



UNIVERSITAT POLITÈCNICA
DE CATALUNYA
BARCELONATECH

*Nuevos interconectores pulvimetalúrgicos
para sistemas de óxido sólido de alta
temperatura:
desarrollo, optimización y prototipado
-versión encriptada-*

Mari Carmen Monterde Gascón

ADVERTIMENT La consulta d'aquesta tesi queda condicionada a l'acceptació de les següents condicions d'ús: La difusió d'aquesta tesi per mitjà del repositori institucional UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) i el repositori cooperatiu TDX (<http://www.tdx.cat/>) ha estat autoritzada pels titulars dels drets de propietat intel·lectual **únicament per a usos privats** emmarcats en activitats d'investigació i docència. No s'autoritza la seva reproducció amb finalitats de lucre ni la seva difusió i posada a disposició des d'un lloc aliè al servei UPCommons o TDX. No s'autoritza la presentació del seu contingut en una finestra o marc aliè a UPCommons (*framing*). Aquesta reserva de drets afecta tant al resum de presentació de la tesi com als seus continguts. En la utilització o cita de parts de la tesi és obligat indicar el nom de la persona autora.

ADVERTENCIA La consulta de esta tesis queda condicionada a la aceptación de las siguientes condiciones de uso: La difusión de esta tesis por medio del repositorio institucional UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) y el repositorio cooperativo TDR (<http://www.tdx.cat/?locale-attribute=es>) ha sido autorizada por los titulares de los derechos de propiedad intelectual **únicamente para usos privados enmarcados** en actividades de investigación y docencia. No se autoriza su reproducción con finalidades de lucro ni su difusión y puesta a disposición desde un sitio ajeno al servicio UPCommons No se autoriza la presentación de su contenido en una ventana o marco ajeno a UPCommons (*framing*). Esta reserva de derechos afecta tanto al resumen de presentación de la tesis como a sus contenidos. En la utilización o cita de partes de la tesis es obligado indicar el nombre de la persona autora.

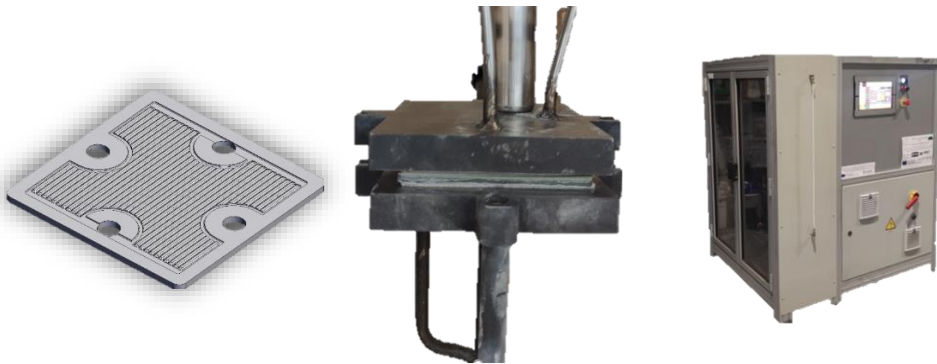
WARNING On having consulted this thesis you're accepting the following use conditions: Spreading this thesis by the institutional repository UPCommons (<http://upcommons.upc.edu/tesis>) and the cooperative repository TDX (<http://www.tdx.cat/?locale-attribute=en>) has been authorized by the titular of the intellectual property rights **only for private uses** placed in investigation and teaching activities. Reproduction with lucrative aims is not authorized neither its spreading nor availability from a site foreign to the UPCommons service. Introducing its content in a window or frame foreign to the UPCommons service is not authorized (*framing*). These rights affect to the presentation summary of the thesis as well as to its contents. In the using or citation of parts of the thesis it's obliged to indicate the name of the author.



Centre d'Integritat Estructural
i Fiabilitat dels Materials
UNIVERSITAT POLITÈCNICA DE CATALUNYA

Programa de Doctorado: Ciencia y Tecnología de Materiales
DOCTORADO INDUSTRIAL

Nuevos interconectores pulvimetalúrgicos para sistemas de óxido sólido de alta temperatura: desarrollo, optimización y prototipado



Doctoranda:

Mari Carmen Monterde Gascón

Directores:



Dr. Marc Torrell Faro



Dr. Emilio Jiménez-Piqué



Dr. José Antonio Calero Martínez

Noviembre 2022

A mis padres Joaquín y M^a Ángeles
A mi herman@s José Manuel y Jérica
A mis cuñad@s Esmeralda y Raúl
A mis sobrinos Adrián y Max
A Adrià

“¿Qué es lo que van a quemar en lugar de carbón? Agua, respondió Pencroft. El agua, descompuesta en sus elementos por la electricidad. Sí, amigos míos, creo que algún día se empleará el agua como combustible, que el hidrógeno y el oxígeno de los que está formada, usados por separado o de forma conjunta, proporcionarán una fuente inagotable de luz y calor.

El agua será el carbón del futuro.”

La isla misteriosa (1874)
Julio Verne

El Dr. Marc Torrell Faro investigador senior de l'Institut d'investigació en energia de Catalunya (IREC), el Dr. Emilio Jiménez-Piqué profesor de UPC-CIEFMA y el Dr. José Antonio Calero Martínez director de I+D de AMES PM Tech, certifican:

Que el manuscrito titulado **“Nuevos interconectores pulvimetalúrgicos para sistemas de óxido sólido de alta temperatura: desarrollo, optimización y prototipado”** presentado por M. Carmen Monterde Gascón para optar al grado de Doctorado industrial en el Programa de Ciencia y tecnología de los Materiales de la Universidad Politécnica de Catalunya ha estado realizado bajo su dirección y supervisión en IREC, UPC y AMES Barcelona.

Barcelona, a 17 de noviembre de 2022

PREFACIO

Esta tesis se ha realizado dentro del marco de la convocatoria del Plan de Doctorado Industrial promovido por la Generalitat de Catalunya y la Agencia de Gestión de Ayudas Universitarias y de Investigación (AGAUR) en colaboración con el grupo empresarial AMES y el Institut de Recerca i Energía de Catalunya (IREC) donde se han llevado a cabo la fabricación del interconector y la realización de todos los ensayos realizados y la Universitat Politècnica de Catalunya (UPC-EEBE).

El Plan de Doctorado Industrial conlleva el acercamiento entre diversas instituciones académicas como UPC o IREC y empresas con tejido industrial catalán como las que conforman el Grupo AMES. La finalidad de este Plan de Doctorado Industrial es facilitar la inserción laboral y ampliar la formación de proyectos de investigación.

En diciembre de 2017 se concedió la beca DI 0035 a la empresa Aleaciones de Metales Sinterizados S.A. actualmente denominada como AMES Barcelona Sintering S.A. en colaboración con el Centro de Integridad Estructural, Fiabilidad y Micromecánica de los Materiales (CIEFMA) de la Universitat Politècnica de Catalunya. El proyecto que se ha llevado a cabo se ha denominado *“Nuevos interconectores pulvimetalúrgicos para sistemas de óxido sólido de alta temperatura: desarrollo, optimización y prototipado”*.

ÍNDICE GENERAL

Índice de figuras	VII
Índice de tablas	XVII
Listado de acrónimos	XIX
Agradecimientos	XXI
Resumen	XXV
<i>Abstract</i>	XXVII

1. Introducción.....	1
1.1 Escenario energético	3
1.2 Energía renovable y sistemas almacenamiento	5
1.3 Hidrógeno como vector energético	6
1.4 Electrolisis: generación de hidrógeno verde	8
1.5 Electrolizadores SOEC.....	11
1.5.1 Ventajas de los electrolizadores SOEC	12
1.6 El stack como núcleo de la tecnología.....	16
1.6.1 La celda electroquímica.....	16
1.6.1.1 Electroodos	18
1.6.1.2 Electrolito.....	20
1.6.1.3 El sello	21
1.7 Los interconectores en la tecnología SOC.....	22
1.7.1 Materiales para fabricar el interconector	23
1.7.2 Tecnologías de fabricación de interconectores.....	27
1.7.3 Estado del arte interconector fabricados por pulvimetalurgia convencional	29
1.7.4 La pulvimetalurgia convencional.....	31
1.7.4.1 Propiedades del material en polvo	33
1.7.4.2 Compactación del material en polvo	33
1.7.4.3 Sinterización del compacto.....	34
1.7.5 Operación y durabilidad del interconector	37
1.7.6 Rendimiento del interconector	39
1.7.7 Oxidación del interconector	40
1.8 Recubrimientos y tecnologías de depósito	42
1.8.1 <i>Roll-coating</i>	44
1.8.2 Impresión por goteo de tinta (DOD)	45
1.8.3 Deposición electroforética	47

2. Motivación y objetivos	51
2.1 Motivación	53
2.2 Objetivos	57
3. Método experimental	59
3.1 Introducción.....	61
3.2 Materiales del interconector	61
3.2.1 Polvos metálicos	61
3.2.2 Polvo del recubrimiento	63
3.3 Fabricación de los componentes	63
3.3.1 Proceso de pulvimetalurgia convencional.....	63
3.3.1.1 Fase de mezclado.....	63
3.3.1.2 Fase de prensado	64
3.3.1.3 Fase de sinterizado	65
3.3.2 Técnicas de deposición del recubrimiento	67
3.3.2.1 <i>Roll coating</i>	68
3.3.2.2 Deposición electroforética (EPD).....	69
3.3.2.3 Impresión por chorro de tinta (DOD).....	70
3.4 Técnicas de caracterización y medida	73
3.4.1 Caracterización de polvos	73
3.4.1.1 Densidad aparente.....	73
3.4.1.2 Fluencia	73
3.4.1.3 Distribución de tamaño de partícula en seco	74
3.4.2 Caracterización de tintas	74
3.4.2.1 Viscosidad	74
3.4.2.2 Tensión superficial y ángulo de gota	75
3.4.2.3 Distribución de tamaño de partículas en húmedo	75
3.4.3 Densidad de piezas consolidadas.....	76
3.4.3.1 Densidad en geometrías simples	76
3.4.3.2 Densidad en geometrías complejas: método de Arquímedes.....	77
3.4.3.3 Densidad teórica (DT)	77
3.4.4 Análisis térmico.....	78
3.4.5 Caracterización microestructural.....	78
3.4.5.1 Preparación de probetas metalográficas.....	78
3.4.5.2 Microscopio óptico	79
3.4.5.3 Microscopio electrónico de barrido.....	79
3.4.5.4 Microscopio Dual Beam	80
3.4.5.5 Difracción de Rayos X.....	81
3.4.6 Coeficiente de dilatación lineal. Dilatometría	81
3.4.7 Máquina de medición por tres coordenadas.....	82
3.4.8 Perfilómetro Mitutoyo CV-320059	82
3.5. Propiedades mecánicas	83

3.6	Ensayo de corrosión del material	84
3.7	Medidas electroquímicas.....	86
3.7.1	Resistencia específica por área (ASR o <i>area specific resistance</i>)	86
3.7.2	Curva de polarización (I-V), degradación y durabilidad.....	87
4.	Procesado del material	89
4.1	Introducción.....	91
4.2	Caracterización del análisis morfológico	92
4.3	Caracterización del análisis granulométrico en seco.....	93
4.4	Determinación de la fluencia y densidad aparente	95
4.5	Estudio de la fase de prensado	96
4.6	Estudio de la fase de sinterizado	98
4.6.1	Estudio del análisis dilatométrico	102
4.6.2	Estudio termogravimétrico del contenido y temperatura de eliminación del lubricante/ligante	103
4.6.3	Estudio del coeficiente de sinterización y grado de planicidad.....	104
4.7	Estudio de oxidación del material.....	105
4.8	Evaluación de las propiedades mecánicas.....	112
4.9	Conclusiones parciales.....	115
5.	Fabricación del interconector por pulvimetalurgia convencional.....	117
5.1	Introducción.....	119
5.2	Estudio y evaluación del diseño del interconector	119
5.3	Validación de la fabricación por PM convencional del interconector	125
5.3.1	Estudio de la fase de prensado	125
5.3.2	Estudio de la fase de sinterizado	128
5.4	Estudio de los recubrimientos barrera de óxido de manganeso cobalto	134
5.4.1	Caracterización de las tintas desarrolladas.....	134
5.4.1.1	Desarrollo de las tintas basadas en polvo comercial de óxido de manganeso cobalto	134
5.4.1.2	Desarrollo de la tinta basada en óxido de manganeso cobalto sintetizado	135
5.4.2	Estudio del recubrimiento por <i>roll coating</i>	137
5.4.3	Estudio del recubrimiento barrera obtenido mediante la técnica de deposición electroforética (EPD).....	143
5.4.4	Estudio del recubrimiento por impresión de chorro tinta a demanda (DOD).....	147
5.5	Caracterización electroquímica del óxido manganeso cobalto	152
5.6	Conclusiones parciales.....	153
6.	Desarrollo de un eficiente equipo electrolizador	155
6.1	Introducción.....	157
6.2	Desarrollo y evolución del diseño del equipo electrolizador.....	157

6.3	Diseño y optimización del balance de planta del electrolizador	162
6.4	Construcción, estudio y validación del equipo electrolizador	164
6.4.1	Estudios de la zona de calentamiento y optimización de la ubicación.....	164
6.4.1.2	Estudio del sistema de apriete de <i>stack</i>	166
6.4.2	Estudios sobre la zona de alimentación de gases.....	167
6.4.2.1	Estudios y optimización en la línea de alimentación de aire	168
6.4.2.2	Estudio y optimización de la línea de regulación del nitrógeno	169
6.4.2.3	Estudio de la línea de alimentación de vapor de agua y el depósito de almacenamiento.....	170
6.4.2.4	Estudio sobre la línea de regulación del hidrógeno.....	171
6.5	Estudio sobre el sistema de control y plan de actuación en caso de emergencias	172
6.6	Validación del prototipo	175
6.7	Conclusiones parciales	177
7.	Validación electroquímica del interconector desarrollado	179
7.1	Introducción.....	181
7.2	Estudio y optimización del ensayo de medida de ASR del interconector.....	181
7.2.1	Medida de ASR del interconector oxidado	184
7.2.2	Medida ASR del interconector sinterizado.....	186
7.3	Medidas de ASR bajo corriente continua	188
7.4	Estudio, desarrollo y optimización de los componentes de la unidad de repetición (SRU) y el protocolo de apilamiento establecido.....	190
7.4.1	Validación del interconector en una SRU ensamblada internamente y trabajando en modo SOFC	195
7.4.1.1	Análisis microestructural <i>post-mortem</i> – modo SOFC.....	199
7.4.2	Validación del interconector en una SRU ensamblada internamente y trabajando en modo SOEC	201
7.4.2.1	Análisis microestructural <i>post-mortem</i> - SOEC	203
7.5	Conclusiones parciales.....	206
8.	Conclusiones generales.....	207
9.	Diseminación de resultados	213
9.1	Contribución a los congresos.....	215
9.2	Artículos publicados o en proceso	216
9.3	Proyectos de investigación	217
10.	Acciones futuras	221
	Referencias bibliográficas	227
	ANEXO 1: Proyecto CoSIN	247
	ANEXO 2: Protocolos de trabajo en modo SOEC.....	251

ÍNDICE DE FIGURAS

Fig. 1 Gráfico de la evolución 1850-2150 del consumo de combustibles frente al calentamiento global [4]	4
Fig. 2 Esquema avance hacia la descarbonización del 2050	4
Fig. 3 Esquema de las acciones planteadas para el 2030 en España	4
Fig. 4 Esquema adaptado [10] de la distribución horaria de los períodos de consumo principal de energía eléctrica (marrón), generación fotovoltaica (roja) y energía excedente (azul) a lo largo de un día	5
Fig. 5 Esquemas de la capacidad de almacenamiento de energía de diferentes tecnologías [4].....	6
Fig. 6 Cadena de valor actual del hidrógeno presentado en hoja de ruta del hidrógeno en España [16].....	7
Fig. 7 Esquema de una posible solución de integración de la generación de hidrógeno verde mediante electrólisis.....	8
Fig. 8 Influencia de la temperatura sobre los parámetros termodinámicos de la electrólisis del H ₂ O a 1 bar [22].....	9
Fig. 9 Esquema del mecanismo de funcionamiento de las SOEC convencionales con un electrolito conductor de iones de oxígeno [36].....	11
Fig. 10 Esquema descripción de la curva I-V de una celda electroquímica donde se ilustra el efecto de las diferentes pérdidas en modo electrolizador y modo pila de combustible.....	12
Fig. 11 Rangos de rendimiento típicos de las tecnologías de electrólisis de a) división de H ₂ O y b) la división de CO ₂ [34]	15
Fig. 12 Esquema de un sistema planar de SOC: a) Unidad de repetición (SRU), b) stack o apilamiento de SRUs	16
Fig. 13 Esquema sobre imagen SEM de las capas que conforman una celda y las reacciones electroquímicas.....	18
Fig. 14 Reacción de oxidación en la superficie del electrodo de combustible de Ni-YSZ [63]	18
Fig. 15 Reacción de reducción en la superficie del electrodo de oxígeno de LSM-YSZ [63]	18
Fig. 16 Datos de conductividad iónica de los principales materiales de electrolitos para aplicaciones de SOC [73].....	20
Fig. 17 Esquema de las diferentes tipologías posibles de canales en interconector plano [87]	22
Fig. 18 Esquema general de un horno continuo de cinta.....	35
Fig. 19 Esquema adaptado [159] : a) Esquema del envenenamiento por especies de cromo volátiles en intercara interconector/electrodo de oxígeno/capa intermedia/electrolito, b) esquema de los componentes del sistema SOFC.....	38

