

## ESTABILIDAD MICROESTRUCTURAL DE PILAS MICROTUBULARES DE ÓXIDO SÓLIDO DURANTE EL CICLADO REDOX

H. Monzón, M. Á. Laguna-Bercero, Á. Larrea, V. M. Orera

Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), CSIC- Universidad de Zaragoza, C/ María de Luna 3, E-50018 Zaragoza, España

**RESUMEN:** La reoxidación total o parcial del ánodo en las pilas de combustible de óxido sólido, y especialmente en las soportadas sobre ánodo, suele conllevar una degradación acelerada de la pila. En muchos casos una sola oxidación es suficiente para que se produzca la rotura de la celda. En el presente trabajo se han fabricado una serie de pilas microtubulares con soporte anódico de níquel-YSZ (circona estabilizada con itria), variando la composición de la fase de YSZ a partir de mezclas de circona con diferente grado de dopaje de itria (3% y 8% mol). A estos dispositivos se les ha aplicado una serie de tratamientos redox y se ha caracterizado la evolución de su comportamiento electroquímico (IV – EIS) a lo largo del ciclado. Se ha hallado una tendencia uniforme de degradación en reoxidaciones parciales de las muestras que contienen solo 8YSZ, mientras que esta tendencia no se observa en las muestras con pequeños contenidos de 3YSZ. Mediante espectroscopía Raman se ha determinado la presencia de circona monoclinica en las muestras tras el tratamiento redox, demostrando la activación del mecanismo de endurecimiento por transformación de fase en los ánodos.

**ABSTRACT:** Total or partial anode reoxidation in solid oxide fuel cells is known to cause rapid cell degradation. This effect is aggravated in anode supported cells. Often, a single oxidation is enough to produce the cell breakdown. In the present work a series of anode supported tubular cells have been fabricated, using a nickel-YSZ anode, with the YSZ phase being composed of mixtures of zirconias with a different amount of yttria (3 and 8 mol%). A series of redox cycles were applied to the cells, during which the evolution of its electrochemical performance (IV-EIS) has been characterized. A uniform degradation tendency has been observed during partial reoxidation in samples containing only 8YSZ, while this tendency has not been observed in samples with little amounts of 3YSZ. The presence of monoclinic zirconia after redox treatments has been confirmed by Raman spectroscopy, showing the activation of the transformation toughening mechanism in the anodes.

**Palabras clave:** SOFC, redox, microtubular, 8YSZ, PSZ  
**Keywords:** SOFC, redox, microtubular, 8YSZ, PSZ

### 1. INTRODUCCIÓN

La reoxidación total o parcial del ánodo en las pilas de combustible de óxido sólido, y especialmente en las soportadas sobre el ánodo, suele conllevar una degradación acelerada de la pila. Durante la primera reducción del cermet de NiO-YSZ sinterizado, la fase de NiO se reduce a Ni metálico, contrayéndose en volumen aproximadamente un 40%. La contracción del cermet es despreciable durante esta reducción, lo que hace que se genere porosidad en su interior en una cantidad equivalente al volumen contraído. Esta porosidad, con un diámetro característico del orden de 1  $\mu\text{m}$ , es muy apropiada para la posterior operación de la pila, ya que da lugar a una gran cantidad de TPBs (puntos triples metal-circona-poro donde se produce la reacción electroquímica).

La reoxidación de este material a temperaturas superiores a 600°C debido a fallos durante la operación, produce una expansión de la fase de Ni superior al 60% en volumen. Esta expansión es en parte acomodada en la porosidad existente en el

material, pero parte no puede ser acomodada y genera una serie de esfuerzos en el cermet que producen su expansión. La fase de circona actúa durante la oxidación como un esqueleto rígido que se opone a la expansión. Cuando la fuerza alcanza un valor suficiente el esqueleto cede y se produce daño en el material en forma de grietas. La expansión *bulk* que se produce en el material puede también producir una pérdida de adhesión o rotura de otros elementos de la pila como el electrolito o el colector de corriente. Existen numerosos estudios en la literatura con el objetivo de mitigar dicho problema [1,2].

