocidades, creado entre las placas concéntricas, es equivalente:

$$\dot{\gamma} = \frac{d\gamma}{dt} = \frac{du(r)}{dr}$$

Cuando el esfuerzo de cizalla es linealmente dependiente del gradiente de velocidad se dice que el fluido es newtoniano (sólo depende de la temperatura). La constante de proporcionalidad es el coeficiente de viscosidad  $\mu$ , que indica la resistencia al flujo debido a las fricciones internas entre las moléculas del líquido:

$$\tau = \mu \cdot \dot{\gamma}$$

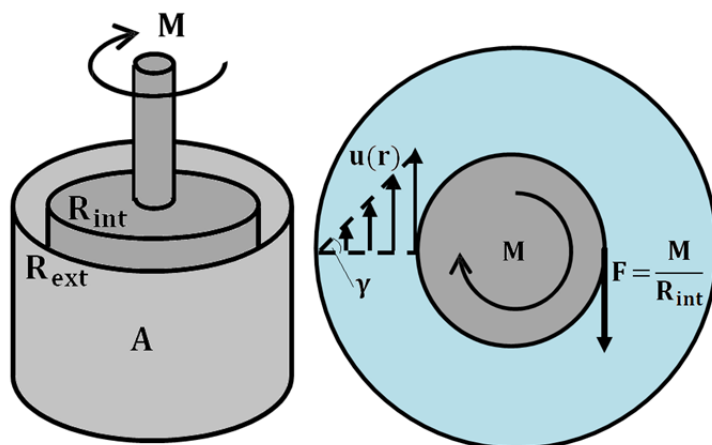


Figura 67. Deformación de un líquido sometido a un esfuerzo cortante en el reómetro.

### A5.7.2 Equipo de medida

El reómetro utilizado en los ensayos de reología para determinar las propiedades de las pastas elaboradas en el proyecto es el HaakeRheostressMars II, ThermoScientific. En la figura 68 se muestra el equipo completo de medida formado por el reómetro (centro), un sistema de control de la temperatura (derecha) y un ordenador (izquierda) que analiza los datos proporcionados por el reómetro.

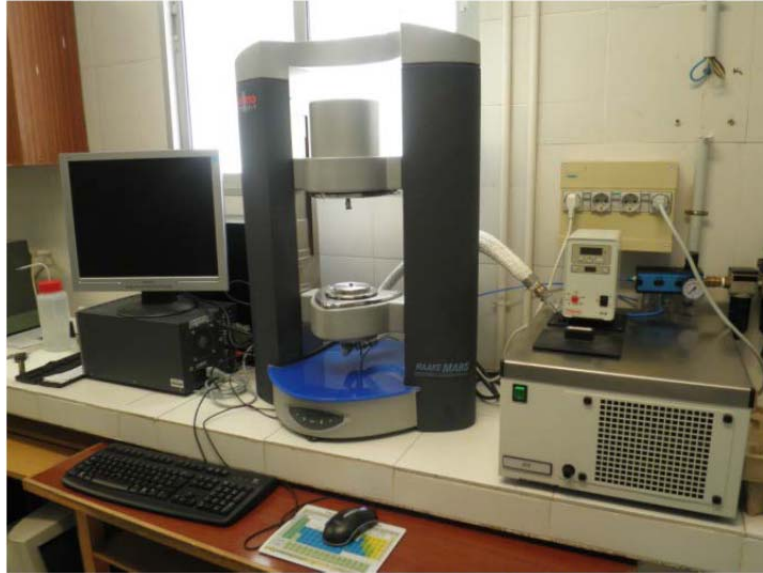


Figura 68. Reómetro HaakeRheostressMars II, ThermoScientific

### A5.7.3 Proceso de medida

Las reometrías efectuadas se realizaron aplicando un ciclo ascendente de incremento de la velocidad (3 minutos), luego un estacionario con cizalladura constante (30 segundos) y posteriormente un ciclo de bajada (3 minutos). Se tomó un dato por segundo durante todo el proceso. Por estudios anteriores en este tipo de pastas se sabe que no aparecen fenómenos tixotrópicos, por lo cual se establece como datos más relevantes los adquiridos en el ciclo de subida. Los datos de estos, para las distintas pastas, están representados en la figura 27 (punto 3.6 de la memoria). En la figura 69 se muestran las medidas tomadas durante un ciclo completo.