Fig. 20 Imagen del mezclador en V.....	63
Fig. 21 Imagen prensa hidráulica uniaxial: a) 60Tm, b) 600Tm.....	64
Fig. 22 Imágenes de a) Horno industrial de viga galopante de AMES, b) Detalle de los interconectores fabricados a la entrada del horno	66
Fig. 23 Imágenes: a) Horno industrial de cinta, b) Detalle de unos interconectores recubiertos a la entrada del horno para su sinterización	66
Fig. 24 Rampa típica de sinterización de acero en horno de cinta y esquema del horno	67
Fig. 25 Esquema de las composiciones químicas de los recubrimientos estudiados y sus técnicas de	67
Fig. 26 Muestras de Fe ₂₂ Cr: a) 15*15*2.3 mm sinterizadas b) durante el proceso de recubrimiento sobre placa calefactora, c) muestras recubiertas tratadas térmicamente preparadas para observar al SEM	68
Fig. 27 a) Componentes de la instalación de EPD del Politécnico di Torino, b) Esquema adaptado [222] del proceso de EPD con dos electrodos	69
Fig. 28 Etapas del proceso de deposición por EPD: a) Detalle de los electrodos y el interconector, b) Detalle del interconector recubierto entre los electrodos, c) Fase de secado, d) Interconector recubierto por EPD y secado	70
Fig. 29 Imagen al SEM de los orificios del cartucho de tinta comercial: a) Imagen de las 12 boquillas de inyección, b) Detalle de diámetro de la boquilla de inyección	70
Fig. 30 Proceso de inyección de tinta en la instalación de DOD sobre las muestras de interconectores.....	71
Fig. 31 Esquema del proceso de síntesis del MnCo ₂ O ₄ según el método de Pechini	71
Fig. 32 Imagen del equipo de medida de fluencia y densidad aparente: a) embudo Hall, b) esquema del equipo, c) esquema con dimensiones del cono	73
Fig. 33 Imagen del equipo de medición de difracción láser Malvern Mastersizer 3000 Aero.....	74
Fig. 34 Imagen del reómetro DV3T de Brookfield Engineering Labs.....	74
Fig. 35 a) Imagen del equipo de medición de tensión superficial ubicado en las instalaciones de IREC, b) Imagen del sistema óptico de análisis de ángulo de contacto y contorno OCA 20	75
Fig. 36 Imagen del determinador de tamaño de partículas Mastersizer 3000 en húmedo ubicado en las instalaciones de UPC-EEBE	76
Fig. 37 Imágenes de micrómetro Palmer disponibles en AMES.....	76
Fig. 38 Esquema de la balanza con el sistema de cesta y plato	77
Fig. 39 Imagen del STA 409 PC Luxx análisis térmico simultáneo de Netzsch	78
Fig. 40 Imágenes de equipos: a) Cortadora de precisión Buehler, b) Pulidora manual y automática de Buehler	79
Fig. 41 Microscopio óptico invertido Olympus GX51.....	79
Fig. 42 Imagen del SEM con EDX: a) EVO MA 25 con sistema Zeiss, b) Phenom XL compacto	80

Fig. 43 Microscopio de haz de iones focalizado (FIB).....	80
Fig. 44 Difractómetro de rayos X D8 Avance Bruker.....	81
Fig. 45 Imagen del dilatómetro horizontal Misura HT1600 disponible en las instalaciones de AMES	81
Fig. 46 Imagen de máquina de tres coordenadas y detalle del palpador de medida	82
Fig. 47 Perfilómetro Mitutoyo CV-3200	82
Fig. 48 a) Tensómetro Shimadzu Autograph AG-X 100kN b) Proceso de fresado de microprobeta de tracción a partir probeta rectangular y esquema	83
Fig. 49 Fases de preparación de las muestras y ensayo corrosión a temperatura en aire	84
Fig. 50 Imagen de los hornos tubulares: a) CSTF 15/75/510, b) CTF 15/75/610	84
Fig. 51 Esquema de ensayos y caracterización realizado en estudio de oxidación del material.....	85
Fig. 52 Esquema del ensayo realizado en este estudio para la medida unitaria de ASR sobre el interconector fabricado. La medida se realiza mediante malla de Pt, hilos de Pt y de Ni/Cr y bajo atmósfera real de sistema SOC (aire/ N ₂ /H ₂)	86
Fig. 53 Esquema del ensayo realizado en este estudio para la medida múltiple de ASR en aire estático bajo densidad de corriente continua de 0.5A/cm ²	87
Fig. 54 Diagrama de fases Fe-Cr	91
Fig. 55 Imagen SEM del polvo base a 100 y 2000 aumentos del Crofer < 45µm, Fe22Cr, Fe35Cr, MIM30, 434 LHC y 434 L.....	93
Fig. 56 Distribución de tamaños de partículas de Fe22Cr, Fe35Cr, 434 HLC, 434 L y MIM30.....	94
Fig. 57 Gráfica del % DT calculada en función de presión de compactación	97
Fig. 58 Gráfica del % DT en función de los materiales	97
Fig. 59 Gráfica del % DT tras sinterizado con detalle de condiciones de P1	100
Fig. 60 Gráficas %DT de los materiales en función de la presión de compactación y la temperatura de sinterización.....	101
Fig. 61 Coeficiente de Expansión Térmica (CET) hasta 1000°C en aire estático del MIM30, Fe22Cr y F35Cr	102
Fig. 62 Coeficiente de Expansión Térmica (CET) hasta 1000°C en aire estático del Fe22Cr, Crofer 22APU [135], Crofer 22H [136].....	103
Fig. 63 Gráfico termogravimétrico entre 150 - 400°C de Fe22Cr y Fe35Cr en aire estático.....	104
Fig. 64 Ganancia de masa tras 99h a 800 y 900°C en aire del Fe22Cr.....	105
Fig. 65 Ganancia de masa tras 99h a 800°C en aire del Fe22Cr y Fe35Cr frente al polvo de Crofer	106
Fig. 66 Gráficas de variación de masa respecto el área en el tiempo a 800°C en aire estático: a) Fe22Cr, Fe35Cr, Crofer <45µm, Crofer 22APU [128], Crofer 22H [128]	107

Fig. 67 Gráficas de variación de masa respecto el área en el tiempo a 800°C y 900°C en aire estático del Fe22Cr y Fe35Cr.....	107
Fig. 68 Gráficas de variación de masa respecto el área en el tiempo a 800°C y 900°C en aire estático del Fe22Cr y Fe35Cr.....	108
Fig. 69 Gráfica de la evolución del tamaño de grano en el tiempo del Fe22Cr a 800°C en aire estático.....	109
Fig. 70 Imágenes de la evolución de las microestructuras del Fe22Cr sinterizado y tras 24, 384, 912, 1680 y 2600 h a 800°C en aire estático.....	109
Fig. 71 Imagen de la sección transversal al SEM tras 2750 h al aire: a) capa de óxido generada, b) Mapping de Fe, Cr, O, Mn y Mo, c) cromo, d) manganeso, e) oxígeno.....	110
Fig. 72 Termodifractograma de rayos X de Fe22Cr de muestra sinterizada y evolución en aire estático hasta 50h a 800°C.....	111
Fig. 73 Difractograma de rayos X de Fe22Cr sinterizado y tras 2750h a 800°C al aire.....	112
Fig. 74 Caracterización propiedades mecánicas del Fe22Cr tras el sinterizado, 300h y 2750h a 800°C en aire: a) densidad, b) alargamiento, c) resistencia a rotura, d) módulo elástico, e) probetas ensayadas.....	114
Fig. 75 Imágenes al SEM de la zona de rotura del Fe22Cr.....	115
Fig. 76 Imagen del diseño final del interconector de Fe22Cr: a) Imagen general, b) Diseño acotado con las dimensiones finales.....	119
Fig. 77 Plano del interconector final diseñado en esta tesis de ambas caras donde se aprecia el diseño perpendicular de los canales.....	120
Fig. 78 Esquemas del interconector: a) sección transversal de zona dentada con canales de flujo de gases, b) esquema de la superficie de contacto eléctrico y superficie de flujo de gases.....	120
Fig. 79 Imagen de distribución de flujo con ANSYS Fluent v16) para un caudal de 5 l/min.....	122
Fig. 80 Imágenes de: a) Líneas de corriente de flujo en el interconector, b) Perfil de velocidades en cada uno de los canales del interconector de una sección determinada.....	122
Fig. 81 Esquema del perfil de velocidades del flujo de gases en diferentes zonas: a) Esquema del interconector, b) Sección 1, c) Sección 2, d) Sección 3, e) Sección 4, f) Sección 5.....	123
Fig. 82 Simulación fluidodinámica con <i>Flow simulation de Solidworks</i> de un apilamiento o <i>stack</i> de cinco interconectores: a) distribución de flujo en el apilamiento, b) sección transversal del flujo, c) Nivel 1, d) Nivel 2, e) Nivel 3, f) Nivel 4, g) Nivel 5, h) Sección transversal con detalle de la zona de salida del gas.....	124
Fig. 83 Imagen de la prensa hidráulica de 600 Tm ubicada en AMES Montblanc con la que se han prensado los interconectores de 87*87 mm diseñados en este estudio.....	125

Fig. 84	Imágenes punzones diseñados y fabricados para la prensa de 600 Tm.....	126
Fig. 85	Esquema e imágenes de las etapas de la fase de prensado del interconector: a) Carga de la cámara de la matriz por enrase, b) Compactado, c) Expulsión/extracción del interconector compactado.....	127
Fig. 86	Imágenes del interconector prensado en la prensa de 600 Tm: a) Interconector prensado en condiciones óptimas, b) Detalle del defecto por falta de pulido del punzón superior.....	127
Fig. 87	Imágenes de las gavetas metálicas con las placas cerámicas de cordierita- mullita con los interconectores prensados sobre ellas a punto entrar en el horno de sinterizado de alta temperatura.....	128
Fig. 88	Detalle de las diferentes zonas obtenidas tras el corte con hilo para el estudio de densidades tras el sinterizado del interconector a uno, dos y tres niveles	129
Fig. 89	Imagen de las diferentes zonas del interconector sinterizado a uno y dos niveles con los valores de densidad obtenidos por Arquímedes.....	130
Fig. 90	Imagen del interconector sinterizados a dos niveles y rectificado por ambas caras y con los taladros de la entrada/salida de gases.....	133
Fig. 91	Distribución de tamaño de partícula del MC12 y composición química en EDS del MC12.....	134
Fig. 92	Difractograma XRD del MC12 comercial: a) Suministrado por el proveedor frente patrón de $MnCo_2O_4$, b) MC12 reducido ($1120^{\circ}C$, $95\%N_2/5\%H_2$) frente a los patrones de Co metálico y MnO.....	135
Fig. 93	Distribución de tamaño de partículas de tinta sintetizada por Pechini: a) 0.3 M, b) 0.5 M.....	136
Fig. 94	Difractograma XRD de la ceniza obtenida tras calcinación tinta sintetizada 4M	136
Fig. 95	Gráfica del análisis termogravimétrico de las tintas sintetizadas con detalle de carga en función de la concentración de la tinta para 0.5, 1, 2 y 4M tras 5h al aire a $800^{\circ}C$	137
Fig. 96	Fase de sinterización del recubrimiento por <i>roll coating</i> : a) Detalle de la entrada de las muestras al horno, b) Detalle del apilamiento de tres muestras	137
Fig. 97	Imágenes de la sección transversal al SEM de diferentes deposiciones (2, 4 y 6) mediante <i>roll painting</i>	138
Fig. 98	Sección transversal SEM de 4 capas de deposición sinterizadas a diferentes temperaturas 1030, 1050 y $1120^{\circ}C$ bajo atmósfera reductora de $95\%N_2/5H_2$	139
Fig. 99	Imágenes sección transversal al SEM a) recubrimiento, b) 4 capas de recubrimiento sinterizadas a $1120^{\circ}C$	139
Fig. 100	Imagen del interconector recubierto mediante <i>roll-coating</i> : a) Cuatro capas de suspensión al 50% en terpineol, b) Interconector recubierto y sinterizado	140

Fig. 101 Imagen al SEM de la superficie recubierta y sinterizada con posterior tratamiento de oxidación de 10h en aire estático a: a) 800°C, b) 900°C y c) 1050°C	140
Fig. 102 Imágenes al SEM con análisis EDX superficial y sección transversal del interconector recubierto tras el tratamiento a 800°C en aire estático: a) 2h, b) 5h y c) 10h.....	141
Fig. 103 Difractograma XRD de muestra Fe22Cr recubierta, reducida y tras 2, 5 y 10 h a 800°C en aire estático	142
Fig. 104 Espectro de XRD continuo a temperatura del Fe22Cr recubierto y sinterizado en atmósfera a temperatura ambiente, 400 °C, 600 °C, 800 °C e isoterma de 50h en aire estático.....	142
Fig. 105 Imágenes al SEM del interconector recubierto por EPD en Politecnico de Torino tras tratamiento de reducción: aspecto superficial y sección transversal	144
Fig. 106 Difractograma del interconector de Fe22Cr recubierto por EPD tras la fase de sinterizado con atmósfera ligeramente reductora y tras la oxidación a 800°C al aire.....	144
Fig. 107 Imágenes al SEM del interconector de Fe22Cr recubierto por EPD en Politecnico de Torino y tratado térmicamente a 1000°C, 2 h, 95%Ar/5%H2: aspecto superficial y sección transversal	145
Fig. 108 Sección transversal del recubrimiento por EPD tras 150h a 800°C en aire estático: a) SEM, b) EDX en microscopio de haz de iones	146
Fig. 109 Imagen al SEM con detalle del efecto ' <i>coffee ring</i> ' sobre la superficie recubierta tras 20 pasadas con tinta 4M	147
Fig. 110 Gráfico de comportamiento reológico: a) Tinta comercial del cartucho de HP, b) Tinta sintetizada	148
Fig. 111 Gráfico de tensión superficial versus ángulo de gota en función del aditivo y el porcentaje	148
Fig. 112 a) Gráfico de factor Z a partir de tinta sintetizada por Pechini, b) Imagen de muestra recubierta con impresora de DOD con tinta optimizada y la original	149
Fig. 113 Imágenes de IC de Fe22Cr: a) recubierto con 20 pasadas por impresora DOD b) tras tratamiento de reducción.....	149
Fig. 114 Difractograma de XRD del Fe22Cr recubierto por DOD con la tinta comparado con el material sinterizado sin recubrir	150
Fig. 115 Imagen y análisis superficial del recubrimiento tras 5h a 800°C en aire estático DOD	150
Fig. 116 Espectro de XRD continuo a temperatura ambiente, 400 °C, 600 °C y 800 °C en aire estático de Fe22Cr recubierto durante 2 h.....	151
Fig. 117 Sección transversal y <i>mapping</i> de distribución elementos tras 150h a 800°C en aire estático: a) cromo, b) hierro, c) manganeso, d) cobalto.....	151

Fig. 118 Imagen de muestra con canales: a) recubierta con $MnCo_2O_4$, b) Diferentes vistas del sistema (Fe22Cr/MC12 – celda – Fe22Cr/MC12) como SRU	152
Fig. 119 Gráfica de medidas I-V y potencia a 750°C y 800°C al inicio y tras 18h a 800°C	153
Fig. 120 Diseño inicial del electrolizador: a) Parte frontal con PC, b y c) detalle del horno y ubicación del <i>stack</i> , c) parte trasera con sistema de gases.....	158
Fig. 121 Diseño electrolizador: a) Parte frontal, b) detalle apertura del horno y ubicación del <i>stack</i> , c) panel de gases, d) detalle serpentines de gases en el horno, e) generador de vapor comercial, f) sistema de apriete de barras pasantes y muelles.....	159
Fig. 122 Diseño fina del equipo electrolizador con detalles de las diferentes zonas: a) frontal y trasero, b) líneas de gases, c) detalle línea gases y ubicación <i>stack</i> , d) horno apertura frontal y zona calentamiento, e) ubicación <i>stack</i> y sistema de apriete.....	161
Fig. 123 BoP del prototipo electrolizador.....	162
Fig. 124 Esquema del BoP de electrolizador con detalle de la línea de adición de CO_2 y el metanador en serie al sistema	163
Fig. 125 Detalle de la zona de calentamiento con la adaptación realizada para colocar el <i>stack</i>	164
Fig. 126 Vista general del interior del horno con el <i>stack</i> : a) Detalle del <i>endplate</i> superior, b) Detalle del <i>endplate</i> inferior	165
Fig. 127 Detalle del sistema de apriete del apilamiento mediante barras traveseras	166
Fig. 128 Sistema de aplicación de carga neumática: a) Ubicación en el equipo, b) detalle del pistón neumático	167
Fig. 129 Zona de panel de gases en la fase de proceso de montaje y el panel de gases finalizado	167
Fig. 130 Componentes de la línea del aire	169
Fig. 131 Detalle de los componentes de la línea de nitrógeno	170
Fig. 132 Detalles de los componentes de la línea de agua: a) montaje final, b) esquema de componentes.....	170
Fig. 133 Detalle de los componentes de la línea de hidrógeno	171
Fig. 134 Parte frontal del prototipo electrolizador donde se aprecia con detalle el PLC y el panel de control del equipo. En la parte inferior del frontal se encuentra toda la zona eléctrica y fuente de alimentación.....	172
Fig. 135 Detalles de PLC: a) menú de inicio, b) ejemplo de protocolo programado	173
Fig. 136 Pantalla de control (PLC) del equipo con descripción de cada una de las funciones.....	174
Fig. 137 <i>Stack</i> comercial de SOFCMAN utilizado en la validación del prototipo construido	175

