

DISEÑO DE ELECTROLITOS PARA SOFCs OBTENIDOS MEDIANTE PENSADO UNIAxIAL.

Francisco José García García¹, Mario Meléndez Mellado¹, Francisco José Gotor Martínez², María Jesús Sayagués de Vega², Yadir Torres Hernández¹

¹*Departamento de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte, Escuela Técnica Superior de Ingeniería y Escuela Politécnica Superior, Universidad de Sevilla, Sevilla, España.*

²*Instituto de Ciencia de Materiales de Sevilla (centro mixto CSIC – Universidad de Sevilla), Sevilla, España.*

E-mail de correspondencia: fgarcia49@us.es

RESUMEN

Las pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs) son una de las tecnologías más prometedoras y respetuosas con el medio ambiente para la generación de energía eléctrica de forma eficiente a partir de gas natural e hidrocarburos. Sin embargo, el envenenamiento de los ánodos frente a hidrocarburos y la integridad mecánica y química de los electrolitos constituyen dos serios problemas a la hora de optimizar el diseño de estas pilas. A ello hay que unir las elevadas temperaturas de funcionamiento, que reducen de manera significativa la selección de materiales y encarecen enormemente la tecnología, impidiendo su explotación a larga escala.

El presente trabajo aborda la fabricación de los tres electrolitos más usados en la construcción de SOFCs mediante su síntesis mecanoquímica mecanoquímica y posterior compactación mediante prensado uniaxial. Seguidamente, se presentan algunas de sus propiedades mecánicas más características, así como las principales ventajas e inconvenientes de los mismos.

1. INTRODUCCIÓN

Una SOFC está compuesta de dos electrodos (ánodo y cátodo) separados por un electrolito, que es generalmente un buen conductor iónico y mal conductor electrónico. Las pilas SOFCs son muy atractivas en aplicaciones estacionarias, pues tienen una elevada eficiencia eléctrica, baja emisión de gases contaminantes, pueden operar directamente con hidrocarburos y funcionan de manera silenciosa. Sin embargo, la comercialización de estas pilas se ha visto restringida debido a la alta temperatura de funcionamiento, las bajas propiedades mecánicas de los electrolitos en condiciones de servicio en SOFCs de gran tamaño y la inconveniencia de utilizar hidrógeno como combustible. Para bajar la temperatura de trabajo es imperativo mejorar las propiedades eléctricas, químicas y mecánicas de los electrolitos, lo cual pasa por la fabricación de nuevos y eficaces materiales y/o la búsqueda de nuevas arquitecturas

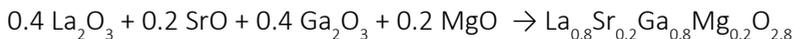
y diseños. Los materiales más comúnmente empleados en los electrolitos son: (i) Los basados en óxido de circonio estabilizado con óxido de itrio, YSZ, para elevadas temperaturas de operación, por encima de los 850 °C, pues su conductividad disminuye exponencialmente por debajo de esta temperatura. (ii) Los óxidos de cerio dopado con gadolinio, GDC, para temperaturas de trabajo más moderadas, dentro del rango de 650–850 °C, donde poseen una mayor conductividad iónica que YSZ. (iii) La perovskita derivada del galato de lantano dopada con estroncio y magnesio, LSGM, a temperaturas intermedias, en el rango de 650-850°C, este posee una conductividad electrónica mayor que la YSZ (Mahato, Banerjee, Gupta, Omar, Balani, 2015).

Además de los anteriores, existen otros como los compuestos de BIMEVOX (soluciones sólidas de $\text{Bi}_4\text{V}_2\text{O}_{11}$, donde el vanadio es sustituido parcialmente por otro catión), otros derivados de los óxidos de circonio y los óxidos de cerio, o los compuestos de LAMOX (óxidos de lantano y molibdeno). Sin embargo, todos estos materiales presentan serios problemas de estabilidad, durabilidad y/o incompatibilidad con los electrodos que provocan que no puedan ser en dispositivos comerciales. Un ejemplo muy claro son los BIMEVOX, que poseen los mayores valores de conductividad en todo el rango de temperaturas, pero se reducen fácilmente a bajas presiones de oxígeno (Mahato, Banerjee, Gupta, Omar, Balani, 2015).

Este trabajo aborda la fabricación de electrolitos de YSZ, GDC y LSGM mediante síntesis mecanoquímica y posterior prensado uniaxial, así como la caracterización mecánica de los mismos.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Se pesan proporciones estequiometrias de los óxidos correspondientes para formar 3 g de los óxidos mixtos. Véase como ejemplo la siguiente ecuación para el caso de LSGM:



Los reactivos en polvo pesados se introducen posteriormente en un jarro de acero junto con 7 bolas de WC para su molienda a elevada energía. Una vez obtenidos los óxidos mixtos de cada uno de los componentes, se usa un tamiz para separar la muestra obtenida en polvo de las bolas. A continuación, los componentes en polvo son conformados y prensados utilizando una prensa manual isostática en frío y una matriz de 12 mm de diámetro, ejerciendo una presión de entre 100 y 400 MPa durante 2 minutos. En algunos casos, antes de realizar el prensado, debe de realizarse

una preparación previa del polvo, utilizando un mortero de ágata ya añadiendo alcohol polivinílico al 4% previamente a su introducción en la matriz para mejorar el compactado. Una vez obtenidas las pastillas de los distintos componentes, son sinterizadas en un horno tubular a 1400 °C durante 10 horas, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min.

