

Avances en el desarrollo de interconectores metálicos de celdas SOFC

J. ALVARADO-FLORES

Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo. Facultad de Ingeniería Eléctrica. Santiago Tapia 403. Morelia, Michoacán. México

El interés en las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), se deriva de su alta eficiencia y la capacidad de tener un bajo nivel de emisiones contaminantes, en comparación con los métodos tradicionales de producción de energía. Los interconectores, son parte crítica del ordenamiento de una celda SOFC, debido a que conecta en serie las celdas y además, separa el aire u oxígeno (cátodo) del combustible (ánodo). Por lo tanto, los requisitos del interconector son muy exigentes, por ejemplo, es necesario mantener conductividad eléctrica elevada, óptima estabilidad tanto en atmósferas reductoras como oxidantes y el coeficiente de expansión térmica (TEC), debe ser compatible con los otros componentes cerámicos de la celda SOFC. Este artículo, revisa los materiales de interconexión, y materiales de revestimiento para interconectores metálicos en una celda SOFC.

Palabras clave: Celdas de combustible de óxido sólido (SOFC); Interconector; Espinela; Revestimiento.

Advances in the development of metallic interconnects of SOFC cells

Interest in solid oxide fuel cells (SOFC) stems from their higher efficiencies and lower levels of emitted pollutants, compared to traditional power production methods. Interconnects are a critical part in SOFC stacks, which connect cells in series electrically, and also separate air or oxygen at the cathode side from fuel at the anode side. Therefore, the requirements of interconnects are the most demanding, i.e., to maintain high electrical conductivity, good stability in both reducing and oxidizing atmospheres, and close thermal expansion coefficient (TEC) match and good compatibility with other SOFC ceramic components. This paper reviewed the interconnect materials, and coatings for metallic interconnect materials in a SOFC cell.

Keywords: Solid oxide fuel cells (SOFC); Interconnect; Spinel; Coating.

1. INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible son dispositivos de conversión de energía que producen electricidad de forma directa a partir de un combustible gaseoso por combinación electroquímica del combustible con un oxidante. La tecnología de las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), se ha convertido en un método cada vez más atractivo para la generación de energía, debido a sus bajas emisiones, flexibilidad en el combustible y alta eficiencia en comparación con los sistemas tradicionales de conversión de energía. Las principales aplicaciones de las celdas SOFC son: sistema estacionario de generación de energía, servir como unidad de potencia auxiliar (APU) y aplicaciones militares. La alta temperatura de funcionamiento en este tipo de celda, comparada a otros tipos de celdas de combustible (PEM, AFC, PAFC), las hace ideales para aplicarse en ciclos combinados SOFC/turbina de gas (GT), y así obtener una eficiencia entre 70-80 %¹.

El mecanismo fundamental del funcionamiento en una celda SOFC, es la oxidación de hidrógeno y otros combustibles en el ánodo, y la reducción de oxígeno en el cátodo, para crear una diferencia de potencial entre los dos electrodos. En función del combustible empleado, los productos de reacción pueden ser

agua y CO₂. La energía química se libera tanto en energía eléctrica, como en forma de calor a causa de las polarizaciones y pérdidas óhmicas². Una celda SOFC, está compuesta de un electrolito, un ánodo y un cátodo. El electrolito, es un sólido cerámico no poroso, generalmente de ZrO₂ estabilizada con Y₂O₃ (YSZ). La celda SOFC, opera a una temperatura entre 600 y 1000 °C, donde el electrolito cerámico es un conductor de iones de oxígeno, O²⁻, pero no un conductor de electrones. La alta temperatura de operación, presenta algunas ventajas como minimizar las pérdidas de polarización y tolerancia del catalizador al envenenamiento por las impurezas en el combustible^{3,4}. Generalmente, el ánodo está fabricado del cermet níquel-circona estabilizada con itria (Ni-YSZ) y el cátodo es un conductor electrónico tipo perovskita de Sr dopado con el cermet LaMnO₃ (LSM), además de otros materiales con estructura perovskita.

2. EL INTERCONECTOR EN UNA CELDA SOFC

Individualmente, una celda SOFC, puede producir un voltaje o potencial alrededor de 1 V en circuito abierto

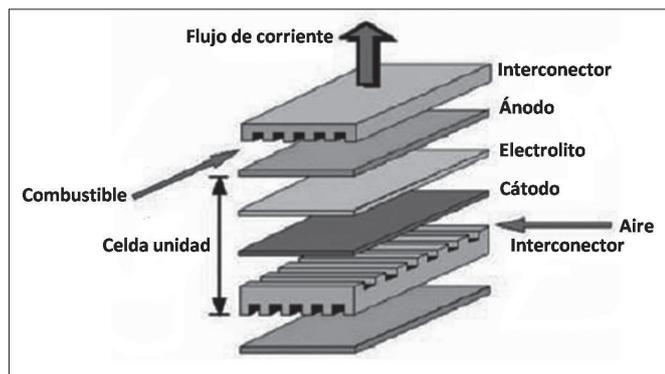


Figura 1. Diseño planar de una celda de combustible de óxido sólido.

(OCP). Para generar un voltaje razonable, las celdas SOFCs, se operan no como unidades individuales, sino como un conjunto de unidades o celdas, con interconectores de unión en los ánodos y cátodos de las unidades adyacentes. Existen principalmente dos tipos de configuraciones de celdas SOFC, planares y tubulares. Las celdas SOFC de placa plana o de tipo planar, como se muestra en la figura 1, ha sido objeto de intensa investigación, debido a su gran potencial para convertirse en un eficiente dispositivo en la generación de energía eléctrica⁵.

Los interconectores sirven para algunas funciones vitales en las celdas SOFC. Proporcionan la conexión eléctrica entre el ánodo de una celda y el cátodo de la celda adyacente, además, actúan como barrera física para evitar cualquier contacto entre atmósferas reductoras y oxidantes. De todos los componentes de la celda, los criterios para los materiales del interconector son de los más estrictos. En términos generales, el interconector debe cumplir las siguientes exigencias^{6,7,8}:

- Excelente conductividad eléctrica. Se considera un valor aceptable por debajo de $0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ en relación a la resistencia específica de área (ASR);
- Estabilidad adecuada en términos dimensionales, microestructura, química y fases del material en una temperatura de funcionamiento alrededor de $800 \text{ }^\circ\text{C}$, tanto en atmósferas oxidantes como reductoras durante 40,000 horas (servicio de largo plazo);
- Excelente impermeabilidad al oxígeno e hidrógeno para prevenir la combinación directa de combustible y oxidante durante el funcionamiento;
- Compatibilidad del coeficiente de expansión térmica (TEC) con los electrodos y electrolito con un valor alrededor de $10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, de manera que las tensiones térmicas desarrolladas al inicio y término del funcionamiento, sean reducidas al mínimo;
- No debe existir ninguna reacción o interdifusión entre el interconector y sus componentes adyacentes;
- Excelente resistencia a la oxidación, sulfuración y cementación del carbono;
- Resistencia óptima a la fluencia en temperaturas altas;
- Ser de bajo coste, así como de fácil fabricación y conformado.

En general, existen dos clasificaciones en el desarrollo de materiales para interconectores en celdas SOFC: *cerámicos y aleaciones metálicas*.

3. CROMITAS DE LANTANO COMO INTERCONECTOR

El material tradicional utilizado para la interconexión de una SOFC, es la cromita de lantano (LaCrO_3) para aplicaciones en alta temperatura ($\sim 1000 \text{ }^\circ\text{C}$). En primer lugar, este material exhibe conductividad eléctrica notablemente alta, en condiciones de funcionamiento, en comparación con otros cerámicos comúnmente utilizados en celdas SOFC⁹, cabe resaltar que la conductividad se puede incrementar significativamente por medio del dopado con Mg, Sr o Ca. En segundo lugar, el punto de fusión del cermet LaCrO_3 es de $2783 \pm 20 \text{ K}$ pudiendo permanecer estable, tanto en ambientes catódicos y anódicos¹⁰. Por último, el coeficiente de expansión térmica, (TEC, *Thermal Expansion Coefficient*) del LaCrO_3 es de $9.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, el cual es bastante cercano al TEC¹¹ del material YSZ ($10.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$).

De acuerdo a varias investigaciones, se pueden mejorar gran parte de las propiedades del cermet LaCrO_3 , por medio del dopaje en los sitios A y B¹². En términos de resistencia mecánica, el dopaje con magnesio, es menos eficaz que el dopaje con estroncio y calcio. Generalmente, la resistencia aumenta con el dopado de estroncio en comparación al calcio. En términos del TEC, y con el mismo nivel de dopaje, el cermet LaCrO_3 dopado con Sr (LSC), muestra un valor más alto que cuando se utiliza Ca, lo cual ayuda a tener un valor más cercano al TEC del cermet YSZ. En relación a la conductividad, se obtienen mejores resultados cuando se utiliza Ca como dopante en lugar del Sr; sin embargo, con cualquiera de los dos, la conductividad aumenta. Es importante considerar la evaporación del cromo, por ejemplo, la actividad del óxido de Cr en el cermet $\text{La}_{0.84}\text{Sr}_{0.16}\text{CrO}_3$ (5.5×10^{-6}) es menor que el material $\text{La}_{0.79}\text{Ca}_{0.21}\text{CrO}_3$ (3×10^{-4}), indicando que el estroncio es más eficiente en la reducción del óxido de cromo.

Por otro lado, son evidentes ciertas desventajas en el compuesto LaCrO_3 : (1) el cermet LaCrO_3 es un semiconductor tipo p, y su conductividad disminuye al reducir la presión parcial de oxígeno, obteniéndose la cromita de lantano con deficiencia de oxígeno⁶, (2) siendo el lantano un elemento de tierras raras, es más costoso que otros típicos materiales para la fabricación de interconectores; (3) el cermet LaCrO_3 es un material cerámico, y los métodos de procesamiento son limitados, lo cual es una limitante en cuanto a la geometría del interconector que debe ser fabricado; (4) el compuesto LaCrO_3 es difícil de sinterizar con una densidad relativamente alta, por lo que el procesamiento de una densa capa de LaCrO_3 es bastante difícil, este es el inconveniente más significativo.

Para lograr la densificación adecuada, se pueden considerar varias opciones: 1) utilizar un proceso de sinterización convencional de fase líquida para promover la densificación; 2) calcinación del cermet LaCrO_3 entre placas de Cr_2O_3 , (configuración sándwich), en combinación con el calentamiento y enfriamiento rápido⁷. Inevitablemente, en la medida que el proceso sea más complejo, el coste aumentará. Debido a estas deficiencias con el cermet LaCrO_3 , se han realizado importantes esfuerzos en la investigación, con el objetivo de encontrar materiales alternativos para interconectores.