Fig. 138 Gráfica de evolución en el tiempo del proceso de reducción del electrodo de combustible de las celdas del <i>stack</i> monitorizando la evolución del voltaje y la temperatura	176
Fig. 139 Curva de polarización del <i>stack</i> comercial en el prototipo construido en modo electrolizador	176
Fig. 140 Etapas y componentes para medida de ASR sobre el interconector	182
Fig. 141 Gráficas de ASR del IC pre-oxidado (durante 100h a 800°C en aire estático: a) efecto de la temperatura, b) efecto de la variación del % H ₂	185
Fig. 142 Imagen interconector preoxidado durante 100h a 800°C y tras más de 250h a 800°C: a) contacto con aire, b) contacto con combustible	185
Fig. 143 Gráficas de ASR en el tiempo: a) a 750°C tras 250h, b) a de 800°C tras 400h	187
Fig. 144 Gráficos de los valores de ASR a 800°C tras 100h de test en condiciones normales al ir incrementando el contenido en hidrógeno de la atmósfera reductora.....	187
Fig. 145 Imagen de las dos intercaras de un IC tras más de 400h a 800°C: a) Cara contacto con atmósfera de aire, b) Cara en contacto con la atmósfera reductora	188
Fig. 146 Gráficos de ASR en el tiempo a 800°C en aire estático bajo corriente continua para el Fe22Cr y Fe22Cr recubierto	189
Fig. 147 Esquema de los diferentes componentes que conforman la SRU.....	190
Fig. 148 Diseño y dimensiones de los diferentes componentes definidos para conforman la SRU.....	191
Fig. 149 Imagen de todos los componentes descritos que conforman la SRU de este estudio con de talle de entradas/salidas de gases y peculiaridades de cada cara del componente	192
Fig. 150 Útil de posicionamiento para el montaje de SRU impreso por 3D.....	192
Fig. 151 Recopilación de imágenes donde se muestra con detalle cada una de las etapas a seguir para poder montar una SRU para medir en SOFC o SOEC.....	193
Fig. 152 Imagen de la estación de medida SOFC ubicada en IREC.....	195
Fig. 153 Curvas de polarización I-V en cada una de las condiciones de atmósfera seleccionadas a 777-783°C.....	196
Fig. 154 Curvas de polarización I-V en cada una de las condiciones de atmósfera seleccionadas a 814-817°C.....	197
Fig. 155 Curva de degradación de SRU a 778 °C bajo condiciones de atmósfera de 0.46 l/min H ₂ y 4 l/min de aire sintético y bajo corriente continua de 13A	198
Fig. 156 Imagen al SEM de la sección transversal de la SRU tras haber trabajado durante 150h a 785 °C en modo SOFC.....	199
Fig. 157 Imágenes <i>mapping</i> al SEM de la sección transversal de la SRU tras 150h en modo SOFC: oxígeno (rosa), níquel (naranja), hierro (rojo), cromo (verde), cobalto (turquesa), manganeso (azul).	200

Fig. 158 Sección transversal del interconector tras 150h en modo SOFC: a) zona del electrodo de oxígeno, b) distribución de elementos a través del recubrimiento	200
Fig. 159 Gráfico de curva de polarización I-V al inicio y tras 750h a 800°C en atmósfera 90%H ₂ O/10% Aire, y bajo corriente continua.....	201
Fig. 160 Grafica de evolución de la degradación de SRU en modo SOEC tras 700h a 800°C en atmósfera 90/10 de agua/aire.....	202
Fig. 161 Imagen al SEM y gráfico de distribución de elementos mediante análisis mediante EDS de la sección transversal del electrodo de oxígeno tras 750h a 800°C en modo SOEC	204
Fig. 162 Imagen al SEM y gráfico de distribución de elementos mediante análisis mediante EDS de la sección transversal del electrodo de combustible tras 750h a 800°C en modo SOEC	204
Fig. 163 Imagen al FIB del recubrimiento hasta el material base del Fe ₂₂ Cr del interconector tras haber trabajado en modo SOEC a 800°C durante 750h	205
Fig. 164 <i>Linescan</i> en FIB del recubrimiento hasta el material base del Fe ₂₂ Cr del interconector tras haber trabajado en modo SOEC a 800°C durante 750h	205
Fig. 165 Esquema de los diferentes niveles de maduración de la tecnología [242]	212
Fig. 166 Imagen del nuevo diseño de interconector con caras paralelas: a) Imagen general, b) sección transversal, c) Stack de 20 SRU	224
Fig. 167 Esquema del proyecto CoSIN COMRDI15-1-0037: Combustibles Sintéticos.	248
Fig. 168 Acoplamiento del prototipo a planta EDAR de Riu-Sec de Sabadell: a) Montaje y acoplamiento, b) Ubicación final, c) Montaje stack comercial, d) entrada/salida gases, e) sistema de apriete/carga del stack.....	248
Fig. 169 Gráfica de evolución en el tiempo del voltaje y de la temperatura con variación de la corriente en modo de operación y modo de <i>stand-by</i>	249
Fig. 170 Gráfica de evolución del voltaje y la temperatura en el tiempo según variaciones de corriente que pueden resultar de fuentes de energía renovable	250
Fig. 171 Gráfico de evolución del voltaje y la temperatura en el tiempo bajo corriente de 10 A en modo de operación endotérmico	250
Fig. 172 Influencia de la temperatura sobre los parámetros termodinámicos de la electrólisis del H ₂ O a 1 bar [22].....	256
Fig. 173 Esquema de las composiciones químicas de los recubrimientos estudiados y sus técnicas de	256
Fig. 174 Distribución de tamaño de partícula del MC12 y composición química en EDS del MC12	256
Fig. 175 Difractograma de XRD del Fe ₂₂ Cr recubierto por DOD con la tinta comparado con el material sinterizado sin recubrir	256

Fig. 176 Imagen al SEM de la sección transversal de la SRU tras haber trabajado durante 150h a 785 °C en modo SOFC256

ÍNDICE DE TABLAS

Tabla 1 Fuentes de obtención y tipos de hidrógeno.....	7
Tabla 2 Comparativa entre las principales tecnologías para la electrólisis del agua [17][21,23,24].....	10
Tabla 3 Comparativa de sistema SOFC y SOEC (materiales, productos, combustibles)	14
Tabla 4 Características de arquitecturas de la celda en SOEC: ESC y CSC.....	17
Tabla 5 Requerimientos de los electrodos de combustible y oxígeno.....	18
Tabla 6 Recopilación de materiales más utilizados como celda	21
Tabla 7 Requerimientos y funciones de los sellos.....	21
Tabla 8 Recopilación de diferentes diseños de interconectores planos y proveedores / fabricantes	22
Tabla 9. Comparativa de requerimientos de interconectores metálicos y cerámicos	24
Tabla 10 Comparativa de efectos aleantes en la composición del FSS [71]	26
Tabla 11 Recopilación de composiciones químicas presentadas en la literatura para interconectores	27
Tabla 12 Comparativa procesado FSS con alto %Cr ($\geq 22\%$).....	28
Tabla 13 Resumen de los diferentes procesos de fabricación de interconectores publicados con base PM [150 – 156].	30
Tabla 14 Etapas de proceso de pulvimetalurgia convencional	31
Tabla 15 Tipos de recubrimiento barrera para interconectores [179]	42
Tabla 16 requerimientos de la tinta sintetizada para poder aplicar por impresión por chorro de tinta [210].....	46
Tabla 17 Tabla resumen adaptada [197] de parámetros experimentales publicados en EPD.....	48
Tabla 18 Imágenes al SEM del Crofer 22APU recubierto por EPD con espinela Mn-Co [222]: a) tratamiento oxidación, b) tratamiento reducción, c) tratamiento en dos pasos (reducción con posterior oxidación).....	49
Tabla 19 Composiciones químicas de materiales base de partida.....	62
Tabla 20 Selección de las composiciones químicas diseñadas en peso (%) de los elementos de aleación	62
Tabla 21 Matrices y punzones para la prensa de 60 Tm del laboratorio	65
Tabla 22 Densidades de componentes (g/ cm ³).....	77
Tabla 23 Fluencia y densidad aparente de las muestras Fe22Cr, Fe35Cr, Crofer<45μm, 434LHC y 434L.....	95
Tabla 24 Presiones y densidades de prensado obtenidas para cada una de los materiales planteados.....	96

Tabla 25 Condiciones de prensado (P1), sinterizado (S1) y densidad (g/cm ³) en cada etapa de cada una de las composiciones seleccionadas	99
Tabla 26 Medidas de diámetro, densidad y grado de planicidad con Fe ₂₂ Cr para determinación de K _s	105
Tabla 27 Contenido mediante EDS en superficie de Fe ₂₂ Cr sinterizada y tras 2750h a 800°C en aire estático	110
Tabla 28 Resumen de propiedades mecánicas, densidad y CET de diversas láminas de materiales comercial comparadas con el Fe ₂₂ Cr obtenido PM tras el sinterizado	113
Tabla 29 Dimensiones de los interconectores sinterizados a 1285°C en atmósfera 100%H ₂ medidos con máquina de tres coordenadas	129
Tabla 30 Valores de densidad de las diferentes zonas del interconector sinterizado a uno, dos y tres niveles.....	130
Tabla 31 Densidades por zonas de interconector sinterizado a uno y dos niveles.	131
Tabla 32 Comparativa de medidas de interconector sinterizado versus rectificado de paralelismo, grueso total y altura del diente	132
Tabla 33 Valores de densidad	133
Tabla 34 Condiciones optimizadas del recubrimiento barrera de óxido de manganeso cobalto	143
Tabla 35 Etapas y atmósferas de diferentes fases hasta la generación de hidrógeno	168
Tabla 36 Resumen de componentes imprescindibles para poder conformar una unidad de repetición o SRU con sus principales características y proveedor. Dimensiones y diseño seleccionado para poder medir el interconector en una SRU	191
Tabla 37 Resumen de las diferentes etapas y condiciones previa a medida curva polarización del sistema.....	194
Tabla 38 Valores de KPI del SRIA [241] versus obtenidos en este estudio para el modo SOFC	198
Tabla 39 Valores de KPIs de SRIA comparados con los obtenidos en este estudio en modo SOEC.....	203
Tabla 40 Comparativa de costes con las posibles mejoras de proceso de fabricación del IC y de un <i>stack</i>	222
Tabla 41 Caudales de aire, nitrógeno e hidrógeno en función del tiempo a aplicar en la etapa de reducción de la celda.....	251
Tabla 42 Establecimiento del caudal de gases (aire, nitrógeno, hidrógeno) en función del tiempo para el establecimiento de estos en el modo de funcionamiento SOEC o Co-SOEC	252
Tabla 43 Valores de caudal de gas (aire, hidrógeno, agua) para trabajar en modo durabilidad o alto rendimiento del sistema SOEC	253

LISTA DE ACRÓNIMOS

AEC	Electrólisis alcalina <i>(Alkaline electrolysis cells)</i>
ASR	Resistencia específica por área <i>(Area specific resistance)</i>
BCC	Cúbica centrada en el cuerpo
BoP	Balance de planta
Capex	Gasto de capital <i>(Capital expenditure)</i>
CEM	<i>Controlled evaporator mixer</i>
CFD	Estudio fluidodinámico
CIJ	<i>Continuous inkjet</i>
CTE	<i>Coefficient of thermal expansion</i>
CVD	<i>Chemical vapor deposition</i>
DOD	Impresión por chorro de tinta a demanda <i>(Drop-on-demand)</i>
DT	Densidad teórica calculada
EDX	Espectroscopia de rayos X de energía dispersiva <i>(Energy dispersive X-Ray spectroscopy)</i>
EG	Etilenglicol
EPD	Deposición electroforética
E_{tn}	Potencial termoneutro
EtOH	Etanol
FCC	Cúbica centrada en las caras
FIB	Microscopio de haz de iones focalizado
FU	<i>Fuel utilization</i>
GCO	Gadolinium doped ceria (Gd:CeO ₂)
GDC	Cerio dopado con gadolinio, óxido de cerio dopado con gadolinio, óxido de cerio (IV), dopado con gadolinio
HdC	Huella de carbono
HER	Electrodo de combustible
IC	Interconector
IJP	Impresión por chorro de tinta <i>(Inkjet jetting printing)</i>
IPPC	Prevención y control integrado de la contaminación <i>(Integrated Pollution Prevention and Control)</i>
IsOH	Isopropanol

I-V	Curva de polarización <i>(Galvanostatic polarization current-voltage curve)</i>
Ks	Coefficiente de sinterización
LSC	$\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-x}$
LSCF	$(\text{La}_{0.60}\text{Sr}_{0.40})_{0.95}\text{Co}_{0.20}\text{Fe}_{0.80}\text{O}_{3-x}$
LSM	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$
M1	Fase de Mezclado
MO	Microscopio óptico
MIEC	Conductores electrónicos iónicos mixtos <i>(mixed ionic electronic conductors)</i>
NiO-YSZ	Óxido de níquel con circonita estabilizada con ytrio
OCV	Voltaje de circuito abierto <i>(Open circuit voltage)</i>
OER	Electrodo de oxígeno
Oh	Número Ohnesorge
P1	Fase de Prensado
P2	Fase de calibrado
P2G	<i>Power to gas</i>
PID	Control proporcional integral derivativo
PEM	Intercambio protónico
PVD	<i>Plasma vapor deposition</i>
PVP	<i>Polyvinylpyrrolidone</i>
RSOC	<i>Reversible solid oxide cell</i>
S1	Fase de sinterizado
SEM	Microscopio electrónico de barrido
SoA	<i>State of art</i>
SOC	<i>Solid oxide cell</i>
SOEC	<i>Solid oxide electrolysis cell</i>
SOFC	<i>Solid oxide fuel cell</i>
SRU	Unidad de repetición <i>(single repeat unit)</i>
TAV	Tratamiento al vapor
TDX	Termodifractometría
TPB	Punto triple <i>(Triple phase boundary)</i>
XRD	Difracción de rayos X <i>(X-ray diffraction)</i>
YSZ	Circonita estabilizada con ytrio <i>(yttria stabilized zirconia)</i>
Z	Factor de imprimibilidad

AGRADECIMIENTOS

Son muchas las personas a las que quiero dar las gracias porque, de una manera u otra, me han ayudado a lo largo de esta etapa de mi vida.

En primer lugar, doy las gracias a mis directores de tesis Marc, Emilio y José Antonio.

A mi director de IREC Dr. Marc Torrell; son muchos los momentos que me vienen a la cabeza comentando resultados, valorando ensayos, ingeniando sistemas, revisando posibles artículos y mucho tiempo invertido sobre todo en la última fase de esta etapa; no han faltado críticas siempre constructivas y reprimendas merecidas, pero siempre con el objetivo de sacar lo mejor de mí en este trabajo. Marc, por el tiempo y la dedicación, las tensiones, las conversaciones en persona y de forma virtual, el seguimiento, el apoyo, por tus conocimientos... por todo ello MIL GRACIAS. Aunque esta etapa finalice sabes que aún nos quedan años de trabajo en común dentro de todos los proyectos que, por suerte, tenemos empezados y los que esperamos que nos concedan en un futuro.

A mi director de la Universitat Politècnica de Catalunya, Dr. Emilio Jiménez, MIL GRACIAS por la confianza depositada en mí, tu disponibilidad y ayuda, pero sobre todo gracias por mostrarme tu lado más humano ya que en esta etapa empezar siempre la conversación con un “y tú, ¿qué tal estás?” se agradece, por tu optimismo, por tu confianza y por tu positivismo, GRACIAS (espero no haberte defraudado).

A mi director de AMES, Dr. José Antonio Calero, GRACIAS por la confianza depositada en todos estos años que llevamos trabajando juntos en AMES. Quiero agradecer al Dr. César Molins, Director General del Grupo AMES, por haberme brindado esta oportunidad y haberme permitido llevarla a cabo. AMES me dio la oportunidad de realizar unas prácticas como estudiante allá por el siglo XX (1999) y posteriormente me ofreció una oportunidad de desarrollo profesional en el mundo del sinterizado. César, MIL GRACIAS por el apoyo, por tus palabras siempre de ánimo, por tu entusiasmo, por tu confianza, por haberme permitido conjugar este doctorado Industrial junto con mi trabajo en el Departamento de I+D de AMES PM Tech, MIL GRACIAS.

A mis grandes compañeros de AMES Barcelona que me han ayudado con temas tanto mecánicos, como eléctricos, aportando ideas e incluso clases magistrales en medio del taller con explicaciones sobre un papel manchado con grasa. Gracias por compartir noticias, publicaciones, simplemente escuchándome o incluso por un simple: *¿qué tal va tu estudio?, ¿para cuándo utilizamos tú hidrógeno?, ¿esto lo puedo montar en casa?...* MIL GRACIAS sobre todo a Gabi y Toni Navarro, ¡sois

increíbles!, y GRACIAS también a Tomás, Esteban, Sumareh, Víctor, Lluís, Torres, Salva, Esther, Nicole, Adrià, Toni, Rafa, Rubén B., Miki, Rubén, etc.

GRACIAS a mis compañeros de AMES PM Tech, tanto a los de I+D como OTC por su ayuda y apoyo. GRACIAS a Laura G., Eva C., Jacki, David, Xavi, Itzel, Esteban, Diego, Iu, Mario, Rubén, Enric, Ferran, Joan, Marina. GRACIAS por escucharme, por ayudarme, por entenderme, por aguantarme, por animarme, por cuidarme, por preocuparos y por soportar mis crisis y paranoias en algunos momentos de esta etapa, MIL GRACIAS a Mark, Jing y Noelia, ¡sois los mejores compañeros que se pueden tener!

GRACIAS a mis compañeros de AMES Montblanc por tener una completa disponibilidad en cada ocasión que me he desplazado a vuestra planta para pensar los interconectores. GRACIAS por entenderme y ayudarme. GRACIAS a Xavi S., Xavi J., Albert, Ramón G., Miquel M.

MIL GRACIAS a mis compañeros de AMES CMA por las horas de discusión sobre el diseño del prototipo, por las modificaciones que he ido pidiéndoles, por su tiempo, por su metódico trabajo, por escucharme, por hacer realidad mis peticiones y por estar siempre ahí dispuestos a mejorar el prototipo. MIL GRACIAS a Albert R., Jordi A., Joaquín, Xavi B. y J.Luís C.