La caracterización mecánica se realizó mediante microindentación, con durómetro automático de la marca Microtest modelo MTR3/50-50/NI y un indentador Vickers de base cuadrada, controlado mediante software (Tribotest v10.2). Para la medición de la tenacidad de fractura, se empleó un equipo de medición de dureza manual de la marca Shimadzu modelo HMV-G, junto con un indentador Vickers de base cuadrada y un microscopio óptico de la marca Nikon. El cálculo de la tenacidad de fractura se realizó tanto para fisuras Palmqvist como radiales, empleando las ecuaciones siguientes que se nos enseñaron en la asignatura Ingeniería de Materiales II del grado de mecánica.

Grieta tipo Palmqvist:

$$K_{IC} = 0.03026 P/a \cdot l^{1/2}$$

Grieta tipo Radial:

$$K_{IC} = A (E/H)^n (P/c^{3/2})$$

Donde, “P” es la carga de indentación, “l” es la longitud de la grieta, “a” la media diagonal de la huella, “c” es mitad de la longitud entre el extremo de una grieta y el extremo de la opuesta, “E” es el módulo de Young, “H” es la dureza y, las constantes “A” y “n” toman valores de 0,016 y 0,5, respectivamente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

La tabla 1 recoge los datos obtenidos a partir de los ensayos mecánicos descritos en el apartado experimental en las distintas muestras de cada uno de los tres electrolitos seleccionados para este estudio, YSZ, GDC y LSGM respectivamente. Como puede observarse en la tabla 1, la caracterización mecánica viene descrita por el módulo e Young, dureza y tenacidad de fractura.

De lo datos anteriores, se pueden sacar las siguientes conclusiones, la YSZ es el material que posee mayor módulo de Young, dureza y tenacidad de fractura en comparación con el GDC y el LSGM. En el caso de la GDC y LSGM tienen valores similares de todo lo anterior, aunque algo mayor la GDC. También, se observa que al aumentar la presión de compactación de todos los materiales se produce un aumento de sus características, aunque este no es muy elevado.

Tabla 1. Resumen de las características de los distintos electrolitos estudiados.

Muestra	Módulo de Young (E)	Dureza (H)	Tenacidad de fractura Palmqvist	Tenacidad de fractura radial
YSZ 1 (100MPa)	168,265 (GPa)	11,487 (GPa)	4,854 (MPa·m ^{1/2})	3,654 (MPa·m ^{1/2})
YSZ 2 (100MPa)	143,407 (GPa)	11,553 (GPa)	4,882 (MPa·m ^{1/2})	3,408 (MPa·m ^{1/2})
YSZ 1 (200MPa)	180,691 (GPa)	11,347 (GPa)	5,24 (MPa·m ^{1/2})	4,21 (MPa·m ^{1/2})
YSZ 2 (200MPa)	148,928 (GPa)	11,35 (GPa)	4,962 (MPa·m ^{1/2})	3,584 (MPa·m ^{1/2})
YSZ 1 (400MPa)	151,876 (GPa)	11,236 (GPa)	4,729 (MPa·m ^{1/2})	3,429 (MPa·m ^{1/2})
YSZ 2 (400MPa)	200,921 (GPa)	11,258 (GPa)	4,943 (MPa·m ^{1/2})	4,157 (MPa·m ^{1/2})
GDC 1 (100MPa)	101,735 (GPa)	8,617 (GPa)	1,528 (MPa·m ^{1/2})	0,786 (MPa·m ^{1/2})
GDC 2 (100MPa)	118,867 (GPa)	8,454 (GPa)	1,613 (MPa·m ^{1/2})	0,937 (MPa·m ^{1/2})
GDC (200MPa)	139,617 (GPa)	8,532 (GPa)	1,46 (MPa·m ^{1/2})	0,815 (MPa·m ^{1/2})
LSGM (100MPa)	76,566 (GPa)	7,316 (GPa)	1,839 (MPa·m ^{1/2})	1,024 (MPa·m ^{1/2})
LSGM 1 (200MPa)	82,811 (GPa)	7,296 (GPa)	1,237 (MPa·m ^{1/2})	0,564 (MPa·m ^{1/2})
LSGM 2 (200MPa)	97,534 (GPa)	7,604 (GPa)	1,516 (MPa·m ^{1/2})	0,761 (MPa·m ^{1/2})
LSGM (400MPa)	84,061 (GPa)	7,666 (GPa)	1,813 (MPa·m ^{1/2})	0,985 (MPa·m ^{1/2})

4. CONCLUSIONES

Varios electrolitos monolíticos de YSZ, GDC y LSGM se fabricaron satisfactoriamente mediante prensado uniaxial, obteniéndose valores para la caracterización mecánica muy semejantes a los reportados en literatura para estos materiales. En términos de propiedades mecánicas, de mejor a peor, los materiales son: YSZ > GDC > LSGM.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., Omar, S., Balani, K. (2015). Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review. *Prog. Mater. Sci.*, 72, 141-337. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001>