4. ALEACIONES METÁLICAS COMO INTERCONECTOR

Reduciendo de la temperatura de operación en una celda SOFC en el rango de $600\text{-}800 \text{ }^\circ\text{C}$, se pueden utilizar los

materiales metálicos como interconectores para remplazar al cermet LaCrO_3 , debido a sus ventajas, en comparación con su homólogo de alta temperatura^{10,13}. Dentro de las ventajas, se pueden mencionar las siguientes: (1) Los materiales metálicos tienen alta resistencia mecánica. El interconector en el ánodo de una SOFC, también actúa como soporte mecánico para las partes cerámicas, así como de conexión estructural a las entradas y salidas externas. En algunos casos, el interconector se ha diseñado con canales extra para la difusión del gas en configuraciones transversales o de flujo en contra corriente. Los cermets tipo LaCrO_3 , no podrían cumplir con tales requisitos. (2) Los materiales metálicos tienen alta conductividad térmica, lo cual podría eliminar el gradiente térmico tanto a lo largo del plano del interconector, como a través de los componentes. (3) Los materiales metálicos poseen alta conductividad electrónica, por lo tanto se disminuye la resistencia en la celda y como resultado, se obtiene mayor potencia. (4) Facilidad de fabricación, bajo coste y alta disponibilidad.

Hay que señalar, que casi todas las aleaciones conocidas para interconectores de celdas SOFC, que contienen Cr y Al (el Si es una tercera posibilidad, pero mucho menos utilizado), son candidatos que proporcionan resistencia a la oxidación, debido a la formación de capas-óxido tipos: Cr_2O_3 (cromia) y Al_2O_3 (alúmina), respectivamente. Para la formación de cromia, debe haber suficiente cromo en la aleación, para formar una capa continua de este óxido y así proporcionar

eficientemente alta resistencia a la oxidación en condiciones de funcionamiento de una SOFC. Considerando la naturaleza aislante de la alúmina en estas aleaciones, se debe controlar el contenido de aluminio, para evitar la formación de una capa continua de alúmina¹³.

4.1. Aleaciones base cromo

En temperaturas altas, entre 900 y 1000 °C, las aleaciones con dispersión de óxido reforzado (ODS) base cromo, son especialmente utilizadas para reemplazar el cermet LaCrO_3 . La aleación Ducrolloy ($\text{Cr-5Fe-1Y}_2\text{O}_3$), diseñada por la compañía *Plansee*, fue desarrollada para mejorar la compatibilidad del coeficiente de expansión térmica con los otros componentes de la celda SOFC⁷. Algunas otras aleaciones base ODS incluyen: $\text{Cr-5Fe-1.3La}_2\text{O}_3$, Cr-5Fe-0.5CeO_2 , $\text{Cr-5Fe-0.3Ti-0.5Y}_2\text{O}_3$ y otros.

La razón de elegir las aleaciones base cromo (formación de cromia), se debe a que la cromia, posee alta conductividad en comparación con otros óxidos^{6,12}. Sin embargo, debido a su elevado contenido de cromo, la contaminación de cromo en el cátodo y el crecimiento excesivo de la cromia, son inevitables. El excesivo crecimiento de la cromia puede causar fractura después de varios ciclos térmicos. Además las aleaciones tipo ODS, son más costosas y difíciles de fabricar. Puesto que la fusión puede afectar la dispersión de los óxidos, esas técnicas se basan en la metalurgia de polvos y están diseñadas para

TABLA 1. COMPOSICIÓN NOMINAL DE LAS ALEACIONES BASE Fe¹⁴

Aleación	Concentración (% peso)										
	Fe	Cr	Mn	Mo	W	Si	Al	Ti	Y	Zr	La
Fe-10Cr	Balance	10	<0.02		<0.1						
1.4724	Balance	13					1.0				
SUS 430	Balance	16-17	0.2-1.0			0.4-1.0	≤0.2				
Fe-17Cr-0.2Y	Balance	17							90.2		
1.4016	Balance	17									
Ferrotherm (1.4742)	Balance	17-18	0.3-0.7		0.8-0.9	0.9-1.0					
Fe-18Cr-9W	Balance	18			9						
Fe-20Cr-7W	Balance	20			7	0.3	0.6			0.3	
Fe-20Cr	Balance	20	<0.02		<0.1					0.2	0.04
AL 453	Balance	22	0.3			0.3	0.6	0.02			0.1
1.4763 (446)	Balance	24-26	0.7-1.5	≤0.05		0.4-1		<0.05			
FeCrMn(LaTi)	Balance	16-25	?					?			?
Fe-Cr-Mn	Balance	16-25	?								
Fe-25Cr-DIN 50049	Balance	25	0.3		0.7		0.01				
Fe-25Cr-0.1Y-2.5Ti	Balance	25						2.5	0.1		
Fe-25Cr-0.2Y-1.6Mn	Balance	25	1.6						0.2		
Fe-25Cr-0.4La	Balance										0.4
Fe-25Cr-0.3Zr	Balance	25								0.3	
Fe26CrTiY	Balance	26	0.1	<0.02		<0.05	<0.05	0.3	0.4		
Fe26CrTiNbY	Balance	26	Composición no proporcionada, pero presumiblemente igual a Fe26CrTiY con Nb								
Fe26CrMoTiY	Balance	26	0.1	2	<0.05	<0.05	0.3	0.3			
E-Brite	Balance	26-27	≤0.1	1	0.03-0.2	≤0.05	≤0.05	≤0.01			
Al29-4C	Balance	27	0.3	4	0.3		?				
Fe-30Cr	Balance	30	<0.02		<0.1						

producir configuraciones de formación tipo red. Por ejemplo, se ha reportado una técnica en relación a la metalurgia de polvos, para producir de forma directa “láminas” de interconectores, sin embargo, el coste de la aleación es todavía muy alto¹⁴.

4.2. Aleaciones base Fe-Cr

Para obtener una capa continua de óxido de cromo, el sustrato de la aleación debe tener suficiente Cr. En la literatura, se ha resumido el estricto contenido de Cr¹³, el cual varía aproximadamente entre 20-25 % para asegurar la formación de una continua capa protectora de Cr₂O₃. Se debe tomar en cuenta que un bajo contenido de Cr (5-10 %) utilizado como interconector, reduce significativamente la resistencia a la oxidación^{15,16}. Los aceros de Cr bajo (<5 %), se componen prácticamente de óxido de Fe acompañado de precipitados tipo Cr₂O₃ y/o espinelas de FeCr₂O₄. Con el aumento en el contenido de Cr, las capas se hacen más ricas en espinelas y cromias, lo cual disminuye la velocidad de crecimiento. La composición nominal de las aleaciones base Fe-Cr se muestra en la tabla 1¹⁴.

Los aceros inoxidable se dividen en cuatro grupos principales: (i) aceros ferríticos, (ii) aceros austeníticos, (iii), aceros martensíticos y (iv) aceros de endurecimiento por precipitación¹³. De estos, los aceros inoxidable ferríticos, son los candidatos más prometedores para aplicarse como interconector en una SOFC, debido a su microestructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC), lo cual hace que el TEC adquiera mayor compatibilidad con los demás componentes de la celda SOFC. Además, los métodos de procesamiento de este tipo de aleación, son bastante simples^{17,18,19}. Sin embargo, pudiera ser imperceptible el efecto de las impurezas de Al y Si en el sustrato, en el desempeño del interconector, especialmente del silicio, lo que podría formar una capa continua entre el sustrato y la capa protectora. El laboratorio nacional del noroeste del pacífico (PNNL, Washington, USA), ha investigado sistemáticamente la aleación (Mn,Co)₃O₄ denominada SUS430 (~ 0.5 % en peso de Si), mostrando que la ASR aumenta notablemente en 4000 horas, debido a la formación de una capa continua de sílice. Por consiguiente, con base en la aleación SUS430, se ha estudiado la aleación SUS441 con adición de Nb y Ti. Los resultados muestran un valor de la ASR bastante bajo, debido a que el Nb junto con el Si, previenen la formación de una capa de SiO₂ en la interface entre el metal y la capa protectora²⁰.

Durante el funcionamiento de una celda SOFC, el interconector puede reducir el lado del ánodo y oxidar el lado del cátodo. Por lo tanto, en varios reportes se ha informado de pruebas simuladas en condiciones reales de operación con exposición a la mezcla del gas H₂O + H₂ en el ánodo y con una atmósfera dual aire/H₂ en el cátodo. Con la mezcla del gas H₂O + H₂, la morfología de la cromia, se modifica ligeramente y se mejora a adhesión de la capa protectora. En la atmósfera dual, la capa formada, contiene espinelas ricas en hierro ó nódulos de Fe₂O₃, que no estaban presentes en ambos lados de la aleación cuando fue expuesta en aire. Esto sugiere que la movilidad del hierro aumenta debido al hidrógeno en el lado del ánodo^{14,21}.

4.3. Aleaciones base Ni-Cr

En comparación con las aleaciones base Fe-Cr, las aleaciones Ni-Cr, siempre han demostrado mayor resistencia a la oxidación, así como conductividad eléctrica satisfactoria. Para obtener una capa continua de cromia, se requiere de 15 % de Cr para establecer una razonable resistencia a la corrosión en alta temperatura, la cual es menor comparada con la aleación Fe-Cr donde se requiere entre 18-19 % de Cr. Además, las aleaciones base Ni, son mecánicamente más fuertes. En la tabla 2, se muestran composiciones nominales de aleaciones base Ni¹⁴.

En presencia de hidrógeno, la mayoría de las aleaciones base Ni-Cr, muestran excelente resistencia a la oxidación, a través del crecimiento de una fina película de Cr₂O₃ y espinelas tipo (Mn, Cr, Ni)₃O₄²², por lo que puede utilizarse en el ánodo de una celda como revestimiento metálico^{23,24}. En un medio oxidante, las aleaciones que contienen Cr, por ejemplo, la Haynes 230 y la Hastelloy S; forman una película delgada, compuesta principalmente de Cr₂O₃ y espinelas tipo (Mn, Cr, Ni)₃O₄ al exponerse a temperaturas altas, por otro lado, las aleaciones que contienen bajo contenido de Cr, como la Haynes 242, desarrollan una película gruesa de doble capa de NiO por encima de un sustrato rico en cromia, lo cual es de gran interés debido a su resistencia a la oxidación para aplicaciones en interconectores²². Cabe resaltar que el NiO se utiliza como ánodo en las celdas SOFC, debido a su alta conductividad eléctrica, estabilidad y excelente actividad electrocatalítica en la reacción del H₂ al utilizarse en conjunto por ejemplo con perovskitas como LaMO₃ (M=Cr, Mn)^{25,26}. Estudios recientes han reportado alta actividad electroquímica

TABLA 2. COMPOSICIÓN NOMINAL DE ALEACIONES BASE NI PARA APLICACIÓN EN INTERCONECTORES DE CELDAS SOFC¹⁴

Aleación	Concentración (% en peso)										
	Ni	Cr	Fe	Co	Mn	Mo	Nb	Ti	Si	Al	La
Inconel 600	Balance	14-16	6-9		0.4-1			0.2-0.4	0.2-0.5	0.2	
ASL 528	Balance	16	7.1		0.3			0.3	0.2		
Haynes R-41 (Rene 14)	Balance	19	5	11	0.1	10		3.1	0.5	1.5	
Inconel 718	Balance	22	18	1	0.4	1.9					
Haynes 230	Balance	22-26	3	5	0.5-0.7	1-2			0.3		
Hastelloy X	Balance	24	19	1.5	1.0	5.3					
Inconel 625	Balance	25	5.4	1.0	0.6	5.7					
Nicrofer 6025HT	Balance	25	9.5		0.1	0.5			0.5	0.15	
Hastelloy G-30	Balance	30	1.5	5	1.5	5.5	1.5	1.8	1		0.04

en el ánodo $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ tipo perovskita dispersada sobre partículas de NiO^{27} .