MIL GRACIAS a mis chicAs de futuro (ellAs saben quiénes son) por soportarme, entenderme, animarme, apoyarme y aguantarme día tras día. Ahora sólo nos queda celebrarlo con la paella de 'pop' que tenemos pendiente ya sabéis dónde, ¡sois el mejor apoyo!

MIL GRACIAS a mis compis del café de la mañana por una vez más aguantar mis historias y dramas y siempre animarme con positividad, esos ratitos cada día son oro.

GRACIAS a los compañeros de IREC con quien he compartido muchas horas de ensayos, discusiones y apilamientos de sistemas. GRACIAS a Miguel M. en los inicios de esta tesis por transmitirme todo su gran conocimiento del sector y a GRACIAS Simone por su ayuda con los ensayos de recubrimiento y la máquina de inyección por chorro de tinta. MIL GRACIAS a Lucile por sus explicaciones, ayuda, ánimos y soporte durante prácticamente todo el período de la tesis tanto en la parte teórica como práctica para el montaje y medida de las SRUs. GRACIAS por la gran ayuda en el diseño de los protocolos establecidos; Lucile, vaya par de sustos nos hemos dado con algún chispazo....GRACIAS a Gianfranco por su ayuda en los ensayos de ASR y por sus valiosas explicaciones. GRACIAS a Gotzon por su confianza en mí y su positividad, GRACIAS a Alex M., Aitor, Arianna por ofrecerme vuestra ayuda siempre que os lo he pedido

GRACIAS a los técnicos que me han ofrecido su ayuda tanto en UPC como IREC en los diferentes ensayos de SEM, XRD o FIB. GRACIAS a Trifón de UPC por su buen humor

y positivismo, GRACIAS a Diouldé por su buen humor y por la formación recibida en XRD y SEM en IREC y GRACIAS a Araceli y Sofia de UPC por la rapidez en obtener los resultados de XRD en UPC.

GRACIAS a Vicente Amigó y Ángel Vicente E. de la Universidad Politécnica de Valencia por su ayuda en los ensayos de propiedades mecánicas con micro-tracción.

GRACIAS a Ernesto A. y Albert R. por su ayuda en los estudios fluidodinámicos realizados en esta tesis del diseño escogido del interconector.

A mis padres, a quienes les debo absolutamente TODO. MIL GRACIAS por transmitirme valores imprescindibles en la vida como el esfuerzo, el trabajo, la constancia, la perseverancia, el sacrificio...que me han permitido llegar hasta aquí ahora. MIL GRACIAS por apoyarme absolutamente en todos los momentos, aunque siento que también compartáis el sufrimiento y los nervios en momentos más delicados, pero ahora también compartiremos esta alegría y el fin de esta etapa, aunque estoy segura que enseguida me incentivareis a que empiece otra nueva aventura...MILLONES de GRACIAS por todo el esfuerzo, dedicación y sacrificio. No me olvido de mis herman@s, José Manuel y Jérica, quienes SIEMPRE están ahí para todo y que también forman parte importante en este nuevo logro y como no a los 'acoplados' que son igual de importantes que mis herman@s y que me han dado la oportunidad de ser madrina de mis dos sobrinos Adrián y Max que son dos soles en la niebla. Tod@s ello@s me han apoyado y también sufrido en todos estos años. MIL GRACIAS tete, Jesi, Esme, Raulillo, Adrián y Max (Adrián esperemos que en la defensa haya alguien en primera fila sino mal...jaja). Nunca nos lo decimos, pero ahora creo que es el momento de decíroslo y que quede por escrito: OS QUIERO a tod@s y GRACIAS por estar ahí SIEMPRE.

Por último, pero no por ello menos importante, MIL GRACIAS a Adrià, mi compañero de vida. GRACIAS por ayudarme, escucharme, aguantarme, cuidarme, protegerme, entenderme, reñirme, corregirme, quererme. GRACIAS por compartir conmigo aventuras, viajes, momentos y sobre todo tiempo. GRACIAS por ser parte imprescindible en este equipo y por hacerme ser mejor cada día.

RESUMEN

La transición energética hacia la descarbonización está promoviendo la instalación de fuentes de generación de energía renovable, su despliegue requiere de sistemas eficientes de almacenamiento de energía para poder cubrir la demanda. Siguiendo esta estrategia, la ruta de generación de hidrógeno surge como una buena alternativa para el almacenamiento de energía.

Los sistemas electrolizadores de óxido sólido de alta temperatura (SOEC) son los sistemas más eficientes para generar hidrógeno a partir de electrólisis del agua. Estos sistemas SOEC presentan tasas del 80% en la conversión de energía en el rango de temperatura de operación de entre 700 – 900°C.

Las técnicas de fabricación de cada uno de los componentes es uno de los principales inconvenientes en los sistemas SOEC, además tanto el rendimiento como la durabilidad se encuentran en fase de investigación con la finalidad de incrementar su vida útil para poder penetrar en el mercado compitiendo con otras tecnologías de electrólisis con menores eficiencias.

Los interconectores metálicos son una parte vital en los sistemas de óxido sólido de alta temperatura ya que conectan eléctricamente las celdas y distribuyen el flujo de gases que alimentan el *stack* final. La comercialización de estos sistemas puede impulsarse si se mejora la vida útil y el coste de estos sistemas que en parte viene condicionada por el alto coste interconector. El material del interconector limita la vida útil del sistema. Actualmente se investiga en aceros inoxidable ferríticos (FSS), más rentables que los cerámicos, pero presentan problemas de degradación a las altas temperaturas de trabajo 750-800°C. Fenómenos de corrosión y evaporación de cromo afectan negativamente al rendimiento del sistema debido al aumento de la resistencia eléctrica y el envenenamiento del electrodo de oxígeno respectivamente. La eficacia en la mitigación de estos efectos se ha comprobado mediante la aplicación de recubrimientos barrera de cromo como el MnCo_2O_4 .

Esta tesis se puede dividir en tres bloques: i) diseño y fabricación del interconector funcional de FSS mediante la pulvimetalurgia convencional, ii) diseño, construcción y validación de un electrolizador de alta temperatura y iii) validación del interconector y la capa barrera en una unidad comercial en modo de trabajo de pila de combustible (SOFC) y modo electrolizador (SOEC).

La primera parte explora y desarrolla un nuevo sistema de fabricación de interconectores metálicos planos mediante tecnologías de pulvimetalurgia convencional. Para ello se consideran aspectos como la selección y procesado del material, la validación del diseño seleccionado, la fabricación y la optimización de las diferentes fases de obtención del interconector mediante pulvimetalurgia convencional. En una segunda fase se han estudiado tres técnicas de aplicación del recubrimiento barrera de MnCo_2O_4 como el *roll coating*, una técnica de fabricación aditiva como es la impresión por chorro de tinta a demanda (DOD) y la deposición electroforética (EPD).

El equipo electrolizador de alta temperatura diseñado y construido es el primer equipo a nivel nacional que se ha construido y validado con un *stack* comercial y que ha estado trabajando en continuo conectado directamente a una estación industrial como el EDAR Riu Sec de Sabadell.

La parte final de la tesis demuestra la eficiencia del interconector y la eficacia del recubrimiento seleccionado en una unidad de repetición con una celda comercial. Se ha medido en modo SOEC en el equipo electrolizador construido durante 750h a 800°C y en modo SOFC tras 150h en la estación de medida de IREC.

Como tesis industrial se ha introducido un estudio de costes de posibles mejoras viables en el proceso validado en esta tesis que reducirían notablemente el coste de producción del interconector.

A modo resumen, la presente tesis trata sobre el diseño, desarrollo, fabricación y optimización de un interconector metálico plano de FSS recubierto fabricado por pulvimetalurgia convencional. La funcionalidad en una unidad de repetición se ha validado en un equipo electrolizador de alta temperatura diseñado y construido también en esta tesis. Los resultados obtenidos muestran un interconector fabricado por pulvimetalurgia convencional completamente funcional en sistemas de óxido sólido de alta temperatura tanto en modo SOFC como SOEC.

Finalmente, esta tesis ha sido un viaje a través de los diferentes niveles de madurez de la tecnología de óxido sólido a alta temperatura y en concreto del modo SOEC. La tesis se ha iniciado en un TRL 3 de prueba de concepto de la tecnología de óxido sólido de alta temperatura hasta alcanzar un TRL 7 donde se ha fabricado y validado un equipo electrolizador de alta temperatura que se ha conectado a una instalación industrial y un interconector metálico plano de FSS recubierto validado en el propio equipo.

ABSTRACT

The transition towards to low carbon energy generation is promoting the installation of renewable energy sources, their successful deployment requires efficient energy storage systems in order to meet demand. Hydrogen generation has emerged as a good alternative for energy storage.

High-temperature solid oxide electrolyze (SOEC) systems are the most efficient systems for generating hydrogen from electrolysis of water. These SOEC systems exhibit 80% energy conversion rates in the operating temperature range of 700 - 900°C.

The manufacturing techniques of the components is one of the main drawbacks of SOEC systems, and both performance and durability are under investigation in order to increase their lifetime and market penetration in competition with other electrolysis technologies with lower efficiencies.

Metal interconnects are a vital part of high-temperature solid oxide systems as they electrically connect the cells and distribute the flow of gases that feed the final stack. The commercialization of these systems can be boosted by improving the lifetime and lowering the cost of these systems, which is partly driven by the high cost of the interconnector. Research is currently being carried out on ferritic stainless steel (FSS) interconnects, which are cheaper than ceramic materials, but show degradation problems at the high working temperatures of 750-800 °C. Corrosion phenomena and chromium evaporation negatively affect system performance due to increased electrical resistance and oxygen electrode poisoning has been shown to be effective in mitigation. The effectiveness in mitigating these effects has been proven by the application of chromium barrier coatings such as MnCo_2O_4 .

This thesis can be divided into three blocks: i) design and fabrication by conventional powder metallurgy of a functional FSS interconnector, ii) design, construction and validation of a high temperature electrolyze and iii) validation of the interconnector and barrier coating in a commercial unit in fuel cell working mode (SOFC) and electrolyze mode (SOEC).

The first part explores and develops a new system for the manufacture of flat metal interconnects by conventional powder metallurgy technologies. Aspects such as material selection and processing, validation of the selected design, manufacture and optimization of the different stages of obtaining the interconnector by

conventional powder metallurgy are considered. In a second phase, three techniques have been studied for application of the MnCo_2O_4 barrier coating; roll coating, additive manufacturing technique such as ink-jet printing drop on demand (IJP-DOD) and electrophoretic deposition (EPD).

The high temperature electrolyze equipment designed and built within this study is the first equipment at national level that has been built and validated with a commercial stack and that has been working connected directly to an industrial station such as the Riu Sec EDAR in Spain.

The final part of the thesis demonstrates the efficiency of the interconnector and the effectiveness of the selected coating in a single repeat unit in combination with a commercial cell. The efficiency has been measured in SOEC mode in the electrolyze for 750h at 800°C and in SOFC mode after 150h in the IREC measuring station.

As this is an industrial thesis, a cost study of potential feasible improvements to the process validated in this work has been carried out, significant reduction in the production cost of the interconnector has been shown to be feasible.

In summary, this thesis deals with the design, development, manufacture and optimization of a flat coated FSS metal interconnect manufactured by conventional powder metallurgy. The functionality in a single repeat unit has been validated in a high temperature electrolyze apparatus designed and built also within this study. The results obtained show a functional interconnect in high temperature solid oxide systems in both SOFC and SOEC modes fabricated by conventional powder metallurgy.

Finally, this thesis details a journey through the different maturity levels of high temperature solid oxide technology particularly in SOEC mode. The study has started at a TRL 3 proof of concept of high temperature solid oxide technology and has reached TRL 7 where a high temperature electrolyze apparatus has been fabricated, validated and connected to an industrial installation, and a flat coated FSS metal interconnector validated on electrolyze equipment designed and built in this study.

1. INTRODUCCIÓN

1.1	Escenario energético	3
1.2	Energía renovable y sistemas almacenamiento	5
1.3	Hidrógeno como vector energético	6
1.4	Electrolisis: generación de hidrógeno verde	8
1.5	Electrolizadores SOEC.....	11
1.5.1	Ventajas de los electrolizadores SOEC	12
1.6	El stack como núcleo de la tecnología.....	16
1.6.1	La celda electroquímica.....	16
1.6.1.1	Electrodos	18
1.6.1.2	Electrolito.....	20
1.6.1.3	El sello	21
1.7	Los interconectores en la tecnología SOC.....	22
1.7.1	Materiales para fabricar el interconector	23
1.7.2	Tecnologías de fabricación de interconectores.....	27
1.7.3	Estado del arte interconector fabricados por pulvimetalurgia convencional	29
1.7.4	La pulvimetalurgia convencional.....	31
1.7.4.1	Propiedades del material en polvo	33
1.7.4.2	Compactación del material en polvo	33
1.7.4.3	Sinterización del compacto.....	34
1.7.5	Operación y durabilidad del interconector	37
1.7.6	Rendimiento del interconector	39
1.7.7	Oxidación del interconector	40
1.8	Recubrimientos y tecnologías de depósito	42
1.8.1	<i>Roll-coating</i>	44
1.8.2	Impresión por goteo de tinta (DOD)	45
1.8.3	Deposición electroforética	47

1.1 ESCENARIO ENERGÉTICO

En 2015 en la ONU (Asamblea social de Naciones Unidas), 193 países apostaron por el compromiso de un desarrollo que responda a las necesidades globales actuales donde surgieron 17 **Objetivos de Desarrollo Sostenible (ODS)** con sus 169 metas que se comprometieron a cumplir en 2030. Esta tesis está centrada en los ODS **7** (energía asequible y no contaminante) y **13** (acción por el clima). En la línea del futuro sostenible y específicamente centrándonos en la transición energética se resaltan tres grandes objetivos:

- **Revertir el cambio climático.** El aumento de las emisiones de gases de efecto invernadero (GEI), principalmente el CO₂ (>410ppm en 2019) [1] está provocando un calentamiento global. El pasado 9 de agosto de 2021 se presentó el último informe del IPCC que concluye la necesidad de una reducción de emisiones de CO₂ y otros GEI de manera inmediata y a gran escala, para poder limitar el calentamiento global a cerca de 1.5 °C o 2 °C [2].
- **Calidad del aire.** La contaminación por partículas en suspensión (PM10, PM2.5) y otros gases (SO₂, NO₂, CO, C₆H₆), especialmente en zonas urbanas, provoca en Europa más de 800.000 muertes prematuras, así como graves problemas de salud a la población [3].
- **Abastecimiento de energía:** El continuado aumento del consumo de energía ha persistido durante las últimas décadas y se prevé que seguirá creciendo la demanda. La dependencia hasta hoy de los combustibles fósiles no renovables ha sido el motivo de múltiples conflictos entre países llevando a tensiones diplomáticas e incluso guerras provocando evidentes y nefastas consecuencias para la población civil. Asegurar un abastecimiento de energía geográfica y políticamente equitativo debe ser una de las prioridades de la sociedad futura.

La figura 1 muestra el presente, pasado y futuro (1850 – 2150) de la demanda de combustibles del mercado comparado con el incremento de temperatura global del planeta. El gráfico muestra un notable incremento de la demanda del hidrógeno a partir del 2000 frente al detrimento de los combustibles fósiles sólidos.

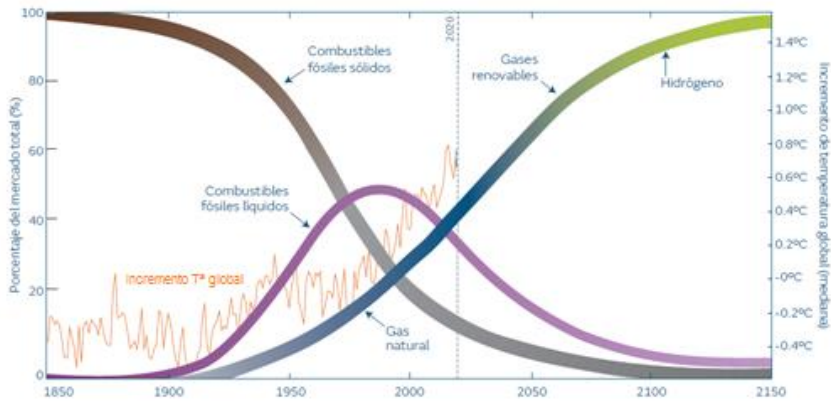


Fig. 1 Gráfico de evolución 1850-2150 del consumo de combustibles frente al calentamiento global [4]

En el contexto **europ**eo, el objetivo de la UE es llegar a una **neutralidad de carbono** en el 2050 y para ello siguen surgiendo Directivas, pactos y estrategias a seguir. La figura 2 muestra un esquema de los principales planteamientos que se han publicado en los últimos años [5–7] para alcanzar la descarbonización en 2050.



Fig. 2 Esquema avance hacia la descarbonización del 2050

En este contexto de **España**, el Plan Nacional Integral de Energía y Clima (PNIEC) [8] apuesta por una serie de acciones planteadas hasta el 2030 (figura 3) con la finalidad de alcanzar la neutralidad climática en carbono en el 2050 como marca UE.