La solución aquí propuesta para mitigar el efecto del daño redox en estos dispositivos consiste sencillamente en hacerlos más resistentes mecánicamente. Como se ha descrito anteriormente, el fallo del material durante el ciclado redox pasa por la formación de grietas en la fase de circona debido a los esfuerzos generados por la fase de níquel en expansión. Una mayor resistencia mecánica de la fase cerámica hace menos favorable su ruptura frente a la acomodación de la expansión

del níquel en la porosidad existente, que sería lo deseable. La fase de circona se comporta mecánicamente como una cerámica, es decir con una elevada rigidez y una plasticidad despreciable, siendo su mecanismo de fallo el agrietamiento, por lo que conviene hallar un modo de aumentar su tenacidad de fractura.

Se han realizado estudios de ánodos en los que se sustituye la circona completamente estabilizada 8YSZ (8% mol de  $Y_2O_3$ ) por PSZ (circona parcialmente estabilizada, 3% mol de  $Y_2O_3$ ). La 8YSZ cristaliza en fase cúbica, mientras que la PSZ lo hace en una fase tetragonal metaestable que puede transitar a fase monoclinica en las condiciones de tracción que se producen cuando una grieta alcanza el grano de PSZ. Esta transición de fase martensítica conlleva un aumento de volumen del grano que puede taponar la propagación de grietas, constituyendo un mecanismo de endurecimiento por transformación de fase. [3]. Para nuestros estudios, se han fabricado muestras de Ni-PSZ y se les ha realizado ensayos para compararlas con otras de Ni-8YSZ. Este cambio mejora las propiedades mecánicas del ánodo, lo que también lo hace más resistente frente al ciclado redox, pero empeora sus propiedades de conductividad iónica [4], lo que repercute de forma muy negativa en el comportamiento de la pila. En base a estudios previos, se ha seleccionado como composición a ensayar una celda con un contenido de 95% YSZ - 5% PSZ [5].

## 2. PARTE EXPERIMENTAL

### 2.1. Fabricación de las muestras cilíndricas de material anódico

Partiendo de los polvos comerciales especificados en la tabla 1 se procede a su mezclado de acuerdo con las proporciones calculadas para generar un cermet con una porosidad aproximada del 50%, 25% en volumen de níquel y 25% de YSZ.

Tabla 1. Características de los polvos comerciales empleados.

Material	Suministrador	Pureza
NiO	Alfa Aesar	99.9%
8YSZ - YS	Tosoh	99.99%
3YSZ - YS	Tosoh	99.99%
Almidón de Maiz	Maizena	-

En este trabajo se va a ensayar muestras con tres composiciones: La primera es la composición optimizada por el grupo para un ánodo de Ni-YSZ, la segunda sustituye la 8YSZ por 3YSZ, con objeto de aumentar la tenacidad de los cermets, y por último la tercera composición tiene la fase de circona formada por una mezcla de 95% 8YSZ - 5%

3YSZ en volumen. Dichas muestras se fabrican mediante prensado isostático en frío (CIP). Detalles adicionales del proceso de fabricación están descritos en la referencia [5].

### 2.2. Ensayos redox sobre muestras cilíndricas de material anódico

Las muestras de geometría cilíndrica, con una longitud aproximada de 5 mm y un diámetro de 4 mm, fueron en primer lugar reducidas en atmósfera de hidrógeno a 800 °C. Posteriormente se llevaron a cabo los ciclos redox, cambiando de atmósfera reductora a atmósfera oxidante durante intervalos de una hora. El tratamiento se llevó a cabo en un horno tubular, utilizando aire como atmósfera oxidante e hidrógeno al 5% en argón como atmósfera reductora. De esta forma se prepararon y analizaron 4 tipos de muestras: reducida y con 1, 2 o 3 ciclos redox.

Finalmente se realizaron estudios de espectroscopia Raman con objeto de estudiar el posible cambio de fase durante los distintos tratamientos.

### 2.3. Fabricación de las celdas microtubulares

Los soportes anódicos con geometría microtubular se fabrican de manera similar a las muestras cilíndricas por CIP anteriormente descritas. A continuación los tubos se presinterizan a 950 °C durante 4 horas, y posteriormente se deposita el electrolito de YSZ mediante spray utilizando una pistola de aerografía (WPS). El conjunto ánodo-electrolito se cosinteriza a 1400 °C durante dos horas, y por último se depositan capas de LSM-YSZ (cátodo) mediante la técnica del dip-coating, y se vuelven a sinterizar a 1150 °C durante 2 horas. Detalles adicionales de la fabricación de las celdas microtubulares se pueden encontrar en la referencia [6].