De acuerdo a varias investigaciones, el problema más importante de las aleaciones base Ni-Cr, es la compatibilidad del TEC con los demás componentes de la celda. Para aprovechar las ventajas de las aleaciones base Ni, se requieren nuevos diseños en los interconectores. Los coeficientes de expansión térmica de aleaciones base Ni-Cr que contienen W, Mo, Al y Ti, se han calculado de acuerdo a la ecuación (1), la cual es una fórmula para obtener el TEC en aleaciones base Ni libre de Fe, desde temperatura ambiente hasta 700 °C:

$$\text{TEC} = 13.9 + 7.3 \times 10^{-2} [\text{Cr}] - 8.0 \times 10^{-2} [\text{W}] - 8.2 \times 10^{-2} [\text{Mo}] - 1.8 \times 10^{-2} [\text{Al}] - 1.6 \times 10^{-1} [\text{Ti}] \quad (1)$$

En la ecuación 1, se observa la concentración específica (% en peso) de cada elemento en la aleación. De acuerdo a esta ecuación, la mayoría de las aleaciones base Ni, tienen el TEC más alto, comparado con los demás componentes de la celda de combustible. Recientemente, investigadores del laboratorio Nacional de Tecnología y Energía (NETL, Pittsburgh, USA), han desarrollado una nueva serie de aleaciones base Ni-Cr que contienen W, Mo, Al, Ti, etc., con potencial aplicación en interconectores para celdas de combustible SOFC. Después de realizar pruebas en alta temperatura, así como a temperatura ambiente por más de mil horas, se encontró que la aleación J5, presenta buenas propiedades, comparables a la aleación comercial Haynes 230. La composición nominal de la aleación J5 es Cr-12.5 %, Ti-1.0 %, Al-0.1 %, Mo-22.5 %, Mn-0.5 %, Y-0.1 %, Ni-equilibrio²⁸.

4.4. Selección de materiales metálicos

Para definir la mejor aplicabilidad de una aleación en el interconector de una SOFC, es necesario evaluar esta aleación, considerando las propiedades relevantes que se relacionan directamente con los requerimientos del interconector. Estas propiedades incluyen: (i) el TEC, (ii) la oxidación y resistencia a la corrosión y (iii) el coste¹³. El coeficiente de expansión térmica, se calcula a partir de los datos obtenidos de dilatación vs temperatura, y se expresa en la ecuación (2) como sigue:

$$\alpha T = \frac{dl/l_0}{dT} = \frac{1}{l_0} \frac{dl}{dT} \quad (2)$$

donde T es la temperatura en °C, l_0 es la longitud a temperatura ambiente y l es la longitud a una temperatura dada. Es importante mencionar que el TEC, tiene una estrecha relación con la estructura^{13,29}. La estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC), presenta un valor del TEC más bajo que la estructura centrada en las caras (FCC)^{13,30}.

En la teoría de oxidación de Wagner, se asume que durante el crecimiento del óxido, el transporte de los iones de oxígeno y/o cationes metálicos a través de la película de óxido, se realiza por difusión en la red^{13,31}. De este modo, el crecimiento del óxido en la superficie sigue un comportamiento bien definido por la ley parabólica:

$$X^2 = Kt + X_0^2 \quad (3)$$

Donde X y X_0 son el espesor de la película en un tiempo t y $t = 0$ respectivamente; K es la constante de velocidad. Se ha comprobado experimentalmente, que la ley parabólica del crecimiento es válida esencialmente en todos los casos donde la película tiene un espesor suficientemente grueso y homogéneo³¹. En comparación con todos estos resultados, los aceros inoxidable ferríticos, son los candidatos más prometedores, debido a su bajo coste, compatibilidad adecuada del TEC con el cermet YSZ, y aceptable resistencia a la oxidación. En la tabla 3, se muestra una comparación de las principales propiedades en diversas aleaciones^{13,30}.

4.5. Problemas al utilizar materiales metálicos como interconectores

La aplicación del acero inoxidable ferrítico, todavía presenta algunos desafíos, incluso a temperaturas reducidas⁷, entre los cuales están: (1) velocidad de corrosión inaceptablemente alta; (2) presencia de fractura y deformación de la película de óxido formada, cuando se somete a ciclos térmicos; (3) volatilización elevada de especies crómicas (Cr) en forma de CrO_3 o $\text{Cr}(\text{OH})_2\text{O}_2$.

4.5.1. CRECIMIENTO EXCESIVO Y FRACTURA DE LA PELÍCULA DE ÓXIDO

La evaluación sobre el comportamiento en la oxidación, indica que la película de cromia sobre el acero inoxidable ferrítico, puede crecer en micrómetros o incluso en decenas de micrómetros, después de miles de horas de exposición considerando un ambiente de temperatura intermedia en una SOFC. Incluso sin considerar la fractura y el agrietamiento en la película, el cual es probable que pueda ocurrir, este crecimiento conduciría a un aumento de la ASR, así como en la reducción en el rendimiento de la celda, lo cual es inaceptable.

Cabe mencionar que, el uso de óptimos materiales de contacto, como una pasta (óxido) altamente conductivos, aplicados entre el interconector y el cátodo, puede reducir la resistencia inter-facial total³². Sin embargo, como el espesor de la película sigue creciendo, la fractura puede producirse debido al mayor estrés térmico entre los recubrimientos y el sustrato, o en un caso severo, pérdida de la capa del

TABLA 3. COMPARACIÓN DE LAS PROPIEDADES CLAVE DE DIVERSOS GRUPOS DE ALEACIÓN PARA APLICACIONES EN CELDAS SOFC

Aleación	Estructura de la matriz	TEC X 10 ⁻⁶ /K	Resistencia a la oxidación	Resistencia mecánica	Fabricación	Coste
CrBa	BCC	11.0-12.5 (RT-800 °C)	Aceptable	Alta	Difícil	Muy costoso
FSS	BCC	11.5-14.0 (RT-800 °C)	Aceptable	Baja	Bastante fácil	Económico
ASS	FCC	11.8-20.0 (RT-800 °C)	Aceptable	Bastante alta	Fácil	Económico
FeBSA	FCC	15.0-20.0 (RT-800 °C)	Aceptable	Alta	Fácil	Bastante costoso
NiBSA	FCC	14.0-19.0 (RT-800 °C)	Aceptable	Alta	Fácil	Costoso

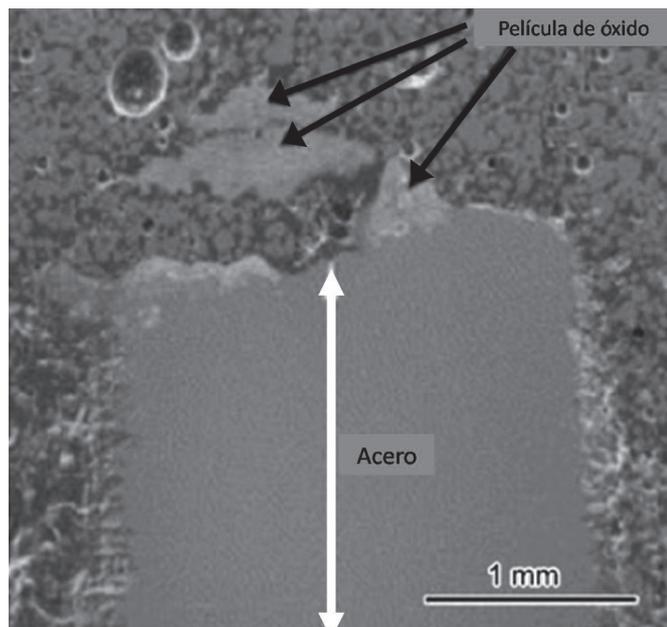


Figura 2. SEM, micrografía de la sección transversal del acero inoxidable UNS430 sin recubrimiento, después de 1900 horas de oxidación en aire a 800 °C³⁰.

interconector. La figura 2, muestra un ejemplo de la fractura de la película de un acero SUS 430 después de 1900 horas de exposición a la oxidación³³.

4.5.2. ENVENENAMIENTO POR CROMO

La vaporización del cromo en el interconector metálico, puede conducir a una severa degradación de las propiedades eléctricas de una SOFC. Esto se ha observado por diferentes grupos, en el lado del cátodo de una SOFC, al utilizar como interconectores aleaciones formadoras del óxido Cr₂O₃ junto con electrolitos sólidos de ZrO₂ dopado con Y₂O₃ (YSZ) y el cermet LSM como cátodo^{34,35,36}. Esto se atribuye a la vaporización de Cr₂O₃ de la superficie del interconector en forma de especies gaseosas de CrO₃ (g) o CrO₂(OH)₂ (g), en un estado de oxidación de 6+ respecto al cromo. En la figura 3, se muestran las presiones de equilibrio de gas para las especies CrOxHy en función de la presión parcial de

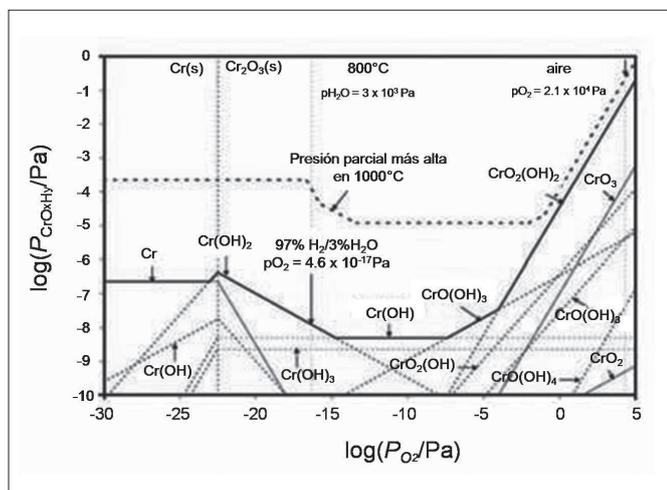


Figura 3. Presiones de vapor en equilibrio de especies gas cromo-oxígeno-hidrógeno a 800 °C con una presión de vapor de agua de 3 kPa, usando datos termodinámicos de Ebbinghaus¹⁴.