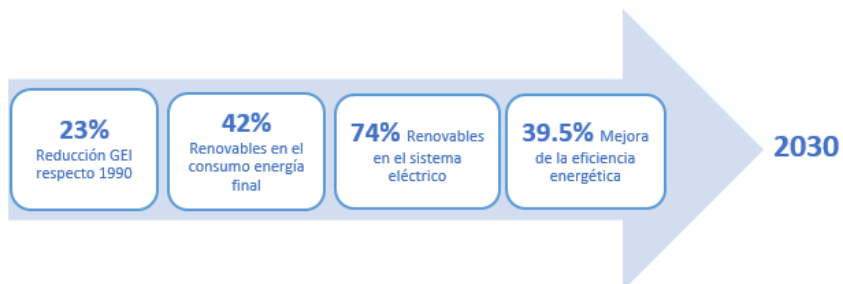


Fig. 3 Esquema de las acciones planteadas para el 2030 en España

1.2 ENERGÍA RENOVABLE Y SISTEMAS ALMACENAMIENTO

El uso de energías renovables (**eólica**, **solar** (térmica, fotovoltaica), **hidroeléctrica**, **mareomotriz**, **geotérmica**, el calor ambiental captado por las bombas de calor, los **biocombustibles** y la parte renovable de los residuos puede:

- **Mitigar** el efecto del cambio climático
- **Mejorar** la calidad del aire
- **Ubicar las fuentes de energía en localizaciones próximas** a la demanda
- **Repartir** el uso energético de una forma equitativa minimizando el efecto del abastecimiento controlado actual de la energía
- **Estimular el empleo** mediante la creación de puestos de trabajo con las nuevas tecnologías "verdes"

En 2020 se han batido récords históricos tanto en la cuota de **energía renovable** sobre la producción peninsular alcanzando un **43.6%** así como en la demanda de energía eléctrica peninsular (40000 MWh) que ha cubierto un 69% con tecnologías de generación que no emiten CO₂ equivalente a la atmósfera [9].

Uno de los principales problemas que presentan las energías renovables es su **intermitencia** en la generación, lo que provoca un desacople notable entre la demanda y la producción de estas energías renovable ya que los picos de producción y de demanda no coinciden en el tiempo. En el otro extremo se encuentran los momentos a lo largo del día en que la generación de esta energía renovable es mayor a la demanda [10] (ver figura 4). Ese escenario nos lleva a la necesidad de sistemas eficientes de almacenamiento de energía (**biológico**, **mecánico**, **térmico**, **químico**, **electroquímico** y **eléctrico** [11]) para poder basar el sistema energético actual en energías renovables.

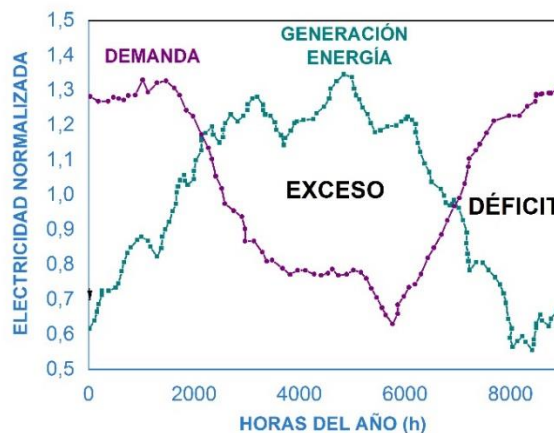


Fig. 4 Esquema adaptado [10] de la distribución horaria de los períodos de consumo principal de energía eléctrica (marrón), generación fotovoltaica (roja) y energía excedente (azul) a lo largo de un día

El único sistema conocido capaz de almacenar este excedente de energía durante periodos largos de tiempo es el **hidrógeno** (ver figura 5). A partir de 1 Kg de H₂ se puede llegar a producir 120 MJ (33.33 kWh) [12], mientras que de la misma cantidad de petróleo la energía obtenida es de unos 46 MJ [13].

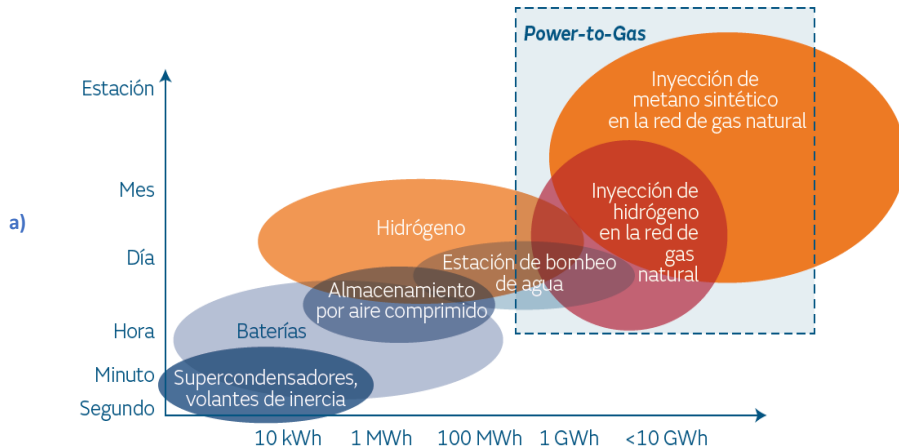


Fig. 5 Esquemas de la capacidad de almacenamiento de energía de diferentes tecnologías [4]

1.3 HIDRÓGENO COMO VECTOR ENERGÉTICO

El hidrógeno no es una fuente primaria de energía ya que no se encuentra de forma libre en la naturaleza, no existen yacimientos, sino que se encuentra acoplado a otras moléculas (metano, agua). Por ello, se considera un medio para almacenar energía y liberarla de forma controlada, lo que se conoce como un **vector energético**. Las principales ventajas es que es un combustible que puede generarse y utilizarse sin emisiones asociadas de CO₂, ya que sólo genera agua como emisión. Esto define un escenario circular donde el hidrógeno aparece como un combustible renovable. Además, el hidrógeno es el gas más ligero, con sólo 0.09 Kg/m³ de densidad y una densidad energética en masa elevada (120 MJ/kg) y baja en volumen (10.8 MJ/Nm³) respecto al gas natural. Es altamente inflamable con llama incolora y presenta una elevada flotabilidad y difusividad.

Los principales procesos de producción son por conversión **química** (reformado, gasificación y pirolisis), división **termoquímica**, **biológicos** (fermentación oscura y electrólisis microbiana) y **electrolíticos** (electrólisis del agua y fotoelectrólisis) [14][15]. Actualmente el 99% de hidrógeno usado como combustible se produce a partir de fuentes no renovables, reformado de combustibles fósiles y sólo el 0.1% del hidrógeno generado a nivel mundial procede de **fuentes renovables como la electrólisis del agua**, mientras casi el 50% procede del reformado de gas natural [15].

En función de la fuente y el método de obtención este se podrá clasificar en **gris/marrón, azul o verde**. La tabla 1 muestra las características de proceso de cada uno de ellos.

Tabla 1 Fuentes de obtención y tipos de hidrógeno

	ALTAS EMISIONES	BAJAS EMISIONES	EMISIONES CERO
ETIQUETA	GRIS MARRÓN	AZUL	VERDE
COMBUSTIBLE	Fósil (metano/GN o carbón)	Metano/GN con captura CO ₂	Agua o biomasa (energía 100% renovable)
PROCESO	Gasificación o reformado	Reformado	Electrólisis
ESTADO	Uso refineries y petroquímicas	En desarrollo	En desarrollo
COMPETITIVIDAD	alta	A corto plazo	Largo plazo

Una vez extraído se debe transportar en grandes cantidades y a largas distancias, con la opción de usar redes existentes de gas natural. En destino, el uso del H₂ ya sea puede como materia prima para procesos de refinería, siderurgia o como fuente de almacenamiento de energía sin generar emisiones GEI ni contaminantes. La figura 6 muestra la actual **cadena de valor del H₂** (desde su producción, tipologías de almacenamiento y transporte hasta sus usos finales).

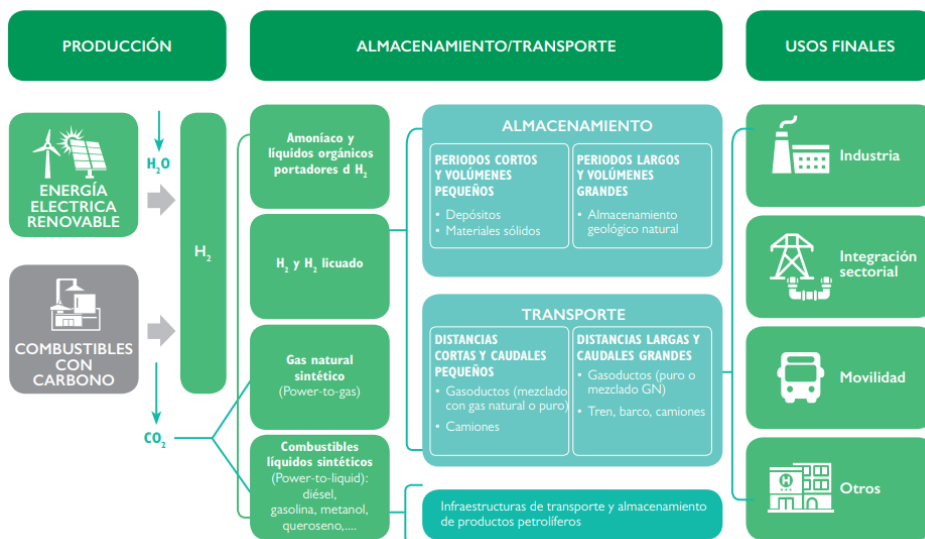


Fig. 6 Cadena de valor actual del hidrógeno presentado en Hoja de ruta del hidrógeno en España [16]

Tal y como muestra la Figura 7, el **hidrógeno** como vector energético permitiría:

- **Integración** a gran escala de las energías renovables a través de la gestión y el **almacenamiento** de los excedentes no consumidos que se generan
- **Canalizar** energía verde a diferentes sectores de la sociedad (residencial, logístico, industrial...)
- La **descarbonización** de sectores como el transporte, uso doméstico e industria [17].

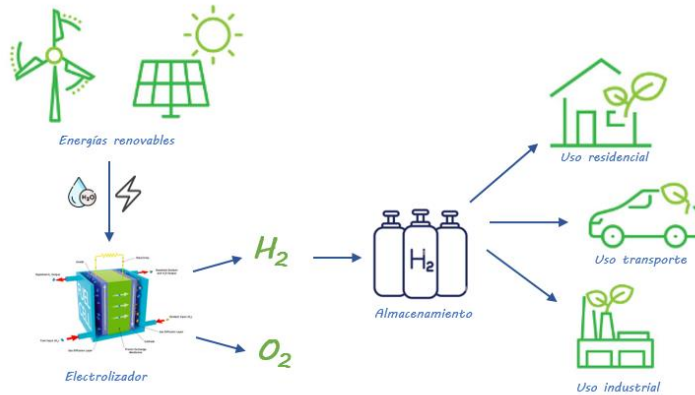
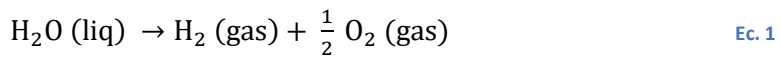


Fig. 7 Esquema de una posible solución de integración de la generación de hidrógeno verde mediante electrólisis

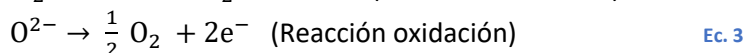
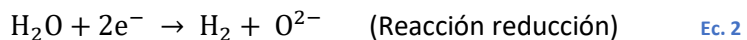
1.4 ELECTRÓLISIS: GENERACIÓN DE HIDRÓGENO VERDE

La **electrólisis** es un proceso electroquímico por el que, si utilizamos energía renovable, obtenemos hidrógeno verde sin emisión de CO₂ asociada a partir de dividir la molécula de agua. La electrólisis es la tecnología central de las soluciones *power-to-X* (PtX), donde X puede ser hidrógeno y *syngas* o combustible sintético.

En la electrólisis es imprescindible la aplicación de una **diferencia de potencial** y un flujo continuo de **agua** como materia prima. La molécula de agua se disocia (ecuación 1) en H₂ y O₂ en estado gaseoso por lo que convertimos energía eléctrica en energía química [18] fácilmente almacenable.



El H₂O se suministra en el electrodo de combustible que actúa como cátodo (ecuación 2) donde se generan H₂ e iones oxígeno que se transportan a través del electrolito hasta el electrodo de oxígeno que actúa como ánodo (ecuación 3).



La electrólisis, en principio, es un proceso **endotérmico** que requiere aporte energético externo en forma de electricidad o calor para que pueda producirse ($\Delta G > 0$) [19] [20]. Asumiendo que la reacción es **reversible**, la energía necesaria para este proceso se cuantifica a partir de la ecuación 4:

$$\Delta G = \Delta H - T \cdot \Delta S \quad \text{Ec. 4}$$

Donde ΔG es la energía libre de Gibbs que nos determina el mínimo de energía eléctrica necesaria para el proceso de electrólisis (286 kJ/mol (25°C, 1 atm) [21]), ΔH es la entalpía que determina la demanda total de energía, T es la temperatura y ΔS es la variación de entropía como demanda de calor ($T\Delta S$). ΔG , ΔS y ΔH dependen de la temperatura por lo que levadas temperaturas de trabajo hace que se vean favorecidas termodinámicamente las reacciones. La figura 8 muestra la variación de los diferentes términos de la ecuación 4 con respecto a la temperatura (la presión no afecta a ΔH necesaria para el proceso) donde se observa que ΔH varía muy poco con la temperatura, mientras que ΔG se va reduciendo a medida que la temperatura aumenta (más significativa cuando el proceso ocurre con vapor de agua que con agua líquida), permitiendo elevadas eficiencias eléctricas trabajando a elevadas temperaturas. $T\Delta S$ y ΔH a 100°C presentan un cambio abrupto que se debe a la vaporización del agua.

Incrementar la eficiencia de conversión de energía en hidrógeno por encima del 95% es efectiva cuando se dispone de calor externo (150-180°C) al sistema para generar vapor [22].

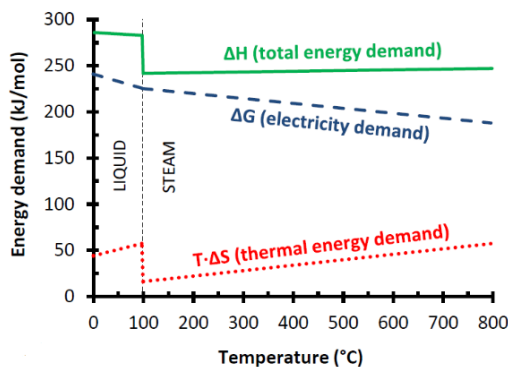
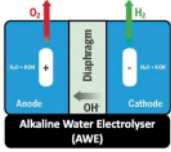
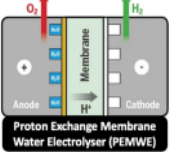
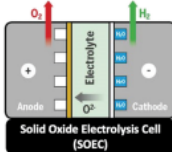


Fig. 8 Influencia de la temperatura sobre los parámetros termodinámicos de la electrólisis del H₂O a 1 bar [22]

La tecnología de AEM (electrolizadores de membrana de intercambio de aniones) es una tecnología actualmente no madura ni comercial, aunque actualmente existen tres tecnologías de electrólisis que se diferencian por los materiales de la membrana y del electrolito, los iones que conducen y la temperatura de trabajo. Las tres principales tecnologías son AEC, PEM y SOEC. La tabla 2 resume la comparativa de las diferentes tecnologías de electrólisis.

Tabla 2 Comparativa entre las principales tecnologías para la electrólisis del agua [17][21,23,24]

	AEC [23] [25] ALCALINOS	PEM [26] INTERCAMBIO PROTÓNICO	SOEC [27–29] ÓXIDO SÓLIDO
Esquema [30]			
Electrodo Oxígeno (OER)	$2OH^- \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^-$	$H_2O \rightarrow \frac{1}{2}H_2 + 2H^+ + 2e^-$	$O^{2-} \rightarrow \frac{1}{2}O_2 + 2e^-$
Electrodo Combustible (HER)	$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + 2OH^-$	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	$H_2O + 2e^- \rightarrow H_2 + O^{2-}$
Portador de carga	OH ⁻	H ⁺	O ²⁻
Tª operación (°C)	40 – 90	20 – 100	700 – 1000
Electrolito	KOH	Polimérica	Cerámica
Presión (atm)	1 – 30	30 - 80	1
Catalizador	Pt, Ni	Pt	Ni
Celda	Carbono	Carbono	Cerámica
Combustible	H ₂ O	H ₂ O	H ₂ O, CH ₄ , CO ₂
% Degradación/Kh mA/cm ²	0.13	0.25	1
kWh/Nm ³ H ₂	200 - 600	≤ 2000	≤ 2000
kWh/Nm ³ H ₂	4.3 – 5.0	4.2 – 4.7	3.2 – 3.7
Coste (€/kW)	900–1400 (escala kW)	1500– 2000 (escala kW)	Prototipos
Eficiencia global (%)	60 - 70	65 - 75	85 - 95
Vida útil (h)	95000	50000 - 75000	En desarrollo
Ventajas	Bien probada y desarrollada comercialmente. Mayor durabilidad y menor coste	Electrolito sólido. Alta presión de los gases de salida. Puede trabajar a elevadas densidades de corriente.	Electrolito sólido. Bajo consumo de electricidad. Menor exigencia en la calidad del agua.
Inconvenientes	Electrolito líquido corrosivo. Baja presión de los gases de salida y necesario purificación posterior del H ₂	Elevados costes de los catalizadores y de las membranas. Gran exigencia en el agua de alimentación	Limitada vida debido a los ciclos térmicos. Limitación en aplicaciones debido a las temperaturas de operación.
CapEx ¹ (€/kWe) [31,32]	HOY 500-1400 2030 400-900	HOY 1100-1800 2030 650-1500	HOY 2800-3500 2030 800-2800

¹ Gasto de capital (*Capital expenditure*) es la inversión en capital o inmovilizado fijo que realiza una compañía ya se para adquirir, mantener o mejorar su activo corriente. Las unidades están expresadas en euros invertidos/1000 vatios (kwe) de potencia eléctrica generada o de salida.

Mediante el proceso de coelectrólisis se puede llegar a obtener gas de síntesis o **syngas**, que reduce mezclas de H_2O y CO_2 a H_2 y CO utilizado como precursor en la reacción de Fischer-Tropsch para la obtención de combustibles sintéticos [33].

Esta tesis está basada en los sistemas de **electrolizadores de óxido sólido**.