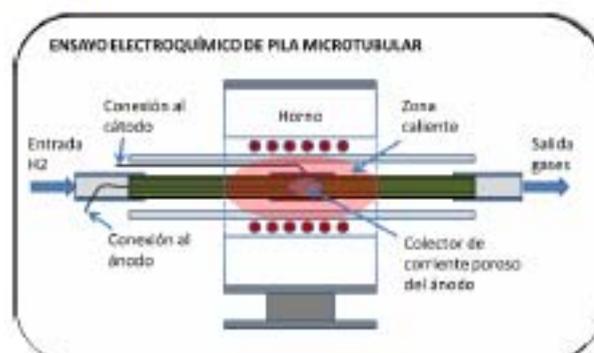


Fig. 1. Diagrama del ensayo electroquímico de una pila microtubular.

#### 2.4. Ensayos redox sobre celdas microtubulares

El montaje experimental para los ensayos redox sobre pilas microtubulares está esquematizado en la Fig. 1.

A la celda se le conectan unos colectores de corriente de platino tanto al ánodo como al cátodo y se sitúa el cátodo de  $\sim 1 \text{ cm}^2$  en la zona caliente de un pequeño horno construido para este tipo de ensayos. Los colectores de corriente van unidos a hilos de platino que se conectan a un potencióstato/galvanostato multicanal (Marca VSP) que permite realizar medidas tanto del voltaje a circuito abierto (OCV) como realizar curvas de polarización (curvas I-V).

Una vez preparadas las celdas, se realizaron ensayos redox de ciclos cortos, con el fin de simular un fallo instantáneo de suministro de combustible que se restaura tras un corto periodo. Las condiciones seleccionadas para dichos ensayos fueron: 100 segundos de oxidación, que se corresponde a un grado de oxidación de aproximadamente un 20%.

#### 2.5. Estudios microestructurales post-mortem

Finalmente, todas las celdas ensayadas fueron observadas en un microscopio electrónico de barrido de emisión de campo (FE-SEM) Merlin de Carl-Zeiss con objeto de estudiar la evolución microestructural.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En primer lugar, se presentarán los resultados obtenidos sobre las muestras anódicas de geometría cilíndrica cuya composición de circonia está formada íntegramente por PSZ, que es la que mejores propiedades presenta. La espectroscopia Raman nos indica que para las cuatro muestras estudiadas (reducida, 1, 2, y 3 ciclos redox), todos los espectros registrados muestran las 6 bandas características de la circonia tetragonal (150, 260, 325, 460, 600 y  $640 \text{ cm}^{-1}$ ). En los espectros con al menos un ciclo redox es posible detectar 2 bandas nuevas a  $177$  y  $188 \text{ cm}^{-1}$ , que corresponden a circonia monoclinica y que se pueden observar en el espectro Raman de la Fig. 2. La máxima señal de circonia monoclinica se obtiene para la muestra a la que se había realizado el máximo número de ciclos redox, tal y como se recoge en la Fig. 3.

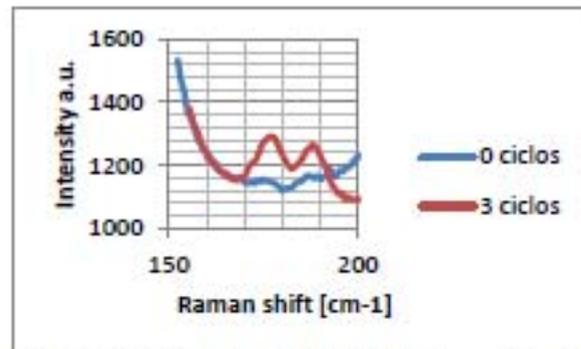


Fig. 2. Detalle de las bandas  $177$  y  $188 \text{ cm}^{-1}$ , asociadas a la presencia de circonia monoclinica, del espectro Raman.