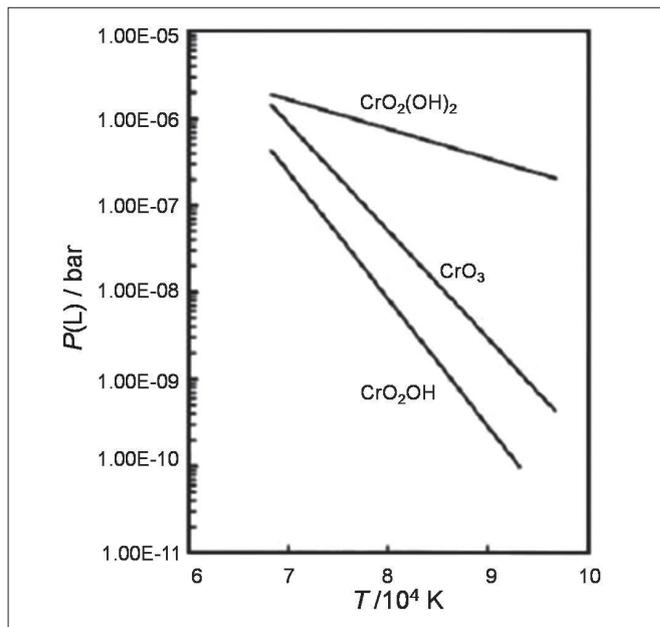
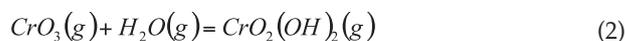


Figura 4. Presiones de vapor de diferentes especies volátiles de cromo en diferentes temperaturas¹⁴.

oxígeno a 800 °C. La presión de vapor es mayor a medida que aumenta la presión parcial de oxígeno. La figura 4, presenta la dependencia de la temperatura con la presión de vapor en diferentes especies volátiles de cromo. Es evidente, que el compuesto CrO₂(OH)₂ (g) muestra la mayor presión de vapor en el rango de operación de una SOFC entre 800-1000 °C⁴.



Las especies de vapor que contienen cromo formado a partir del material del interconector, pueden reducirse de forma química o electroquímica en los puntos triples {electrolito/cátodo/oxidante}. La deposición resultante puede bloquear la superficie activa del electrodo y afectar el rendimiento de la celda. En la medida que la presión de vapor sea más alta en el aire, es más probable que ocurra el envenenamiento en el cátodo. Esta degradación, puede originar la reducción en el voltaje o aumento (más negativo) en el sobrepotencial de la celda^{14,37}. En la figura 5, se ilustra el proceso de envenenamiento con Cr³⁸.

5. REVESTIMIENTOS PARA INTERCONECTORES

Con el objetivo principal de mitigar el excesivo crecimiento de la cromia y envenenamiento por cromo, recientemente, se han desarrollado varios revestimientos para los interconectores metálicos de celdas SOFC. Para seleccionar el material del recubrimiento, se deben considerar las siguientes características: (1) los coeficientes de difusión del Cr y O en el revestimiento, deben ser tan pequeños como sea posible, para evitar el transporte de cromo y oxígeno en su totalidad; (2) debe ser químicamente estable y compatible respecto al sustrato, electrodos, materiales de sellado y pastas de contacto; (3) en el rango de temperatura aplicado, debe ser termodinámicamente estable tanto en atmósferas reductoras y oxidativas; (4) debe tener baja resistencia óhmica para maximizar la eficiencia

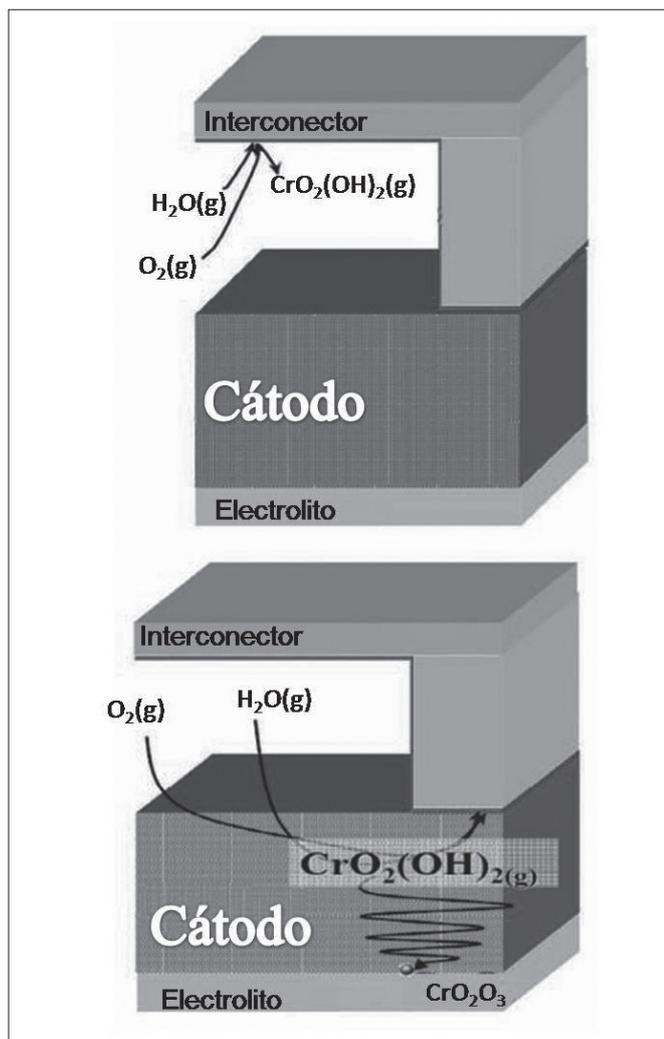


Figura 5. Diagrama esquemático de la formación de $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ y Cr_2O_3 en la interface cátodo-electrolito³⁵.

eléctrica; (5) los coeficientes de expansión térmica, deben ser compatibles con el sustrato de forma que, el revestimiento sea resistente a la fractura durante el ciclo térmico⁷.

5.1. Revestimientos de nitruro

Los revestimientos de nitruro (MxNy con $\text{M} = \text{Cr}, \text{Al}, \text{Sm}, \text{Co}, \text{Ti}$), se han utilizado ampliamente en herramientas debido a su mayor resistencia al desgaste. Por otro lado, este tipo de revestimiento puede ser una alternativa en aplicaciones de celdas SOFC, debido a su baja resistencia y estabilidad en alta temperatura³⁹.

La deposición en vacío, especialmente la deposición física de vapor (PVD), se ha utilizado ampliamente en la preparación de componentes y revestimientos protectores de nitruro densos para interconectores en celdas SOFCs, debido a la versatilidad de esta técnica, así como a la capacidad de controlar la composición y morfología⁴⁰. Algunos investigadores, han aplicado multi capas de revestimientos que consisten en secciones de CrN y una súper-red de CrAlN ⁴¹. Los resultados mostraron que utilizar bicapas muy delgadas (~ 1.1 nm) del revestimiento CrN/AlN , son más favorables para aplicarse como interconectores en celdas SOFC con bicapas de 4.5 nm de grueso. Más tarde, se utilizó el material Cr-Al-O-N ⁴². El uso

del óxinitruro en los revestimientos, reduce la migración de Fe y Cr del sustrato. Ambos resultados, sugieren que la PVD es un método eficaz en la fabricación de revestimientos de alta calidad para interconectores metálicos.

Recientemente se han investigado otros revestimientos como los compuestos SmCoN y TiAlN (30 % y 50 % de Al)^{43,44}. Ambos, demuestran ser estables a 700 °C, lo cual es útil para inhibir la migración de Cr y Fe a partir del sustrato. Además, se ha obtenido un valor bastante bajo de la ASR en un tiempo de prueba corto.

5.2. Revestimientos tipo perovskita

La perovskita posee una estructura que se puede representar por la fórmula general ABO_3 donde A es un lantánido y B es un metal de transición como Co, Mn, Fe, Cr, Cu o V. Los metales alcalinotérreos, tales como Sr, Ca o Ba, pueden sustituirse en el sitio A y un metal de transición para el sitio B⁴⁵. La celda unitaria de la perovskita se muestra en la figura 6⁴⁶. Por ejemplo, la sustitución del ión La^{3+} por Sr^{2+} puede incrementar considerablemente la conductividad electrónica en los cermetes LaCrO_3 , LaMnO_3 y $\text{La}(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_3$.

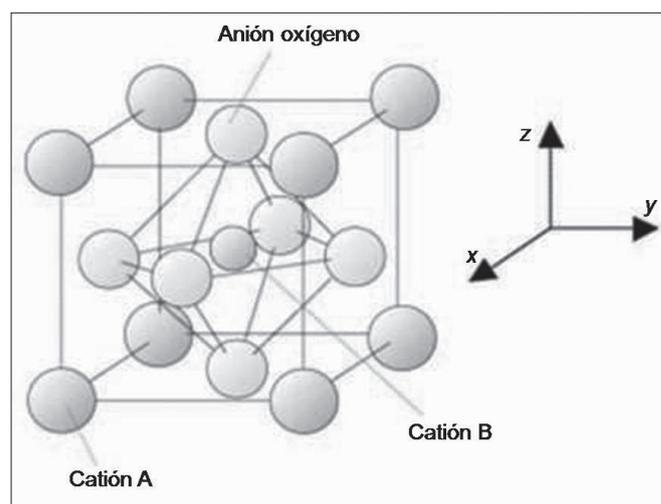


Figura 6. Celda unitaria de la estructura perovskita.