1.5 ELECTROLIZADORES SOEC

Los **electrolizadores de óxido sólido (SOEC)** son los sistemas de electrólisis más eficientes [34] y limpios para la producción de hidrógeno a **alta temperatura** (entre $700-800^\circ C$). Esta tecnología se ha desarrollado intensamente en los últimos 15 años [35]. La figura 9 muestra un esquema de funcionamiento de los sistemas SOEC donde el agua suministrada en el lado del electrodo de combustible se reduce a hidrógeno e iones oxígeno. Estos iones de oxígeno atraviesan el electrolito para acabar formando O_2 por oxidación en el lado del electrodo de oxígeno.

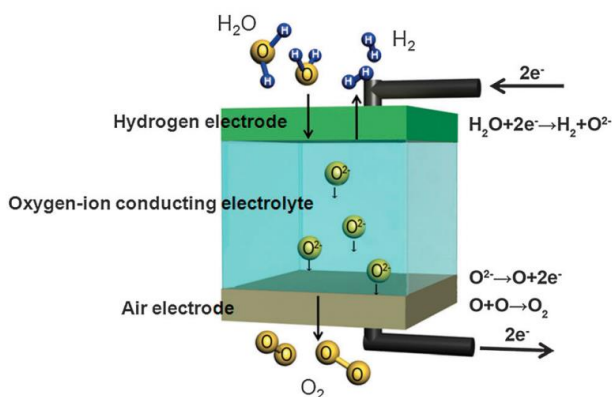


Fig. 9 Esquema del mecanismo de funcionamiento de las SOEC convencionales con un electrolito conductor de iones de oxígeno [36]

La tecnología SOEC resulta atractiva por su eficiencia de conversión, resultado de una termodinámica y cinética favorable a temperaturas de funcionamiento más elevadas. Las mejoras en la eficiencia suponen una fuerte reducción en el coste de generación del hidrógeno ya que el consumo de energía es el principal factor que contribuye al coste en este tipo de sistemas SOEC [22,37,38].

El **rendimiento** de una celda de combustible se evalúa mediante las **curvas de polarización** o corriente-voltaje [17] que estudia la respuesta de voltaje (v) de una carga de corriente aplicada (A/cm^2). El rendimiento real es inferior al rendimiento ideal dado por la termodinámica, debido múltiples pérdidas irreversibles, como las

pérdidas de **activación**, pérdidas **óhmicas** o las pérdidas por **transporte de masa** [39].

La figura 10 muestra la curva de polarización típica en modo SOFC y SOEC. El **rendimiento** electroquímico inicial de las SOEC de última generación se ha duplicado con creces, mientras que la durabilidad a largo plazo se ha mejorado en un factor de ~ 100 lo que ha permitido multiplicar por cien la capacidad de producción de gas en la última década y poner en marcha las primeras plantas de SOEC de importancia industrial [34].

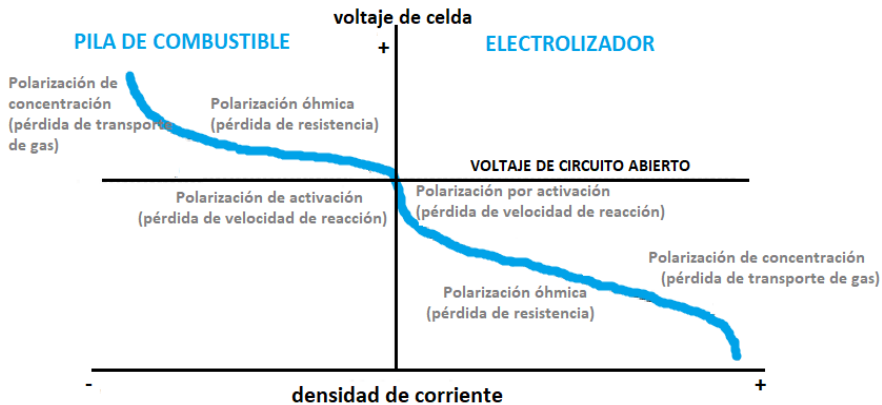


Fig. 10 Esquema descripción de la curva I-V de una celda electroquímica donde se ilustra el efecto de las diferentes pérdidas en modo electrolizador y modo pila de combustible

La optimización de los materiales de referencia que conforman tanto el sistema sigue siendo fundamentales para alcanzar los objetivos de rendimiento y durabilidad para que la generación de este hidrógeno pueda alcanzar los principales mercados (hidrógeno a gran escala, *Power-to-X* en acoplamiento a reactores químicos para producción de combustibles como amoníaco, metanol o ácido fórmico y *Power-to-Power* en el funcionamiento reversible SOFC/SOEC).

1.5.1 VENTAJAS DE LOS ELECTROLIZADORES SOEC

La principal ventaja que presentan los electrolizadores de óxido sólido es la **alta eficiencia energética** ($> 80\%$) [22] [24] frente a la relación entre la energía que sale del sistema y la que entra al sistema. Incrementar la eficiencia supone disminuir el voltaje aplicado al sistema que conlleva una disminución del costo de producción de hidrógeno o incrementar la densidad de corriente que incrementa la cantidad de hidrógeno generado, pero estas relaciones se contraponen por lo que se debe encontrar un valor óptimo de voltaje en donde el electrolizador trabaje de la mejor manera posible. La eficiencia de un sistema de combustión convencional es de

aproximadamente el 30% [42], mientras que las pilas de combustible pueden alcanzar una **eficiencia eléctrica** de hasta el 65% [43].

No existen emisiones contaminantes (NO_x, CO₂) durante el funcionamiento de estos sistemas y si se utiliza energía renovable tampoco en el proceso completo. Son sistemas **silenciosos** y **compactos** ya que carecen de partes móviles y con un **bajo coste de mantenimiento**.

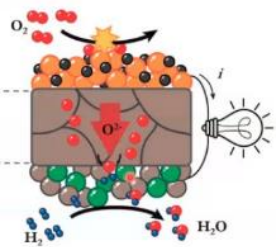
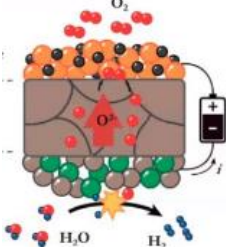
Las SOEC pueden utilizarse para la conversión electroquímica directa de vapor (H₂O), dióxido de carbono (CO₂) o ambos en hidrógeno (H₂), monóxido de carbono (CO) o gas de síntesis (H₂+CO), respectivamente. Las SOEC pueden integrarse térmicamente con

síntesis químicas, lo que permite reciclar el H₂O y el CO₂ capturado para convertirlo en gas natural o combustible sintético, metanol o amoníaco, con lo que se consigue una mayor eficiencia en comparación con las tecnologías de electrólisis de baja temperatura. La **reversibilidad** de los sistemas de óxido sólido (RSOC) entre ambos modos de forma dinámica durante el funcionamiento permite en un mismo sistema producir **electricidad** o producir **hidrógeno**, reversibilidad basada en la bidireccionalidad de los procesos electroquímicos que se producen en el sistema, lo que significa que pueden trabajar tanto en modo de **electrólisis (SOEC)** como en modo **pila de combustible (SOFC)**. Trabajando en modo SOFC se puede aprovechar el calor generado (subproducto) para generar más electricidad con sistemas combinados (Ej: girando turbinas de gas). La **flexibilidad** de estos sistemas reside en la capacidad de producir múltiples gases (syngas por coelectrólisis de H₂O+CO₂, CO por electrólisis de CO₂).

Otra de las grandes ventajas es que se basa en **métodos de producción escalables** y en **materias primas abundantes** como el níquel, el circonio y el acero, no en metales preciosos más costosos y escasos. Celdas de óxido sólido que proporcionen 1 TW de potencia en modo de pila de combustible requieren sólo la producción mundial de ZrO₂ durante un mes y la de Y₂O₃ durante 21 meses [44]. Para poner estas cifras en perspectiva: 24 horas de 1 TW de potencia generada mediante baterías de iones de litio requieren el litio correspondiente a ~160 años de producción de litio en 2012 para un sistema de pilas de combustible PEM requieren 53 meses de producción mundial de platino [44]. Un cálculo similar sugiere que la disponibilidad de iridio será un problema. Una sola planta de electrólisis de CO₂ de baja temperatura de 500 MW, como la prevista por De Luna et al. [45], requiere, con las cargas de IrO₂ utilizadas [46], aproximadamente dos tercios de la producción anual mundial de iridio [44].

La tabla 3 muestra una comparativa (materiales, productos, combustibles) de los posibles modos de funcionamiento de **RSOC** (SOFC y SOEC).

Tabla 3 Comparativa de sistema SOFC y SOEC (materiales, productos, combustibles)

	SOFC	SOEC [27–29]
	PILA DE COMBUSTIBLE	ELECTROLIZADOR
Esquema [47]		
Electrodo Oxígeno	LSM $ZrO_2 + 8Y_2O_3$, GDC	LSM $ZrO_2 + 8Y_2O_3$
Electrolito	Denso YSZ	Denso Ni-YSZ
Electrodo Combustible	Muy poroso	Poroso
Combustible	$(H_2, CO, CH_4) + O_2$	$(H_2O, CO_2) + O_2$
Electrodo Oxígeno	LSM	LSM
Producto	H_2O , calor, electricidad	H_2, O_2, CO

Un SOEC operando a un potencial termoneutro² (E_{tn}) para vapor (1,29 V) alcanza una densidad de corriente de electrólisis de $\sim 1,5 \text{ A/cm}^2$, mientras que un electrolizador PEM operado a potencial termoneutro para agua líquida (1,47 V) alcanza una densidad de corriente de $\sim 0,5 \text{ A/cm}^2$ (figura 11a) a composiciones de gas similares [48]. El funcionamiento a alta temperatura es aún más beneficioso en el modo de electrólisis de CO_2 [49–51], como se desprende de la figura 11b. Un menor voltaje de la celda se traduce directamente en menores costes operativos (menor demanda de electricidad por cantidad de gas producido), mientras que las mayores densidades de corriente se asocian a menores costes (se necesitan menos electrolizadores para alcanzar la capacidad requerida para la producción de gas). Por lo tanto, la motivación económica para una mayor adopción de la tecnología SOEC sigue siendo alta, siempre y cuando se aborden con éxito los principales desafíos (rendimiento, degradación y ampliación).

² Potencial termoneutro o mínimo potencial necesario para que toda la energía demandada por la reacción se aplique de forma eléctrica, es la suma del potencial reversible y el potencial térmico. Es el potencial requerido para mantener una reacción electroquímica sin generar calor. En condiciones standard de temperatura y presión el potencial reversible es de 1.23v y el termoneutro es de 1.481v en la electrólisis del agua

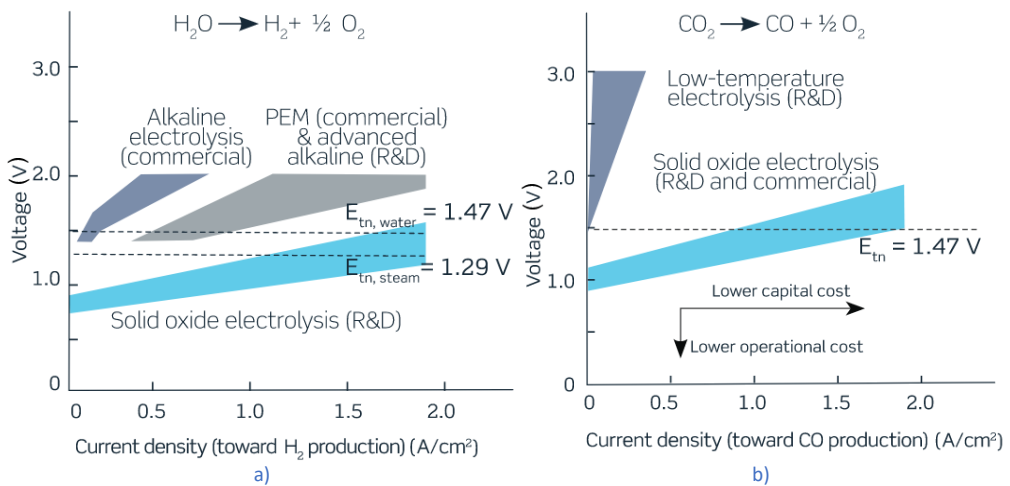


Fig. 11 Rangos de rendimiento típicos de las tecnologías de electrólisis de a) división de H₂O y b) la división de CO₂ [34]

La **coelectrólisis** no sólo puede tener un impacto positivo en el calentamiento global debido a que no se emiten GEI, sino que permite el almacenamiento de energía [51–53]. La mayoría de las investigaciones para la coelectrólisis de H₂O y CO₂, se basan en el uso de SOEC puesto que se trata de una tecnología más madura [49–51]. La determinación de la eficiencia farádica no es tan sencilla, puesto que se produce más de una reacción electroquímica. Como resultado, la eficiencia energética del proceso (η_{ener}) se calcula a partir de la corriente empleada de H₂ (I_{H_2}) y de la producción de CO (ICO).

Los sistemas SOEC son **sistemas modulares y flexibles** por lo que se puede escalar su diseño y fabricación en función de la capacidad del usuario adecuándose a los requerimientos de cada circunstancia. Esta ventaja supone poder fabricar sistemas SOC de un único módulo para un pequeño comercio de bajo consumo hasta sistemas con capacidades de generación de MW como puede requerir un sistema industrial medio.

La **integración de la tecnología** en otros procesos como la generación de productos químicos (amoníaco, hidrogenación, separación isótopos), fabricación de acero (reducción directa del hierro, atmósferas protectoras, inyección a altos hornos) o refinerías (desulfuración, hidrogenación, hidrocrackeo) con sistemas de generación de 1000 MW en este tipo de industrias con gran demanda e incluso la integración térmica acoplada afectan directamente en la descarbonización de los procesos productivos.

1.6 EL STACK COMO NÚCLEO DE LA TECNOLOGÍA

Los principales componentes de los sistemas SOC son la **celda electroquímica cerámica** (ánodo, electrolito y cátodo) [54] y el **interconector**, que conecta eléctricamente las celdas a la vez que distribuye los gases en toda el área activa de la celda. Una **unidad de repetición o *single repeat unit* (SRU)** consiste en una celda unitaria entre dos interconectores donde la cara de un interconector está en contacto con el electrodo de oxígeno y la cara del otro interconector está en contacto con el electrodo de combustible tal y como muestra la figura 12a. Para poder testear la SRU es imprescindibles otros componentes como sellos, recubrimientos protectores, colectores de corriente, malla plata, etc...El apilamiento de SRU conforma el **stack** que muestra la figura 12b.

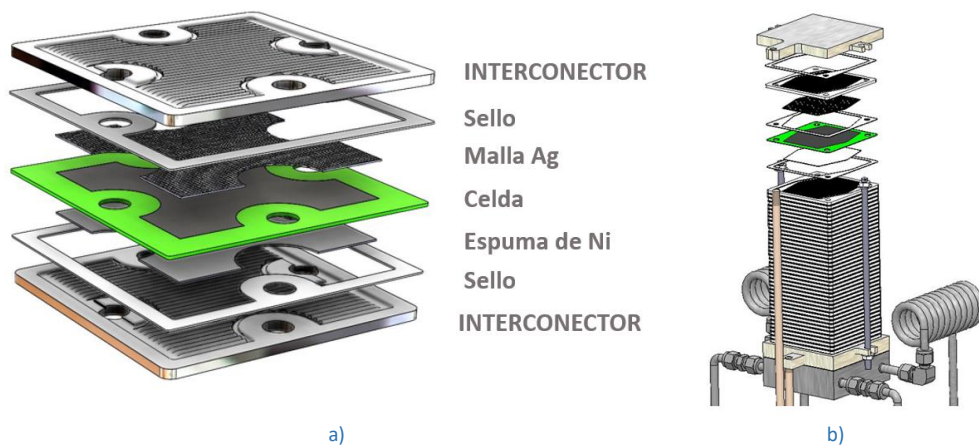


Fig. 12 Esquema de un sistema planar de SOC: a) Unidad de repetición (SRU), b) stack o apilamiento de SRUs

1.6.1 LA CELDA ELECTROQUÍMICA

Los materiales de las celdas suelen ser cerámicos [54] debido a las elevadas temperaturas de trabajo.

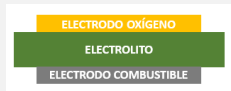

Existen diversas morfologías de celdas SOEC: **tubulares** (electrodo de combustible fabricado por extrusión sobre el que se deposita el electrolito y electrodo de combustible [55]), **planos** fabricados por *tape casting* y *screen printing* con mayor densidad de potencia y menor coste de fabricación en comparación con las celdas tubulares [56] e incluso configuraciones más complejas, como en forma de **panal** [21]. En esta tesis se ha decidido trabajar con sistemas planos.

En la celda encontramos a lado y lado del **electrolito** denso que conduce los iones dos electrodos porosos (**electrodo de oxígeno** y el de **combustible**). Las dos

principales arquitecturas de SOEC son la **celda soportada en el electrolito** (ESC) con un electrolito

grueso y electrodos finos, y la **celda con soporte catódico** (CSC) con electrodo de combustible grueso con electrolito y electrodo de combustible fino. Las diferencias entre el espesor de los componentes de la celda darán lugar a diferencias de temperatura, de funcionamiento y rendimiento tal y como se muestra en la tabla 4.