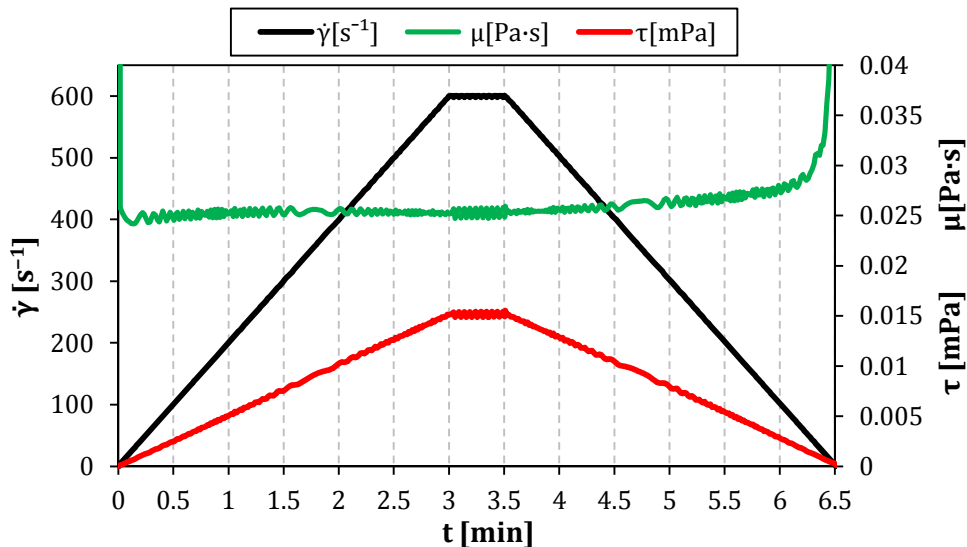


Figura 69. Ciclo completo de la reometría de una pasta de LSO

### A5.8 Espectroscopia de impedancia compleja

Esta técnica, por la relevancia de los resultados ya se ha explicado en la memoria (punto 2.7). A continuación se añaden dos gráficas que mejoran el punto de vista global de los resultados obtenidos en las medidas de la conductividad de una muestra de LSGO.

En la figura 70 se han representado todas las curvas obtenidas para distintas temperaturas a las que ha sido sometida la muestra. Los ejes están en escala logarítmica para poder ver todas las curvas, ya que hay una gran diferencia entre los valores a altas temperaturas (la resistencia iónica es muy pequeña) y a bajas temperaturas (resistencias iónicas enormes). Aparte, en la figura 71 están representadas las mismas curvas, pero normalizadas al valor de resistencia obtenida a 300°C, es decir, haciéndolas coincidir en su punto de corte que indica la resistencia de la muestra a la temperatura medida. De esta manera se aprecia de una manera más intuitiva cómo ha ido variando el comportamiento (forma de la curva) de las medidas a distintas temperaturas.

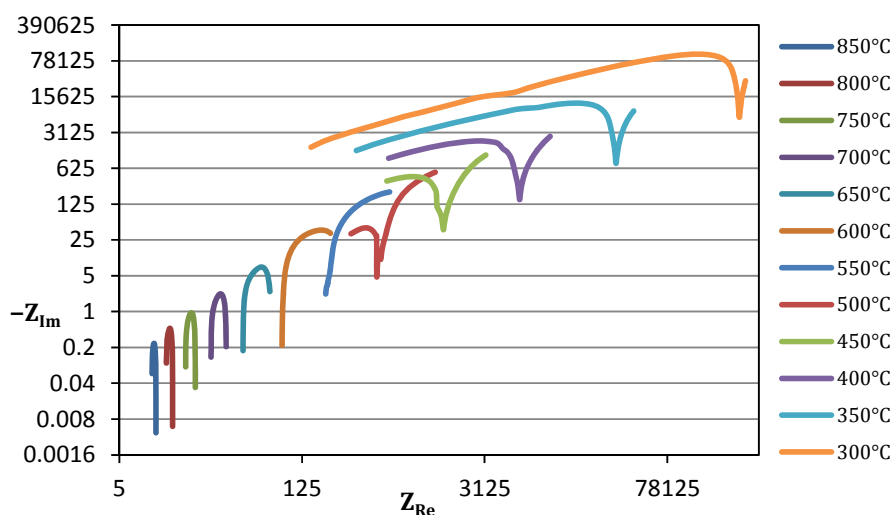


Figura 70. Diagrama Nyquist en escala doble logarítmica de las curvas medidas con EIS.

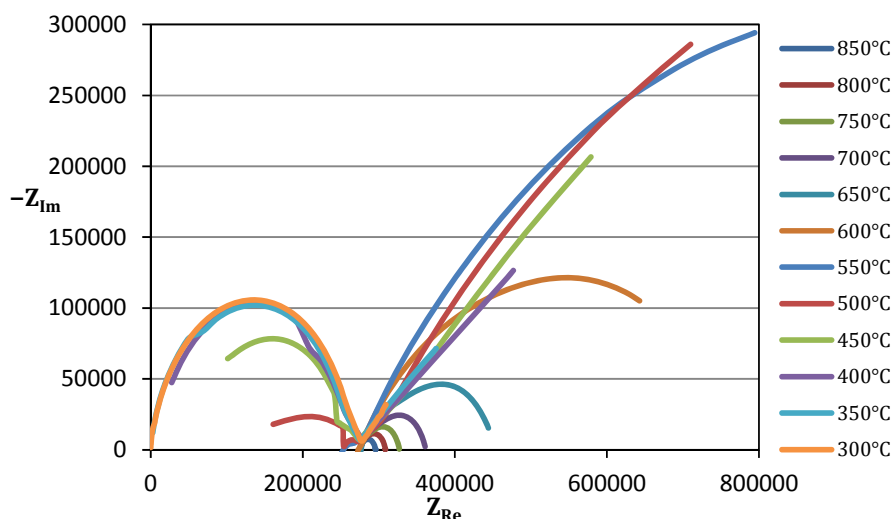


Figura 71. Diagrama Nyquist con las curvas normalizadas a la resistencia de 300°C.