El material LaCrO_3 es un tradicional interconector, el cual se ha aplicado por la técnica de sputtering⁴⁷. A partir de la fase amorfa se encontró la fase final en dos pasos. Primeramente, con difracción de rayos X, se analizó desde la fase amorfa hasta una importante fase intermedia monoclinica tipo LaCrO_4 . También, se formó una pequeña cantidad de La_2CrO_6 . El segundo paso consistió en la transformación de LaCrO_6 en la fase perovskita LaCrO_3 . Durante esta transición se observó porosidad nanométrica solamente. Estas distintas nanoestructuras tienen excelente potencial para utilizarse como revestimientos de interconectores en celdas SOFC. Otra opción es recubrir estas aleaciones con una capa de óxido, que posteriormente reaccionaría con la cromia, formándose una cromita (o cromato), por ejemplo, recientemente, a través de una plantilla térmica de crecimiento tipo Cr_2O_3 y esparcimiento de capas de La_2O_3 , se ha demostrado la formación del revestimiento LaCrO_3 sobre la aleación SS-44⁴⁸. Los resultados revelaron que las muestras con revestimiento, presentan resistencia eléctrica más baja comparada con las muestras no recubiertas, después de una similar exposición térmica en

un tiempo de 100 horas y a una temperatura de 850 °C. Sin embargo, este método tiene como desventaja poder controlar la composición en los productos de reacción. Por lo tanto, es preferible aplicar el revestimiento en base perovskitas directamente sobre la superficie del interconector metálico.

Por otro lado, el cermet LSM, se ha utilizado ampliamente como material catódico en una SOFC. Este material, también se ha investigado como posible revestimiento para interconector, debido a su alta conductividad eléctrica, compatibilidad térmica y estabilidad en ambientes oxidantes. La presencia del revestimiento tipo LSM, puede ser crucial para mantener un nivel bajo de resistencia de contacto en temperaturas altas, durante periodos de tiempo prolongado. Este revestimiento se ha investigado sobre el sustrato SUS 430⁴⁹. Los resultados muestran estabilidad del revestimiento tipo LSM, además de una baja resistencia específica de área (ASR), después de la sinterización a 1200 °C por 2 h en N₂, seguido de un tratamiento térmico a 1000 °C por 3 h en aire, y se mantuvo en un valor constante por 2600 h. Adicionalmente, se exploraron las interacciones entre los recubrimientos LSM y el sustrato RA 446⁵⁰. En las primeras 500 h, el LSM puede reaccionar con el Cr difundido del sustrato para formar LaCrO₃, (Cr,Mn)O₃ y Cr₂O₃. Las dos últimas fases presentan velocidad de evaporación muy baja.

Es importante señalar que, las reacciones y los complicados procesos de sinterización se originan del revestimiento que no es completamente denso y de la inherente porosidad de la perovskita, lo cual puede facilitar una ruta para la migración de Cr. Es necesario, depositar un revestimiento totalmente denso, para inhibir la difusión de Cr y aumentar la conductividad. Recientemente, se han depositado los revestimientos de LSM y LSCF a través de la técnica de deposición por aerosol, la cual se basa en la adherencia de impacto de finas partículas; pudiéndose obtener, casi el 95 % de un revestimiento más denso. Después de 100 h de oxidación a 800 °C, la resistencia específica por área de aleaciones con revestimientos de LSM y LSCF (LaCoO₃ dopado con Sr y Fe) fue de 20.6 y 11.7 mΩ.cm², respectivamente. Y lo más importante, no se encontró Cr en los revestimientos, al realizar un análisis de exploración con EDX⁵¹.

5.3. Espinelas

En general, la estructura de la espinela (AB₂O₄), consiste en un empaquetamiento cúbico de oxígenos dispuestos en capas paralelas al plano {111}, donde 1/8 de las de las posiciones tetraédricas A y la mitad de las posiciones octaédricas B, están ocupadas por cationes (ver figura 7). Los tetraedros y octaedros aparecen de forma alternada. La posición tetraédrica A es más pequeña y puede estar ocupada por los cationes Mg²⁺, Mn²⁺, Fe²⁺ o Zn²⁺, mientras que la posición octaédrica B es más grande y puede estar ocupada por los cationes Al³⁺, Cr³⁺ o Fe³⁺.

Comparadas con las perovskitas, algunas espinelas han demostrado mejor rendimiento en la prevención de difusión interna de oxígeno, así como la difusión de Cr hacia el exterior. Sin embargo, la difusión de Cr, es todavía un problema para las espinelas que contienen Cr. Se ha reportado al compuesto MnCr₂O₄ como producto de la reacción entre el óxido de cromo y la difusión de Mn del sustrato tipo Crofer 22, pero la evaporación del Cr es imperceptible. Se ha reportado que

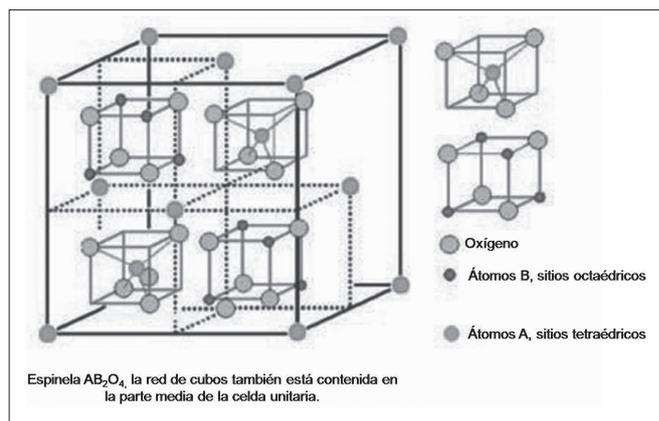


Figura 7. Celda unitaria de la estructura espinela.

son necesarios largos períodos para probar la eficacia de los revestimientos, por ejemplo el material CoCr₂O₄, no reduce el rendimiento de la celda en 1000 h de uso⁵².

De entre todas las espinelas libres de Cr, se considera que el material de revestimiento (Mn,Co)₃O₄, es el candidato más prometedor para utilizarse como interconector en una SOFC. En trabajos previos, se ha realizado un estudio sobre la aleación Plansee Ducrolloy (Cr-5 %Fe-1 %Y₂O₃), aplicando una capa de la espinela (Mn,Co)₃O₄, obteniéndose como resultado la significativa reducción de la migración de Cr, así como la reducción de la ASR en 10000 h tan baja como 0.024 mΩ.cm², utilizando como pasta de contacto LSM y LSC⁵³. Algunos investigadores han utilizado el revestimiento MnCo₂O₄ sobre acero ferrítico AISI 430, mediante compactación mecánica y calentamiento⁵⁴. Otros avances, han reportado un estudio sistemático de la espinela (Mn,Co)₃O₄ realizado en el PNNL, en relación a la conductividad, microestructura, TEC y ASR sobre un acero inoxidable ferrítico⁵⁵.

5.3.1. MICROESTRUCTURA

Como se explicó anteriormente, la estructura de la espinela consiste en una compacta red formada por oxígeno y cationes en las posiciones tetraédricas y octaédricas (ver figura 7)⁵⁶. Los parámetros de red tienen un tamaño entre 0.805 y 0.850nm. El tamaño de la celda unitaria depende del radio iónico y distribución de los cationes. Las espinelas que contienen cationes divalentes de manganeso, tienen mayor volumen, debido a su radio iónico más grande.

En estudios recientes, se ha reportado que entre las diversas composiciones de espinela Mn_{1+δ}Co_{2-δ}O₄, las estructuras Mn_{0.5}Co_{2.5}O₄ (δ = - 0.5) y MnCo₂O₄ (δ = 0), presentan una fase espinela cúbica, con el Mn situado en los sitios intersticiales octaédricos y el Co ubicado tanto en los sitios octaédricos como en los tetraédricos de la red cúbica FCC. Mientras que las espinelas Mn_{2.5}Co_{0.5}O₄ (δ = 1.5) y Mn₂CoO₄ (δ = 1.0), muestran estructura tetragonal. Cuando δ = 0.5, la espinela Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ resultó ser un material de fase dual, conteniendo tanto la fase cúbica como tetragonal^{55,57}.

Durante el calentamiento y enfriamiento, las espinelas Mn_{1+δ}Co_{2-δ}O₄ con un valor de δ entre 0.3-0.9, exhibieron una fase dual en su estructura a temperatura ambiente, mostrando una transformación de fase en la espinela cúbica ↔ tetragonal. En un análisis de XRD en alta temperatura, se encontró que la transformación de fase de la espinela Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ cúbica ↔ tetragonal, se produjo alrededor de los 400 °C^{55,57}.

5.3.2. CONDUCTIVIDAD

Generalmente, se considera que la conductividad en las espinelas, se realiza a través del salto de cargas entre los sitios octaédricos. De esta manera, la presencia de diferentes estados de valencia entre los cationes, es benéfico para la conducción⁵⁸. Actualmente existen varias espinelas ($Mn_{1+x}Co_{2-x}O_4$), que son buenos conductores eléctricos. Por ejemplo, las pruebas realizadas sobre la espinela $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$, indican una conductividad eléctrica de $\sim 60 \text{ S.cm}^{-1}$ a 800°C en aire, la cual es de 2-4 órdenes de magnitud mayor en comparación con las estructuras Cr_2O_3 y $MnCr_2O_4$, como se muestra en la figura 8. Cabe mencionar que la conductividad eléctrica de las espinelas $MnCo_2O_4$ y Mn_2CoO_4 (no mostrado en la figura), es más baja que en la espinela $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ a 800°C en aire⁵⁹.

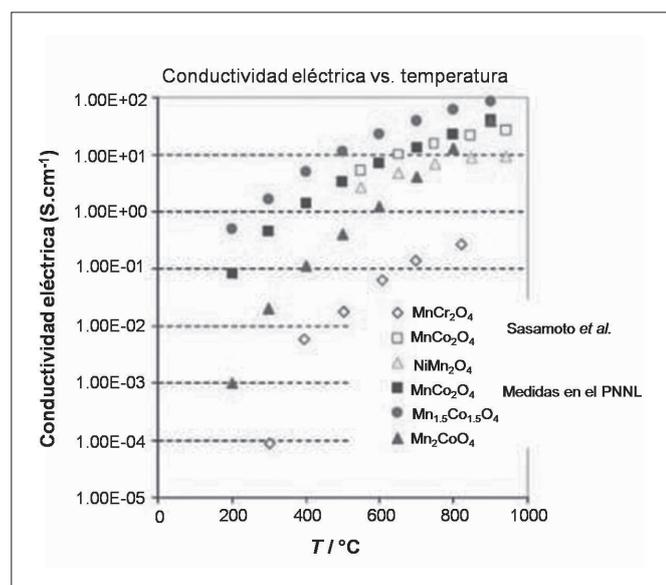


Figura 8. Conductividad eléctrica de diferentes espinelas en función de la temperatura.