Tabla 4 Características de arquitecturas de la celda en SOEC: ESC y CSC

	VENTAJAS	INCONVENIENTES
<p>Celda soportada en el electrolito</p>  <p>ESC</p>	<p>soporte estructural relativamente fuerte por el denso electrolito</p> <p>Menos susceptible de fallar debido a la reoxidación del electrodo</p>	<p>Alta resistencia debido a la baja conductividad del electrolito</p> <p>Altas temperaturas de trabajo para minimizar las pérdidas óhmicas</p>
<p>Celda con soporte catódico</p>  <p>CSC</p>	<p>No presenta problemas de oxidación</p> <p>Menor temperatura de funcionamiento debido al uso de un electrolito fino</p>	<p>Baja conductividad</p> <p>Transporte de masa limitado debido al espesor del electrodo</p>

El componente principal en la mayoría de los diseños de celdas es la **circona estabilizada con itria (YSZ)** (en el caso de las celdas soportadas por electrolitos) o un compuesto de **Ni metálico e YSZ** (celdas soportadas por electrodos de combustible). El electrodo de combustible en SOEC se basa en la catálisis por Ni, un metal no noble con un suministro flexible. Para las aplicaciones menos exigentes, pueden utilizarse electrodos de oxígeno basados en LaMnO_3 (LSM), abundantemente dopado con Sr, mientras que las aplicaciones de mayor rendimiento requieren electrodos basados en conductores mixtos, como la lantano-estroncio-ferrita-cobaltita (LSCF) o la lantano-estroncio-cobaltita (LSC) [57]. Las capas finas (de 0,1 a 5 μm) de ceria dopada con gadolinia (CGO) se utilizan habitualmente para evitar la reacción entre los materiales del electrodo de oxígeno y la YSZ [58]. La figura 13 muestra un esquema de las diferentes capas que pueden conformar una celda y las reacciones típicas celda durante la electrólisis del agua.

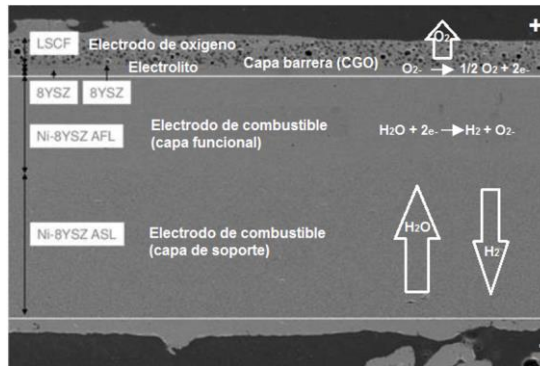


Fig. 13 Esquema sobre imagen SEM de las capas que conforman una celda y las reacciones electroquímicas

1.6.1.1 ELECTRODOS

Los electrodos son materiales **porosos** con una **buena conductividad para los iones** y los electrones y **permeables a los productos y reactivos** con buenas **propiedades catalíticas** para mejorar la velocidad de reacción y reducir las pérdidas por polarización. El electrodo crea una gran superficie que maximiza el área de contacto con los gases reactivos (combustible y oxígeno) y permite su difusión. La alta conductividad iónica y electrónica se puede conseguir utilizando compuestos que contienen dos materiales con alta conductividad iónica o electrónica y creando un gradiente de material de electrodo y electrolito [59]. La tabla 5 recoge los principales requerimientos de los electrodos de oxígeno y combustible.

Tabla 5 Requerimientos de los electrodos de combustible y oxígeno

ELECTRODO DE COMBUSTIBLE	ELECTRODO DE OXÍGENO
Reacción electroquímica del combustible	Reacción electroquímica del oxígeno [60]
NiO-YSZ	LSM [59], LSCF
Alta conductividad eléctrica	Alta actividad catalítica en reacción con oxígeno
Alta estabilidad al entorno reductor	Estable en entornos oxidantes a temperatura
Alta estabilidad a alta temperatura	Óxidos mixtos
Alta estabilidad rango de pO_2 (irá variando en el sistema en función generación de los subproductos) [59]	Metales nobles excluidos por coste

Electrodo de Combustible

El material más habitual es el NiO-YSZ. El YSZ ofrece una excelente estabilidad en condiciones reductoras y tiene la función de proporcionar la vía iónica. Tras la reducción, el níquel metálico proporciona la percolación electrónica al electrodo y catalizar la reducción del hidrógeno o el reformado de los combustibles de hidrocarburos ya que tiene una actividad catalítica muy alta hacia la oxidación del H_2 [61] (figura 14), sin embargo el níquel presenta un elevado coeficiente de expansión térmica (CET) y no puede utilizarse por sí solo, a este efecto se le suma los problemas de crecimiento de grano de Ni que conducen a un engrosamiento microestructural [62]. El papel de la YSZ, es reducir el CET, dificulta el engrosamiento del Ni y amplía el área del límite de la triple fase (TPB³) en la que puede tener lugar la reacción. Los mayores inconvenientes son la escasa estabilidad al óxido-rojo, la baja tolerancia al azufre y la deposición de carbono en los combustibles que contienen carbono [63].

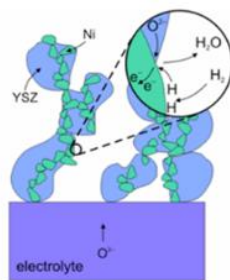


Fig. 14 Reacción de oxidación en la superficie del electrodo de combustible de Ni-YSZ [63]

Electrodo de Oxígeno

El electrodo de oxígeno debe tener una elevada actividad catalítica en la reacción del oxígeno [60] (figura 15) y ser estable en entornos oxidantes a altas temperaturas. El área de reacción se amplía introduciendo materiales con una alta conductividad iónica y electrónica al mismo denominados MIEC donde toda la superficie puede ser potencialmente activa [64]. Los potenciales materiales son los óxidos mixtos basados en perovskitas MIEC y la magnetita de lantano dopada con estroncio (LSM) [59] aunque está limitada por la escasa conductividad de los iones de oxígeno, lo que da lugar a una menor área del punto triple (TPB) que puede mejorarse mediante la adición de YSZ [65] o materiales alternativos como la cobaltita de lantano dopada con estroncio y hierro (LSCF) con mayor conductividad electrónica [66]. Uno de los mecanismos de degradación más problemáticos es el envenenamiento por cromo que afecta tanto al LSCF y con un efecto más pronunciado al LSM debido a la reducida área TPB [67] con la consecuente degradación del sistema.

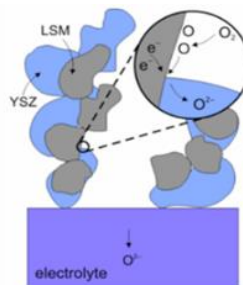


Fig. 15 Reacción de reducción en la superficie del electrodo de oxígeno de LSM-YSZ [63]

³ Punto triple (*Triple phase boundary*): Punto de encuentro entre el gas O₂, el electrodo y el electrolito. Es un punto crítico ya que es donde principalmente tiene lugar la reacción de reducción del oxígeno que permite el funcionamiento de la pila. El cromo difundido se coloca en las zonas del TPB en forma de Cr₂O₃ dificultando la reducción de las moléculas de O₂ (evitando formación de iones O²⁻ que son los encargados de transportar los electrones hacia el otro electrodo provocando una disminución de la corriente eléctrica que implica la pérdida de la corriente generada (SOFC) y por consecuencia el rendimiento del sistema.

1.6.1.2 ELECTROLITO

El electrolito transporta iones de óxido desde del electrodo de combustible hasta el de oxígeno por lo que debe ser un **buen conductor iónico, estable químicamente** en el gradiente de presión parcial de oxígeno entre los electrodos, con la **mínima conductividad electrónica** a la temperatura de funcionamiento, **impermeable** a los gases y una **buena sinterización** que permita estructuras densas. La mayoría de las investigaciones se han focalizado en tres clases principales de materiales: **Circona estabilizada con itrio (YSZ)** [68][69] con un buen compromiso entre las propiedades iónicas, la resistencia mecánica y la conductividad iónica ($\approx 2 \cdot 10^{-2} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ a 800°C) [68][69], Perovskita (La,Sr)(Mg,Ga) O_3 como **LSMG** y óxido de cerio (CeO_2) dopado con un 20% de óxido de gadolinio (Gd_2O_3) (**CGO**) como $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_2$ con mayor conductividad que la YSZ por lo que puede utilizarse a temperaturas de funcionamiento más bajas ya que a temperaturas inferiores a 800°C , la conductividad es dos órdenes de magnitud superior a la del YSZ [70]. Las desventajas del CGO son la mayor conductividad electrónica a bajas presiones de oxígeno que conduce a mayores corrientes de fuga disminuyendo la potencia de salida [59], el alto coste, la escasa estabilidad a altas temperaturas y la dificultad de procesamiento, que limitan su aplicación tecnológica [71,72].

La figura 16 muestra la conductividad iónica en función de la temperatura para los materiales electrolíticos más modernos [73].

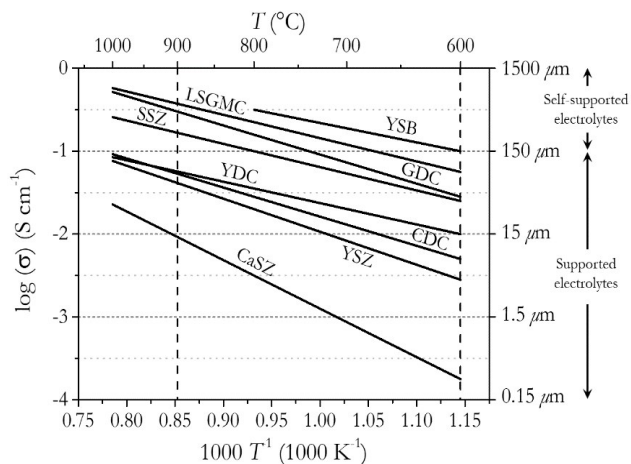
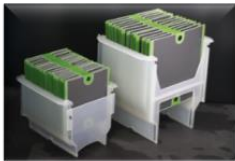
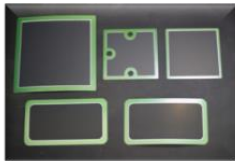


Fig. 16 Datos de conductividad iónica de los principales materiales de electrolitos para aplicaciones de SOC [73].

En esta tesis se han utilizado celdas comerciales planas de **SOFCMAN**, en la tabla 6 se muestran los materiales de cada uno de los componentes.

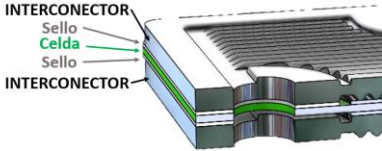
Tabla 6 Recopilación de materiales más utilizados como celda

	ELECTRODO OXÍGENO	ELECTRODO COMBUSTIBLE	ELECTROLITO
Estado del Aire	LSM, LSC, LSCF	Ni-YSZ	YSZ
SOFCMAN [74]	LSCF+GDC	Ni-YSZ	YSZ
	20 – 25 μm	400 μm	10 – 15 μm
			

1.6.1.3 EL SELLO

El sellado de las celdas es un elemento **imprescindible** para el buen funcionamiento del sistema dada la alta reactividad entre el oxígeno y el hidrógeno. El sello, en su distinta modalidad (compresiva o adherida), **evita las fugas de gases**, así como la difusión cruzada de los gases entra las dos cámaras. Los **sellos compresivos** pueden ser metálicos o base mica y los de tipo adherido pueden ser vítreos, vitrocerámicos o soldadura [75]. La tabla 7 muestra sus requerimientos y un esquema de la sección transversal de una SRU.

Tabla 7 Requerimientos y funciones de los sellos

FUNCIONES	REQUERIMIENTOS
<p>Evitar fuga de gases Aislar entorno</p>  <p>INTERCONECTOR Sello Celda Sello INTERCONECTOR</p>	Nula conductividad eléctrica ($\rho \geq 10^4 \Omega\text{cm}$)
	Estabilidad termomecánica
	Estabilidad química (T^a , gases, materiales) [76]
	CET ($10 - 12 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$)
	Tolerancia al ciclo y choque térmico
	Simple de colocar y manipular
	Coste competitivo

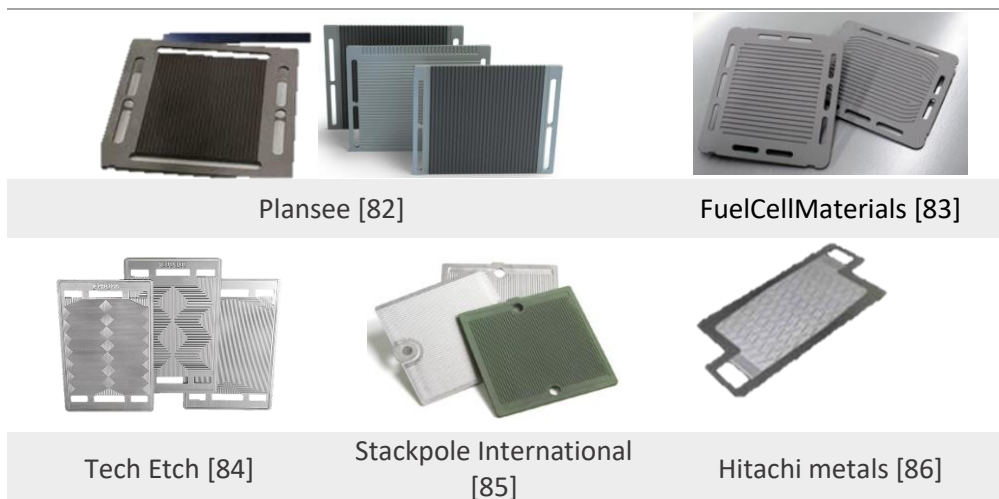
Un fallo del sellado puede provocar una combustión, disminuyendo el volumen de gases reductores y creando un **punto caliente** que corroerá materiales y reoxidará

el níquel del electrodo de combustible generando tensiones que formarán grietas en los materiales cerámicos en contacto [77] y la consecuente degradación del sistema.

1.7 LOS INTERCONECTORES EN LA TECNOLOGÍA SOC

El interconector, en contacto con el electrodo de oxígeno de una celda y el de combustible de la siguiente celda, **conecta eléctricamente** el sistema a la vez que **distribuye de los gases** [78] y proporciona **resistencia mecánica** e integridad al sistema [77,79–81]. En esta tesis se ha optado por diseñar interconectores planos [72,80]. La tabla 8 muestra varios diseños de interconectores planos de diversos fabricantes (*Plansee, FuelCellMaterials, Stackpole, Hitachi*) con diferentes tecnologías (estampación, mecanizado por hilo, pulvimetalurgia) y composiciones (contenidos en cromo entre 22 – 95%, con adiciones de tierras raras).

Tabla 8 Recopilación de diferentes diseños de interconectores planos y proveedores/fabricantes



El diseño de los canales varía en función del fabricante, la figura 17 muestra diferentes tipologías posibles de canales.

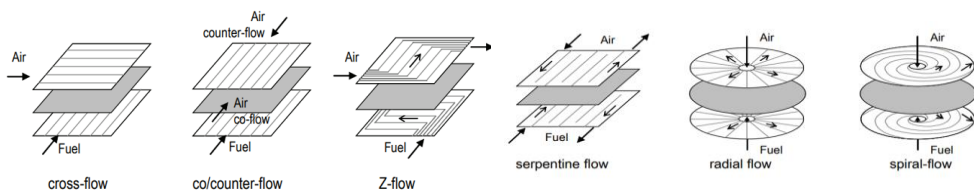


Fig. 17 Esquema de las diferentes tipologías posibles de canales en interconector plano [87]

Los requisitos para la buena elección de un material de interconexión plano se enumeran a continuación [88–90]:

- **Alta conductividad electrónica** para transportar la corriente entre celdas adyacentes y al circuito exterior sin pérdidas significativas con resistencias eléctricas $<100 \Omega$.
- **Suficiente conductividad térmica** ($> 5 \text{ W/mK}$) para permitir que el calor generado sea conducido entre los electrodos
- **Coefficiente de expansión térmica** del orden del resto de los materiales que conforman la SRU (normalmente $10^{-11} - 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [88].
- **Estabilidad dimensional, microestructural y química** en los entornos oxidantes del electrodo de oxígeno y reductores del electrodo de combustible y estabilidad al gran gradiente de presión parcial de oxígeno entre el lado del electrodo de oxígeno y del electrodo de combustible.
- **Compatibilidad química** con los materiales del electrodo de oxígeno y el del combustible.
- **Alta densidad** para tener una **baja permeabilidad** al oxígeno y al hidrógeno y así evitar la combinación directa de combustible y aire.
- **Rentabilidad** en términos de materias primas y fabricación, especialmente en el caso de las SOC planas, en las que la interconexión es el componente más voluminoso.

La presente tesis se centra en el desarrollo de **interconectores metálicos** para sistemas SOC de **geometría plana**.

1.7.1 MATERIALES PARA FABRICAR EL INTERCONECTOR

Las condiciones extremas de trabajo a las que se encuentra expuesto limitan la elección del material a un número reducido de materiales. Los materiales cerámicos derivados del LaCrO_3 dopados con Sr, Mg o Ca [71,73,79,91] al incrementar la temperatura se incrementa su conductividad eléctrica, pero por otra parte se ha demostrado que su conductividad disminuye al aumentar la presión parcial de oxígeno [79][92] por lo que el material no es óptimo. La elevada fragilidad de los materiales cerámicos hace difícil su conformado a este hecho se le suma su elevado coste por lo que no son materiales que se utilicen en la actualidad.

Debido a los grandes avances que han supuesto mejoras tanto en el electrodo como el electrolito han permitido que las temperaturas de trabajo oscilen entre los $750\text{--}850^\circ\text{C}$ por lo que trabajar con materiales metálicos como los aceros inoxidable [67,93] es viable debido a que presentan procesados más simples, son más

económicos y presentan una mayor conductividad eléctrica que los cerámicos facilitando la fabricación de formas complejas. La tabla 9 muestra una comparativa de requerimientos y propiedades de materiales cerámicos frente a los metálicos.