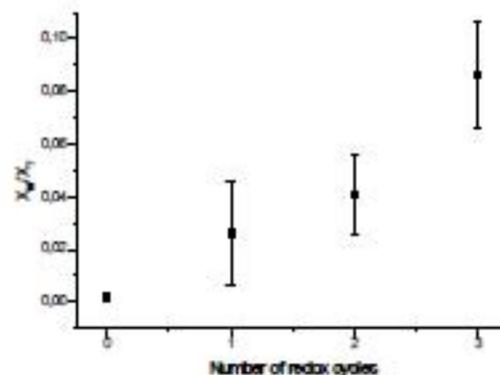


Fig. 3. Grado de señal monoclinica respecto de la tetragonal en función del número de ciclos redox.

La transformación de fase de la PSZ induce una mejora de la tenacidad del material, por lo que cabe esperar una mejora en las propiedades mecánicas de muestras que contengan circonia metaestable. Por primera vez se ha demostrado que el ciclado redox activa la transformación de fase de tetragonal a monoclinica de la PSZ en este tipo de cermets. Esto indica un aumento de estabilidad redox en dispositivos que contengan PSZ.

Por otro lado, también se han realizado ensayos redox sobre pilas microtubulares, utilizando diferentes composiciones de YSZ en los ánodos. En la Fig. 4 se muestra un ejemplo del tipo de ensayos realizados sobre una muestra con una composición de YSZ en el ánodo del 95% 8YSZ y 5% 3YSZ, en donde no se observa degradación en el OCV después de los 5 ciclos redox.

Se ha hallado una tendencia uniforme de degradación en reoxidaciones parciales de las muestras que contienen solo 8YSZ, mientras que esta tendencia no se observa en las muestras con pequeños contenidos de PSZ. La tendencia observada en todos los ensayos es que las muestras con contenido de PSZ soportan mejor los ciclados redox, confirmando que pequeñas adiciones de PSZ sobre cermets convencionales que emplean 8YSZ, mejora las propiedades mecánicas de las celdas, y con ello la resistencia a los ciclos redox.

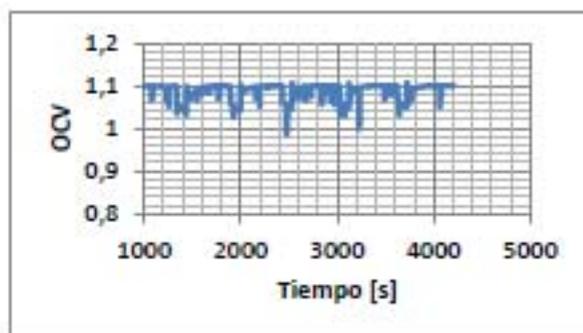


Fig. 4. Monitorización del potencial a circuito abierto (OCV) durante 5 ciclos cortos redox (100 segundos de oxidación).

#### 4. CONCLUSIONES

El uso de PSZ en los ánodos mejora la estabilidad frente a ciclados redox en pilas SOFC, debido a su mayor tenacidad de fractura. Por primera vez se ha demostrado que el ciclado redox activa la transformación de fase de tetragonal a monoclinica de la PSZ en este tipo de cermets, que es la clave del mecanismo de endurecimiento por transformación de fase. Además dichos resultados se han confirmado mediante medidas electroquímicas sobre celdas microtubulares.

#### Agradecimientos

Dicho trabajo ha sido financiado mediante el proyecto MAT2009-14324-C02-01 del Plan Nacional de Investigación Científica. H. Monzón ha realizado dicho trabajo gracias a una *beca predoctoral* concedida por el Departamento de Educación y Ciencia del Gobierno de Aragón, y M.A. Laguna gracias al CSIC por el contrato JAE-Doc financiado por el Fondo Social Europeo.

#### Bibliografía

- [1] D. Sarantaridis, A. Atkinson, Fuel Cells 7 (2007) 246-58.
- [2] T. Klemensø, T. Karl, C. Ming, W. Hsiang-Jen J Power Sources (2010) 195.
- [2] D.J. Green, R.H.J Hannik, M.V. Swain. *Transformation toughening of ceramics*. CRC Press, Florida, USA 1989.
- [4] S. P. Jiang, S. H. Chan., J. Mater. Sci. 39 (2004) 4405-4439.
- [5] Monzón, H. *Estabilidad de los cermets de Ni-YSZ (circona estabilizada con itria) frente a los ciclados de oxidación reducción*. Zaragoza : Proyecto final de carrera, 2010.
- [6] H. Monzón, M. A. Laguna-Bercero, Int. J. Hydrogen Energy 37 (2012) 7262-7270.