5.3.3. COEFICIENTE DE EXPANSIÓN TÉRMICA (TEC)

Se considera que la transformación de fase, tiene un efecto insignificante sobre el comportamiento en la expansión térmica de una espinela. Como se muestra en la figura 9, la expansión térmica de la espinela $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ exhibió aceptable linealidad

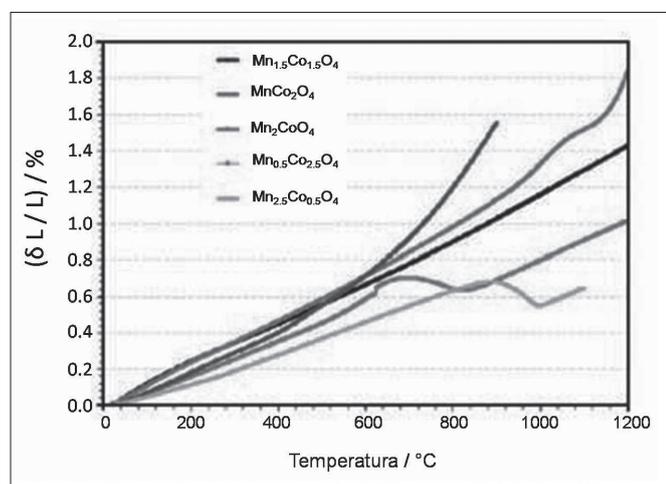


Figura 9. Comportamiento de la expansión térmica de la espinela $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$.

respecto a la temperatura ($11.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, $20\text{-}800^\circ\text{C}$). Además, ésta espinela, ha demostrado ser compatible con el TEC del acero inoxidable ferrítico como el Crofer 22 APU y el AISI 430, así como con estructuras catódicas de fase perovskita como $La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$ y $La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3.54}$ ^{57,59}. Por otra parte, el TEC de la espinela $MnCo_2O_4$ está muy cercano al material $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ por debajo de 1000°C .

5.3.4. CAPACIDAD DE RETENCIÓN DE CR

Recientemente, en un periodo de experimentación considerable, algunos investigadores han realizado evaluaciones con la espinela $(Mn,Co)_3O_4$ para utilizarse como revestimiento^{55,57}. Después de 6 meses y 125 pruebas de ciclos térmicos, se observó que los revestimientos, todavía se adhieren bien al sustrato, y sin producir fractura. Además, el análisis EDS realizado en la sección transversal, revela una fina película de Cr a través de la interface entre la capa protectora de la espinela y el sustrato, pero no en la capa de protección superficial de la espinela, como se muestra en la figura 10. En general, se puede considerar que la espinela $(Mn,Co)_3O_4$ son prometedores materiales de revestimiento, que poseen elevada conductividad y compatibilidad con el TEC del sustrato, lo cual reduce el crecimiento de películas no deseadas, y evita la difusión de cromo a partir de los sustratos metálicos.

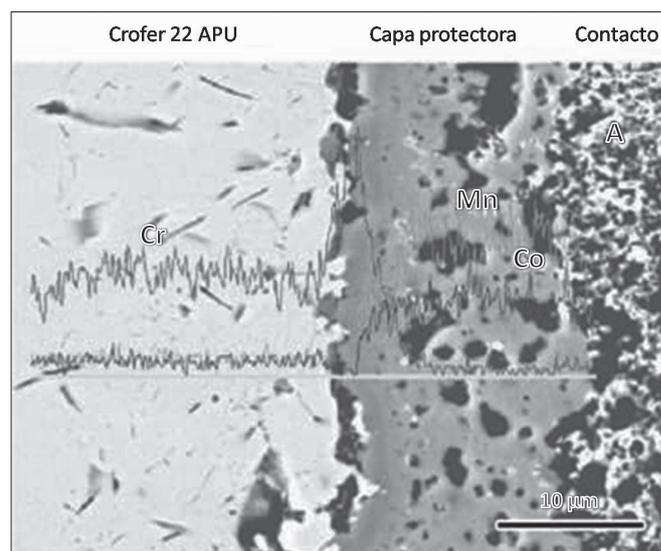


Figura 10. Análisis microestructural y composicional sobre la capa protectora $Mn_{1.5}Co_{1.5}O_4$ sometida a una medición de ASR para un periodo de 6 meses bajo ciclos térmicos⁵².

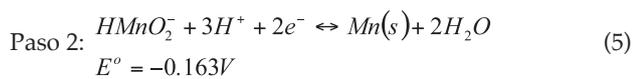
6. ELECTRODEPOSICIÓN DE ALEACIONES TIPO MN, CO CON POSTERIOR OXIDACIÓN

La espinela $(Mn,Co)_3O_4$ se puede aplicar a los materiales interconectores metálicos, por medio de revestimientos (pasta)⁵⁷, impresión de película⁵⁵ y PVD⁶⁰. La electrodeposición de aleaciones y/o metales individuales, seguidos por la oxidación controlada y/o reacción de la fase deseada, puede ser un método eficaz para la formación de revestimientos densos. Este método, también puede ser efectivo para aplicar revestimientos sobre interconectores con geometrías complejas o incluso la deposición en la parte interna de los poros en materiales tipo espuma.

6.1. Literatura del trabajo de Electrodeposición

La deposición de aleaciones es un método sencillo que solo se puede lograr, cuando el potencial de deposición de cada componente es aproximadamente el mismo^{61,62}. Sin embargo, los potenciales de reducción de la expresión Co^{2+}/Co es $-0.280V_{SCE}$, mientras que en la relación Mn^{2+}/Mn existe un valor de $-1.180 V_{SCE}$, el cual es más negativo. Esta significativa diferencia, hace prácticamente imposible poder realizar la electrodeposición convencional con Mn. Una alternativa, podría ser la reducción en la concentración del metal más noble (Co), pero no es muy práctico para la producción en masa. Por ejemplo, se requiere la estimación de las concentraciones, para establecer los potenciales a iguales niveles del Mn^{2+} y Co^{2+} , utilizando la ecuación de Nernst y suponiendo que las soluciones diluidas (de manera que la concentración se utilice en lugar de la actividad), muestren que la concentración de Co^{2+} se necesite en aproximadamente 30 órdenes de magnitud más diluida que la concentración de iones Mn^{2+} .

Este problema, se ha intentado superar con varios métodos. Por ejemplo, algunos investigadores⁶³ han utilizado el proceso de deposición en dos pasos, considerando la reacción $Mn^{2+} \rightarrow HMnO_2^- \rightarrow Mn$:



Por lo tanto, el potencial de deposición del compuesto $HMnO_2^-$ es de $-0.163 V$, el cual es mucho menor a $-1.180 V$ para las especies de Mn^{2+} . La constante de solubilidad de los productos (K_{sp}), en la reacción del paso 2, a $50^\circ C$ es de 6.59×10^{-19} . De este modo, en condiciones normales de la solución $MnSO_4$, la concentración de $HMnO_2^-$ es muy baja, y a pesar del reducido valor de E^o , el potencial para la deposición se mantiene alto debido a la baja concentración. La concentración de las especies $HMnO_2^-$ se puede ajustar a un pH determinado mediante el uso de la ecuación de equilibrio.

Recientemente, algunos autores han realizado estudios sobre la deposición anódica, de revestimientos nanocristalinos de Mn-Co-O^{64,65}. Considerando que el Mn posee mayor afinidad con el oxígeno, y que el sulfato de cobalto heptahidratado en solución, tiene una constante de disociación baja (K_d), se experimentaron con soluciones diluidas de Mn, para obtener revestimientos con diferentes valores de acuerdo a la relación Mn/Co. Eventualmente, fue posible obtener revestimientos considerando Mn = 18.7 %, Co = 19.0 % y O = 62.3 % en una solución Mn:Co = 29:1. Adicionalmente, varios investigadores han realizado la deposición de bicapas de Co y Mn con doble impregnación⁶⁶.

Anteriormente, también se realizó un análisis sobre la electrodeposición en aleaciones Mn/Co⁶⁷ como revestimiento protector catódico. Se ha intentado repetir el experimento, pero sin éxito, cabe mencionar que en la literatura se encuentra un sumario sobre el porcentaje de Mn respecto a la densidad de corriente⁶⁸. Por otra parte, algunos otros investigadores utilizan soluciones muy diluidas de soluciones salinas de metales más nobles, lo cual solo es práctico a nivel experimental en laboratorio.

6.2. Otras investigaciones sobre electrodeposición de aleaciones Mn/Co

Un método ampliamente utilizado en la deposición de metales o aleaciones es el denominado de corriente constante. En el caso de las aleaciones de Mn/Co, es necesario considerar las reacciones en la reducción protónica con el agua. Las reacciones que se presentan en la deposición catódica de Mn/Co son⁶⁹:



En la deposición, se agregó a la solución gluconato de sodio (gluconato) como agente quelante, $(NH_4)_2SO_4$ y ácido bórico (borato de hidrógeno) como solución buffer para el pH. Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada (DI). La deposición a través del pulsado, se considera más efectiva que la deposición por corriente directa (DC). Son tres parámetros que pueden variar de forma independiente: el pico de densidad de corriente, el tiempo de trabajo (t_{on}) y el tiempo fuera (t_{off}). Se considera el pico más alto en la densidad de corriente, para obtener el mayor sobrepotencial y más sitios de nucleación. El tiempo fuera en la deposición pulsada, permite aplicar gran cantidad de corriente/tensión durante el tiempo de trabajo, además, aumenta la transferencia de masa, y se observa mejoría en la morfología superficial resultante, así como eficiencia en la corriente. Actualmente, está disponible una revisión sobre la práctica de la deposición pulsada⁷⁰. Al variar el tiempo de encendido y apagado, se han depositado con éxito, aleaciones multicristalinas y revestimientos de multicapa^{71,72}. Existen dos parámetros importantes en la deposición pulsada: el promedio en la densidad de corriente i_a (Ec. 10) y el ciclo de trabajo γ (Ec.11)

$$i_a = (i_p \times t_{on}) / (t_{on} + t_{off}) \quad (6)$$

$$\gamma = t_{on} / (t_{on} + t_{off}) \quad (7)$$

El tiempo de encendido (*on time*) en la deposición pulsada fue de 1 ms y 10 ms, considerando un tiempo de apagado (*off-time*) de 1/10, 1/5 y 1/2 del correspondiente tiempo (*on time*)⁷³. Se obtuvieron estructuras en apariencia de escama y se observó la estructura porosa del revestimiento en los tiempos: 1 ms (*time on*), 0.1 ms (*time off*) y en 10 ms (*on time*), 0.1 ms (*time off*). De acuerdo a la morfología obtenida, con el aumento en el tiempo de apagado (*time off*), se obtuvo mayor compactación, que se caracteriza por granos cristalinos de forma regular con un aparente tamaño de grano de 1 a 3 micras. Los resultados con EDX, muestran picos más pronunciados en el sustrato en comparación con la estructura cristalina del revestimiento. La composición del revestimiento se muestra en la figura 11. Las estructuras (forma de escama), muestran un elevado contenido de Mn en comparación con los revestimientos cristalinos.

El revestimiento oxidado se expuso a $800^\circ C$ por 1200 h y se obtuvo el valor de la ASR. El perfil de la ASR se muestra en la figura 12. Durante las primeras 165 h, el valor de la ASR no

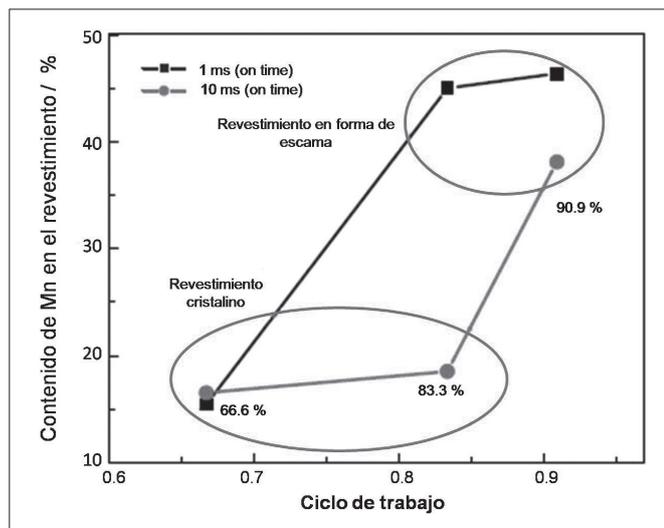


Figura 11. Cambios de composición de los revestimientos con diferentes ciclos de trabajo en 1 ms y 10 ms en la modalidad de tiempo encendido (*on time*).

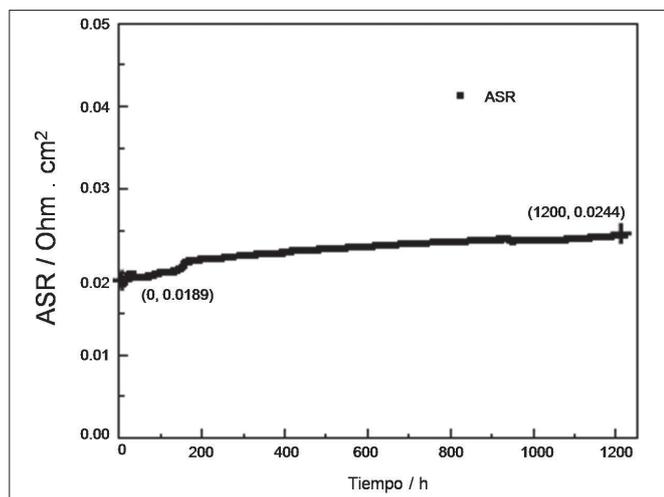


Figura 12. Resultados de la ASR para el revestimiento Mn-Co sobre el acero inoxidable T430⁷⁰.

es estable, debido probablemente a un problema de contacto entre la pasta de platino y la muestra. El resto del tiempo se mantuvo estable durante las siguientes 1000 h con solo un ligero aumento. De acuerdo al valor obtenido inicialmente y considerando un tiempo de 1200 h, se predijo un valor para la ASR de $0.0460 \Omega \cdot \text{cm}^2$ con un tiempo de 40000 h, suponiendo que se cumpla la ley parabólica, que es mucho menor que el valor registrado de $0.1 \Omega \cdot \text{cm}^2$ después de 40000 h en operación⁶.

En la figura 13 (a), se muestra la sección transversal del revestimiento, el cual se observa denso, compacto y con buena adhesión en el sustrato. También se observan algunos puntos de oxidación interna a lo largo de la interface. El análisis de EDX, demuestra claramente que los revestimientos están compuestos de una capa intermedia de Cr_2O_3 ($\sim 1.5 \mu\text{m}$) con un revestimiento de $(\text{Mn}, \text{Co})_3\text{O}_4$ ($\sim 1.5 \mu\text{m}$), tal como se muestra en la figura 13 (b). Se observa que los picos de Cr, siguen siendo bastante bajos cerca de la superficie, lo cual significa que se difunde muy poco o nada de Cr hacia la superficie del revestimiento. En general, los resultados muestran buenas posibilidades para utilizar la deposición con

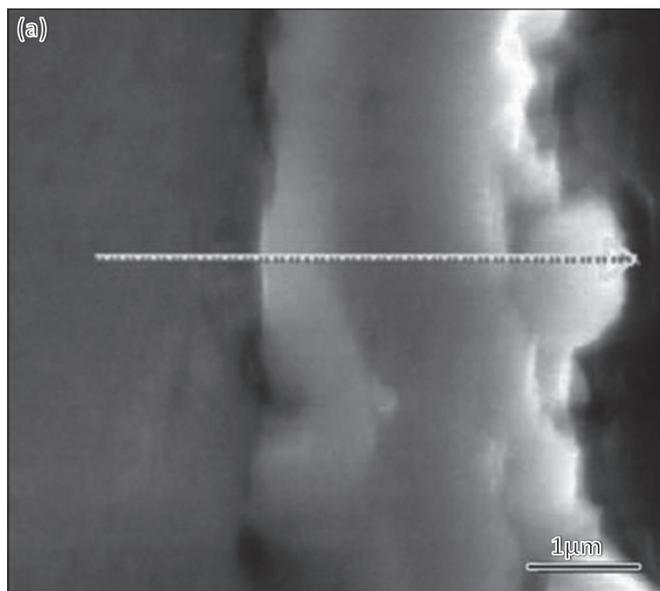


Figura 13 (a). SEM, morfología de la sección transversal del revestimiento Mn/Co después de la prueba de ASR por 1200 h⁷⁰.

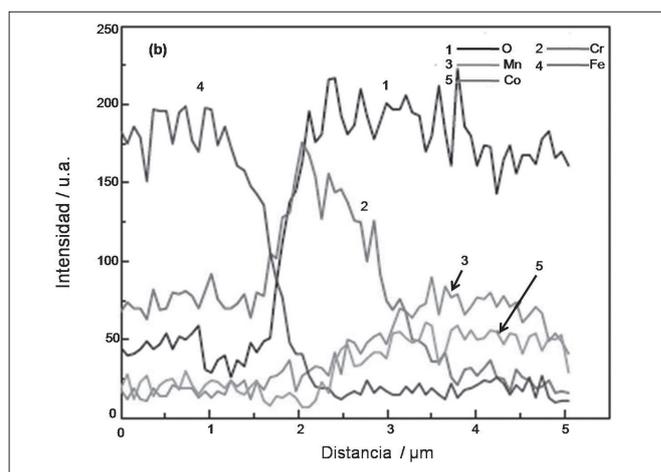


Figura 13 (b). Análisis EDX del revestimiento Mn/Co después de la prueba de ASR por 1200 h⁷⁰.

Mn/Co. En el proceso de oxidación posterior, las espinelas se han producido exitosamente^{64,67}.

La figura 14, muestra la variación del rendimiento de la celda respecto al tiempo⁷⁴ con una corriente constante de $375 \text{ mA} \cdot \text{cm}^2$. En el inicio de las pruebas de largo plazo, todas las celdas muestran similares densidades de potencia, pero son evidentes los diferentes comportamientos. La celda sin revestimiento en el interconector, se realizó por 323 h. Se observa una ligera mejoría en las primeras 3 h. Entonces, la potencia disminuye rápidamente en las siguientes 100 h, y después se mantiene constante por ~ 200 h. No se observó algún ciclo térmico durante la prueba de la celda. Comparado con el valor más alto de la densidad de potencia ($227 \text{ mW} \cdot \text{cm}^2$), la degradación total se considera de 33 % en las primeras 200 h.

La prueba de la celda con el revestimiento MnCo sobre el interconector, mostró una ligera degradación desde 50 hasta 735 h. El voltaje cayó repentinamente en 735 h. Se cree que esta repentina reducción de la tensión en la celda, es el resultado de algún problema en la direccionalidad del voltaje. Además, en un tiempo de 566 h y 650 h, se presentaron dos

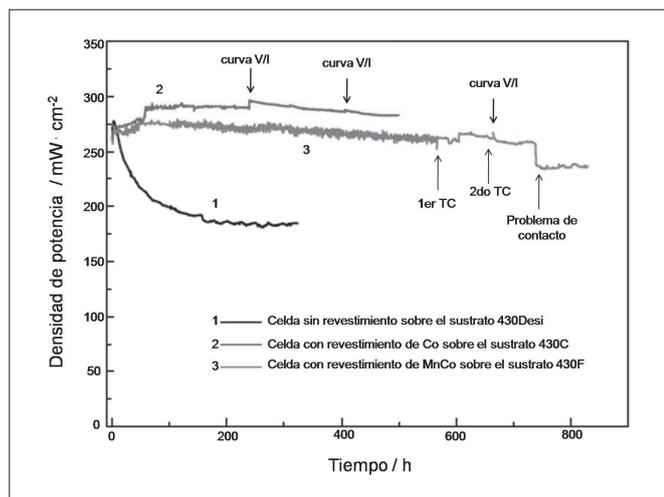


Figura 14. Rendimiento de la celda con interconectores como colectores de corriente catódicos.

ciclos térmicos no intencionales en la celda misma. Después de cada ciclo térmico, no se observó reducción en el rendimiento, lo que sugiere pensar que el revestimiento Mn/Co se adhirió correctamente al sustrato del acero. La densidad de potencia en 50 h fue de 275 mW.cm⁻² y de 258 mW.cm⁻² en 735 h. Se considera una tasa de degradación por cada 1000 h.

7. CONCLUSIÓN

A pesar de sus ventajas y gran potencial en el mercado, hoy en día existen dos principales obstáculos en la comercialización de las celdas SOFC: el coste de los materiales y el tiempo de vida^{75,76}. Actualmente, el coste de los materiales para celdas SOFC, es aún demasiado alto para su comercialización. En los últimos años, se han logrado grandes avances en el desarrollo de interconectores para las celdas SOFC y sus revestimientos. Por lo tanto, varios revestimientos han demostrado potencial para utilizarse en interconectores, debido a su elevada resistencia a la oxidación y su capacidad para la retención de cromo. De acuerdo a las estrategias propuestas, se puede considerar que los revestimientos con estructura espinela son los candidatos más prometedores para utilizarse en interconectores de celdas SOFC, tal es el caso de la espinela de fase dual Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ conteniendo tanto la fase cúbica como tetragonal, ha mostrado una conductividad eléctrica de ~ 60 S.cm⁻¹ a 800 °C en aire, siendo de 2-4 órdenes de magnitud mayor en comparación con las estructuras Cr₂O₃ y MnCr₂O₄. Además, ésta espinela, ha demostrado ser compatible con el TEC de varios tipos de aceros como el Crofer 22 APU y el AISI 430, así como con estructuras catódicas de fase perovskita como La_{0.8}Sr_{0.2}MnO₃ y La_{0.8}Sr_{0.2}FeO_{3.54}. Sin embargo, al igual que los demás componentes de la celda SOFC, los revestimientos son costosos y presentan baja estabilidad a largo plazo. En consecuencia, es necesario fomentar el desarrollo de mejores revestimientos en el futuro.

REFERENCIAS

1. M.C. Williams, J.P. Strakey and W.A. Surdoyal: J. Power Sources, 2005, 143, 191.

2. O. Yamamoto: Electrochim. Acta, 2000, 45, 2423.
 3. S. Kakac, A. Pramuanjaroenkij and X. Zhou: Int. J. Hydrogen Energ., 2007, 32, 761.
 4. F. Alcaide, P. Cabot and E. Brillas: J. Power Sources, 2006, 153, 47.
 5. http://people.bath.ac.uk/cf233/sofc.html
 6. W.Z. Zhu and S.C. Deevi: Mater. Sci. Eng. A, 2003, 348(1-2), 227.
 7. W.Z. Zhu and S.C. Deevi: Mater. Res. Bull., 2003, 38, 957.
 8. S. Fontana, R. Amendola, S. Chevalier, P. Piccardo, G. Caboche, M. Viviani, R. Molins and M. Sennour: J. Power Sources, 2007, 171, 652.
 9. N. Minh: J. Am. Ceram. Soc., 1993, 76(3), 563.
 10. W. Vielstich, A. Hubert, M. Gasteiger and A. Lamm: Handbook of Fuel Cells-Fundamentals, Technology and Applications; Fuel Cell Technology and Applications, chapter 74, Wiley, New York, 2003.
 11. F. Tietz: Ionics, 1999, 5, 129.
 12. J. Fergus: Solid State Ionics, 2004, 171, 1.
 13. Z. Yang, K. Weil, D. Paxton and J. Stevenson: J. Electrochem. Soc., 2003, 150, A1188.
 14. J. Fergus: Mater. Sci. Eng. A, 2005, 397, 271.
 15. S. Geng, J. Zhu, M. Brady, H. Anderson, X. Zhou and Z. Yang: J. Power Sources, 2007, 172, 775.
 16. S.J. Geng, J.H. Zhu and Z.G. Lu: Solid State Ionics, 2006, 177, 559.
 17. P. Piccardo, P. Gannon, S. Chevalier, M. Viviani, A. Barbucci, G. Caboche, R. Amendola and S. Fontana: Surf. Coat. Technol., 2007, 202, 1221.
 18. W. Qu, L. Jian, D. Ivey and J. Hill: J. Power Sources, 2006, 157, 335.
 19. I. Antepará, I. Villarreal, L.M. Rodríguez-Martínez, N. Lecanda, U. Castro and A. Laresgoiti: J. Power Sources, 2005, 151, 103.
 20. Z.G. Yang, G.G. Xia, G.D. Maupin, Z.M. Nie, X.S. Li, J. Templeton, J.W. Stevenson and P. Singh: Advanced Interconnect and Interconnect/Electrode Interfaces Development at PNNL, in 8th Annual SECA Workshop and Peer Review, San Antonio, TX, August 6-9, 2007.
 21. Z. Yang, M.S. Walker, P. Singh, J.W. Stevenson and T. Norby: J. Electrochem. Soc., 2004, 151, B669.
 22. Z. Yang, G. Xia and J. Stevenson: J. Power Sources, 2006, 160, 1104.
 23. L. Chen, Z. Yang, B. Jha, G. Xia and J. Stevenson: J. Power Sources, 2005, 152, 40.
 24. K.A. Nielsen, A.R. Dinesen, L. Korcakova, L. Mikkelsen, P.V. Hendriksen and F.W. Poulsen: Fuel Cells, 2006, 06, 100.
 25. S. Primdahl, M. Mogensen, Solid State Ionics 152-153 (2002) 597.
 26. W.F. Libby, Science 171 (1971) 499.
 27. Maximiliano Lo Faro, Daniela La Rosa, Isabella Nicotera, Vincenzo Antonucci, Antonio Salvatore Arico, Appl. Catal. B – Environ. 89 (2009) 49.
 28. P. Jablonski and D. Alman: Int. J. Hydrogen Energ., 2007, 32, 3705.
 29. B.C. Church, T.H. Sanders, R.F. Speyer and J.K. Cochran: Mater. Sci. Eng. A, 2007, 452-453, 334.
 30. Z. Yang, G. Maupin, S. Simner, P. Singh, J. Stevenson and G. Xia: 6th SECA Annual Workshop, Pacific Grove, CA April 18-21, 2005.
 31. K. Hauffe: Oxidation of Metals, Plenum Press, New York, 1965.
 32. P. Jian, L. Jian, H. Bing and G. Xie: J. Power Sources, 2006, 158, 354.
 33. X. Deng, P. Wei, M. Bateni and A. Petric: J. Power Sources, 2006, 160, 1225.
 34. H. Yokokawa, T. Horita, N. Sakai, K. Yamaji, M.E. Brito, Y.P. Xiong and H. Kishimoto: Solid State Ionics, 2006, 177, 3193.
 35. Y. Matsuzakiz and I. Yasuda: J. Electrochem. Soc., 2001, 148, A126.
 36. Y. Matsuzaki and I. Yasuda: Solid State Ionics, 2000, 132, 271.
 37. J. Fergus: Int. J. Hydrogen Energ., 2007, 32, 3664.
 38. D. Liu, J. Almer, T. Cruses and M. Krumpelt: ACerS 2007, Coco Beach, FL, USA.
 39. S. Dey and S. Deevi: Mater. Sci. Eng. A, 2003, 324, 58.
 40. L. Pederson, P. Singh and X. Zhou: Vacuum, 2006, 80, 1066.
 41. P. Gannon, C. Tripp and A. Knospe: Surf. Coat. Technol., 2004, 188-189, 55.
 42. A. Kayani, R. Smith and S. Teintze: Surf. Coat. Technol., 2006, 201, 1685.
 43. J.Wu, C. Li, C. Johnson and X. Liu: J. Power Sources, 2008, 175, 833.
 44. X. Liu, C. Johnson, C. Li, J. Xu and C. Cross: Int. J. Hydrogen Energ., 2008, 33, 189.
 45. F. Gaillard, J. Joly, A. Boréave, P. Vernoux and J. Deloume: Appl. Surf. Sci., 2007, 253, 5876.
 46. T. Ima, M. Sasaura, K. Nakamura and K. Fujiura: NTT Tech. Rev., 2007, 5, 1.
 47. N. Orlovskaya, A. Coratolo, C. Johnson and R. Gemmen: J. Am. Ceram. Soc., 2004, 87, 1981.
 48. J. Zhu, Y. Zhang, A. Basu, Z. Lu, M. Paranthaman, D. Lee and E. Payzant: Surf. Coat. Technol., 2004, 177-178, 65.
 49. J. Kim, R. Song and S. Hyun: Solid State Ionics, 2004, 174, 185.
 50. Y. Zhen, S. Jiang, S. Zhang and V. Tan: J. Eur. Ceram. Soc., 2006, 26, 3253.
 51. J. Choi, J. Lee, D. Park, B. Hahn, W. Yoon and H. Lin: J. Am. Ceram. Soc., 2007, 90, 1926.
 52. C. Johnson, J. Wu, X. Liu and R. Gemmen: ASME Fuel Cell Conference, New York, 2007.
 53. Y. Larring and T. Norby: J. Electrochem. Soc., 2000, 147, 3251.
 54. X.P. Hou, C. Jacobson, S. Visco and L.De Jonghe: Solid State Ionics, 2005, 176, 425.
 55. Z. Yang, G. Xia, S. Simner and J. Stevenson: J. Electrochem. Soc., 2005, 152, A1896.

56. <http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def-en/kap-2/basics/b2-1-6.html>.
57. Z. Yang, G. Xia, X. Li and J. Stevenson: *Int. J. Hydrogen Energ.*, 2007, 32, 3648.
58. A. Petric and H. Ling: *J. Am. Ceram. Soc.*, 2007, 90, 1515.
59. J. Stevenson, Y. Chou, O. Marina, S. Simner, K. Weil, Z. Yang and P. Singh: SECA Core Technology Program: Materials Development at PNNL, SECA Core Technology Program Review Meeting, Lakewood, CO, October 25, 2005.
60. V.I. Gorokhovskiy, P.E. Gannon, M.C. Deibert, R.J. Smith, A. Kayani, M. Kopczyk, D. VanVorous, Z.G. Yang, J.W. Stevenson, S. Visco, C. Jacobson, H. Kurokawa and S.W. Sofie: *J. Electrochem. Soc.*, 2006, 153, A1886.
61. A. Brenner: *Electrodeposition of Alloys*, Academic Press, Vol (II), 1963.
62. M. Paunovic and M. Schlesinger: *Fundamental of Electrochemical Deposition*, Wiley, 1998.
63. C. Johnson, R. Gemmen and C. Cross: *Alloy Films Deposited by Electroplating as Precursors for Protective Oxide Coatings on Solid Oxide Fuel Cells Metallic Interconnect Materials*, MS_T 06 Conference, Cincinnati.
64. W. Wei, W. Chen and D. Ivey: *Chem. Mater.*, 2007, 19, 2816.
65. W. Wei, W. Chen and D. Ivey: *J. Phys. Chem. C*, 2007, 111, 10398.
66. M. Batani, P. Wei, X. Deng and A. Petric: *Surf. Coat. Technol.*, 2007, 201, 4677.
67. S.S. Abd El Rahim, M.A.M. Ibrahim and M.M. Dankeria: *Trans. IMF*, 2002, 80, 105.
68. J. Gong and G. Zangari: *Mater. Sci. Eng. A*, 2003, 344, 268.
69. J. Wu, Y. Jiang, C. Johnson and X. Liu: *J. Power Sources*, 2008, 177, 376.
70. J. Puipe and F. Leaman: *Theory and Practice of Pulse Plating*, AESF Soc, Orlando, FL, 1986.
71. S.K. Ghosh, A.K. Grover, G.K. Dey and M.K. Totlani: *Surf. Coat. Technol.* 2006, 126, 48.
72. K. Leistner, S. Fahler, H. Schlorb and L. Schultz: *Electrochem. Commun.* 2006, 8, 916.
73. J. Wu, C. Johnson, Y. Jiang, R. Gemmen and X. Liu: *Electrichim. Acta*, 2008, 54, 793.
74. J. Wu, C. Johnson, R. Gemmen and X. Liu: *J. Power Sources*, 2009, 189, 1106.
75. S.P.S. Badwal: *Solid State Ionics*, 2001, 143, 39.
76. E. Ivers-Tiff'ee, A. Weber and D. Herbstritt: *J. Eur. Ceram. Soc.*, 2002, 21, 1805.

Recibido: 18/02/2013

Recibida versión corregida: 13/05/2013

Aceptado: 24/05/2013