Tabla 9. Comparativa de requerimientos de interconectores metálicos y cerámicos

	METÁLICOS	CERÁMICOS
Tª Trabajo	Uso entre 750-850°C	Uso elevadas temperaturas (>900°C)
Propiedades	Buenas propiedades mecánicas	Resistente a oxidación
	Buena conductividad eléctrica	Frágiles
Procesado	Fácil	Difícil
Coste	Asumible	Elevado
Materiales	AISI 430 [94] [95–103] AISI 441 [104] Crofer 22 APU [105,106] Crofer 22 H [107] E-Brite [108] Sanergy HT [109] ZMG 232 [110]	Derivados del LaCrO ₃ dopados con Sr,Mg o Ca [71,73,79,91])

La **vida útil** de un interconector metálico la podemos definir de dos maneras, la primera es efecto del tiempo que transcurre antes de que el **espesor de la capa de óxido alcance un espesor crítico** en el que se puede llegar a producir el desprendimiento o descamación. Este efecto es debido al desajuste de CET entre el FSS y el óxido de cromo que ha crecido por efecto térmico en el tiempo [111]. Liu et al. [112] estimaron que el espesor crítico de esta capa de óxido de cromo para el Crofer APU 22 es de 11.4 µm prediciendo una vida útil de aproximadamente 4750h a 800°C, aunque esta aproximación para predecir la vida útil presenta un alto grado de incertidumbre debido a que la escala de óxido de cromo generado no es uniforme sobre toda la superficie [113]. La segunda es el **tiempo para agotar la aleación de cromo** por debajo del nivel en el que se produce la oxidación de ruptura o descamación. Esto puede calcularse a partir de la velocidad de oxidación y el contenido inicial y crítico de cromo en la aleación. Quadakkers et al. [114] publicaron estudios deduciendo una expresión dependiente del tiempo de rotura de la capa de alúmina en el acero. En estudios publicados por Huczkowski et al. [115] se ha demostrado que el valor era aplicable para aleaciones con contenido en cromo generadoras de óxido de cromo. La difusión del cromo en el acero es mucho más rápida que la velocidad de oxidación, es decir, el perfil de agotamiento del cromo se encuentra por debajo de la escala de formación de óxido. En la mayoría de los casos,

este efecto es aplicable para los aceros inoxidable ferríticos oxidados a 800-900 °C [111, 110].

Con el objetivo de evitar los fenómenos de corrosión para resistir el exigente entorno de funcionamiento de los sistemas de óxido sólido a alta temperatura, se han desarrollado aleaciones metálicas resistentes a la temperatura, entre las más utilizadas son las de Fe-Cr, basadas en cromo, de Ni-Fe-Cr, aceros inoxidable ferríticos y austeníticos. Las aleaciones de cromo y aceros con cromo son los más estudiados como materiales para el **interconector** [118].

Los aceros inoxidable **austeníticos** cristalizan en una estructura cúbica centrada en las caras (FCC) y muestran una mayor resistencia a la oxidación y un coeficiente de expansión térmico elevado ($18-20 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) [67] además en este caso son difíciles de conformar para obtener formas complejas [119].

Los aceros inoxidable **ferríticos** (FSS) que cristalizan en una estructura cúbica centrada en el cuerpo (BCC) han ganado más atención debido a su CET de $11.5-14 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [67] similar a los otros componentes de la celda (CET = $10.5-12.5 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) para no comprometer la funcionalidad del sistema, a su bajo coste y su elevada conformabilidad que facilita la obtención de formas complejas [119].

Para evitar una agresiva corrosión, los aceros inoxidable están diseñados para formar un óxido protector de crecimiento lento sobre el material base como es el Cr_2O_3 que puede llegar a proteger al interconector de una mayor degradación, aunque la resistencia eléctrica se verá incrementada lo que hace decrecer la conductividad electrónica del interconector [67,93,120][71].

A elevadas temperaturas (700-900°C) el Cr_2O_3 da lugar a **especies volátiles** ($\text{CrO}_2(\text{OH})_2$) lo que conduce a una mayor tasa de oxidación y un posible **envenenamiento del electrodo de oxígeno** de la celda en los sistemas SOC. Es conocido que las especies volátiles de Cr (VI) liberadas del material del interconector se depositan en los sitios TPB electroquímicamente activos [121] como aleatoriamente a lo largo de la interfaz cátodo/electrolito [122,123]. Aunque los mecanismos exactos de deposición y envenenamiento siguen siendo objeto de debate, está claro que el voltaje de la celda se degrada más rápidamente de lo habitual en presencia de especies volátiles de Cr [124] [125,126]. Esta volatilización se puede limitar añadiendo algunos **elementos aleantes** como el Mn y el Ti [90]. En aleaciones basadas en hierro, las adiciones de manganeso dan lugar a la formación de una doble capa, la capa interior está compuesta por Cr_2O_3 y la exterior por la espinela Cr_2MnO_4 [127]. Esta espinela presenta una conductividad mayor que el Cr_2O_3 lo que supone una mejora en las propiedades eléctricas de la capa de óxido. El efecto de algunos de los aleantes (Mn, Si, Al, Y, Nb) se describen en la tabla 10.

Tabla 10 Comparativa de efectos aleantes en la composición del FSS [71]

	%	EFECTO
Mn [96,128]	0.3 – 2%	Minimiza la evaporación del Cr
Si	Subproducto fabricación (desoxidante) [129]	Evitarlo lo mínimo posible
Mo, Cu	0.5 – 1.5%	Aumentan resistencia corrosión temperatura
Al	< 0.05%	Baja velocidad oxidación
Y	0.05%	Mejora adherencia Cr ₂ O ₃
Nb,Ti,Ta [90]	>0.5%	Alta resistencia a fluencia

Aleaciones de composición química diseñada mediante adiciones de aleantes mejoran la retención del cromo y la reducción en la velocidad de oxidación, aunque incrementan el coste de los materiales ya existentes en el mercado [128]. El Crofer 22 APU [130] es un material específicamente diseñado con un contenido en cromo alrededor del 22% usado en la fabricación de interconectores macizos con un coste elevado.

Existen numerosos estudios sobre materiales como AISI 441 o AISI 430 con contenidos en cromo entre 16-22% [95–103]. En la actualidad, los estudios sobre interconectores se centran principalmente en aceros **inoxidables ferríticos** (FSS) con contenidos en cromo entre 16-26% [120] que suelen obedecer la ley de velocidad parabólica y la velocidad de oxidación del Cr₂O₃ entre $10^{-14} - 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4}$ en aire a 800 °C [109,131–134]. La tabla 11 muestra una recopilación de las diferentes composiciones químicas de aceros inoxidables que se están estudiando en la actualidad en la fabricación de interconectores [126,131,135–138].

Tabla 11 Recopilación de composiciones químicas presentadas en la literatura para interconectores

	Crofer 22H	Crofer 22APU	ITM (PM)	CFY	SUS 430	Sanery HT	ZMG 232	Ducrolloy	Fe-Cr- Mn
Fe	76.5	78	<74	5	81	Bal.	Bal.	5.4	Bal.
Cr	20-24	20-24	26	95	17	22	-	92.9	16.6
Mo	-	-	X	-	-	1	22-22.4	-	2.09
Mn	<0.8	0-3-0.8	-	-	0.69	<0.5	0.48-0.5	-	1.05
Ni	<0.5	-	-	-	-	-	0.26- 0.33	-	-
Si	0.1-0.6	<0.05	-	<0.12	0.75	<0.3	0-0.4	-	0.038
P	0.05	<0.05	-	-	-	-	-	-	0.0094
S	<0.006	<0.02	-	-	-	-	-	-	<0.001
C	0.007	0.004	-	<0.025	0.12	<0.05	0.02	0.01	0.002
N	<0.04	-	-	<0.03	-	-	-	0.014	-
Al	<0.10	<0.5	-	<0.12	-	-	0-0.21	-	-
W	1-3	-	-	-	-	-	-	-	-
Nb	0.2-1.0	-	-	-	-	0.75	-	-	-
Ti	0.02-0.2	0.03- 0.2	X	-	-	X	-	-	0.52
La	0.04-0.2	0.04- 0.2	-	-	-	-	0.04- 0.08	-	0.005
Cu	<0.5	<0.5	-	-	-	-	-	-	-
Zr	-	-	-	-	-	-	0.2-0.22	-	0.11
Y ₂ O ₃	-	-	x	0.02-0.2	-	-	-	0.48	0.018

Los interconectores pueden llegar a suponer el 46% del coste total de los componentes del sistema [139,140] por lo que cualquier reducción en el coste de los materiales reducirá el coste total del sistema de forma evidente.

En esta tesis se ha trabajado con **aceros inoxidables ferrítico (FSS)** de alto contenido en cromo entre 22 - 35% y adición de aleantes minoritarios como manganeso o molibdeno.

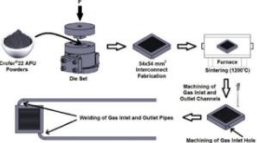
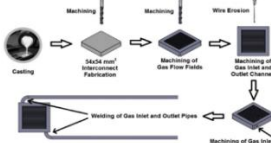
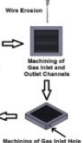
1.7.2 TECNOLOGÍAS DE FABRICACIÓN DE INTERCONECTORES

En el caso de los interconectores **cerámicos** se obtienen mediante fundición en cinta o **tape casting** ($\text{La}_{0.8}\text{Ca}_{0.2}\text{CrO}_3$ (cromita de lantano) [78]), **infiltración sin presión** [141] (materiales compuestos matriz cerámica con 60% vol TiC/NiCr) o **impresión 3D** [142] más beneficioso que el mecanizado tradicional debido al ahorro de material.

En el caso de los interconectores metálicos, las tecnologías de fabricación existentes las podríamos clasificar en [143] **estampación** a partir de fundición con **mecanizado** posterior para obtener las dimensiones o geometrías deseadas [144] y como alternativa a los métodos tradicionales, mediante las tecnologías de **pulvimetalurgia**

convencional a partir de polvo metálico atomizado. La obtención de formas casi finales y la menor cantidad de material residual son las principales ventajas del método de PM sobre los métodos convencionales [90]. La tabla 12 muestra una comparativa de factores como procesado, aprovechamiento materia primera, productividad, consumo energético, tiempo, etc. de las **técnicas de fabricación** de interconectores metálicos (FSS) convencionales a partir de fundición frente a la pulvimetalurgia convencional de prensado y sinterizado.

Tabla 12 Comparativa procesado FSS con alto %Cr (≥22%)

INOXIDABLES FERRÍTICO (FSS) alto %Cr (≥22%)	POLVO	FUNDICIÓN	
Técnica de procesado [145]	PULVIMETALURGIA CONVENCIONAL 	ESTAMPACIÓN 	MECANIZADO 
Procesado FSS con alto %Cr	bueno	Complicado	bueno
€ materia prima	alto	Bajo	bajo
Flexibilidad materia prima	muy alta	muy baja	muy baja
Productividad	alta	muy alta	muy baja
Tª máx. Trabajo	750°C – 850°C	750°C	750°C
€ maquinaria	alto	muy alto	alto
Tiempo procesado	medio	Bajo	muy alto
Residuo generado	muy bajo	Bajo	alto
Reaprovechamiento o residuo generado	alto	Bajo	muy bajo
Aprovechamiento materia prima	muy alto	Alto	bajo
KWh/Kg producido [146]	2 (polvo) + 5 (PM)	8–11 (fundición) + laminación + estampación	8-11 (fundición) + laminación + 15 (mecanizado)

En esta tesis se ha optado por la **tecnología pulvimetalúrgica convencional** de prensado y sinterizado como método de fabricación del interconector metálico. La densidad del material sinterizado y la calidad por posibles pérdidas de material debido a la complejidad de la geometría del interconector, así como las posibles distorsiones son las grandes problemáticas a resolver en su industrialización.

1.7.3 ESTADO DEL ARTE INTERCONECTOR FABRICADOS POR PULVIMETALURGIA CONVENCIONAL

La literatura es abundante en cuanto a interconectores mecanizados pero el número de estudios en los que se ha optado la pulvimetalurgia son muy limitados. Scott y Dunand [144] produjeron interconectores denominados E-Brite por PM y por método de infiltración en fusión caracterizando sus propiedades metálicas. Pero hasta los estudios de Glatz et al. y Antepará et al. [147,148] no se habían publicado estudios de eficiencia de interconectores metálicos (Crofer 22, ZMG 232 y FeCr (70:30)) por PM en sistemas SOC, así como la relación de la porosidad con la conductividad eléctrica o eficiencia. El mismo grupo de investigadores estudió los interconectores fabricados por PM a partir de polvos de Crofer 22, ZMG232 y FeCr (70/30) e investigaron la relación entre la conductividad eléctrica y la porosidad [147,149]. Estas aleaciones en términos de CET fueron compatibles con el resto de los componentes el sistema SOC.

Plansee ha sido uno de los primeros fabricantes que ha iniciado procesos de fabricación de interconectores metálicos por PM con materiales base cromo (95%) y base hierro (20% Cr) [150,151]. Durante los últimos años las patentes de este fabricante han ido focalizadas tanto a la adaptación de la composición química del material base hierro con adiciones de Y_2O_3 (0.2–2%), aluminio (0-10%) o tierras raras (0.005–5%) en contenidos muy bajos para mejorar la resistencia a corrosión a temperaturas de trabajo, así como la resistencia mecánica y en el caso de las aleaciones base cromo en la adición de 1% Y_2O_3 con zonas enriquecidas en aluminio. Los procesados que presentan no son sinterizaciones convencionales ya que habitualmente realizan tratamientos adicionales como **tratamientos al vapor** (formación de magnetita para tapar/reducir porosidad superficial y mejorar la estanqueidad), **soldaduras, calibrados** (densificar el material y reducir la porosidad para mejorar la impermeabilidad y reducir la resistencia eléctrica del material) o tratamiento previo (eliminar ligantes “*debinding*” o lubricantes). La tabla 13 muestra una recopilación de las principales publicaciones y patentes de interconectores fabricados por PM.

Tabla 13 Resumen de los diferentes procesos de fabricación de interconectores publicados con base PM [150–156].

FABRICANTE	PATENTE	MATERIAL	FASES DE PROCESO
Plansee	US9029044B2	95%Cr(<160 μ m), 0.18%Al, 5%prealeado, 0.05Y, 1%microwax	M1+P1 (800MPa) +Pre- S1+P2 (500-1000MPa) +S1(1450°C, H ₂) +Pre- oxidación (950°C, aire) +chorreado
	US 5302	0.2-2% Y ₂ O ₃ , 0- 20%Fe,0-10%Al	P1 (en caliente, isostático)
	EPO570072	0-0.5%Tierras raras, 0.1-32% (Fe,Ni,Co), >30% (Al,Ti,Zr,Hf),>10% (V,Nb,Ta,W,Re),>1% (C,N,B,Si)	P1+S1+ revestir +laminar en caliente
	US5733682	Cr-5%Fe-1%Y ₂ O ₃	-
	US7390456	20%Cr, Fe+metal prealeado+comp.cerá mico	P1+S1+soldadura para forma final
	US2006/192323	-	P1+S1+TAV+P2
	US10211465B2	>80% Cr (12 μ m tamaño poro)	-
	-	Cr,5% Fe, 1% Y ₂ O ₃ (Mo,Ti,Mn) ITM (Fe,26%Cr)	Prealeado+S1+rodillado +mecanizado
	-	Cr,5% Fe, 1% Y ₂ O ₃ (Ducrolloy)	P1(1000KN) +S1+laminado
Stackpole International powder metal	WO2017/029639	93-96% Cr (1-20 μ m), 3-5% Fe, 0.65% lubricante, 1.2%MgO	M (120°C) +P1+ <i>debinding</i> (300- 500°C) +S1 (1150- 1380°C) +oxidación

1.7.4 LA PULVIMETALURGIA CONVENCIONAL

La definición ISO describe la **pulvimetalurgia** (PM) como *“aquel tratamiento térmico de un polvo o compacto a una temperatura inferior a la de fusión del componente principal de tal manera que se aumente su resistencia mediante la unión de sus partículas”*.

La **pulvimetalurgia convencional** es la técnica de fabricación de componentes metálicos a partir de la **compactación** de **polvos** metálicos en un **utillaje** o molde con el negativo de la pieza y un posterior **tratamiento térmico de sinterización** en un horno de **atmósfera controlada** y a una **temperatura** inferior a la del punto de fusión de la composición del metal base.

Las etapas de la pulvimetalurgia convencional se muestran en la tabla 14.

Tabla 14 Etapas de proceso de pulvimetalurgia convencional

MATERIA PRIMA



Polvo de metal puro o aleación metálica (hierro, cobre, bronce, acero, latón) de morfología (esponja, irregular, esférico o laminar) obtenidos por electrólisis, descomposición de carbonilos, atomización⁴ o reducción de óxidos y nitrurado

MEZCLADO (M1)



Al polvo base se le pueden añadir elementos como el grafito, níquel, cobre para alcanzar la composición final deseada o lubricantes imprescindible en la fase compactación. El resultado es una mezcla homogénea de polvo metálico. La mezcla resultante debe ser homogénea y fluir libremente. La fluencia y densidad aparente son parámetros críticos para obtener una óptima carga de la matriz.

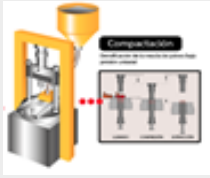
UTILLAJE



La mezcla de polvo se compactada en un utillaje que tiene la forma del negativo final de la pieza bajo una determinada presión.

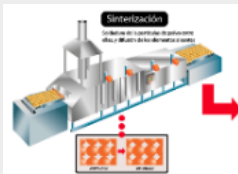
⁴ Se parte de metal fundido que se descompone en pequeñas gotas y solidifica antes que contacten con una superficie sólida o entre ellas por el impacto de chorros de líquido (agua) o gas (N₂, Ar y aire). Todas las partículas obtenidas presentan la misma composición química.

COMPACTACIÓN (P1)



El material se carga en el interior del utillaje por gravedad y se aplica una presión uniaxial (80-1500 MPa) en función de la densidad final deseada. La pieza extraída puede ser manipulada, presenta una cierta consistencia mecánica y se le denomina pieza en “verde”. [157,158]

SINTERIZACIÓN (S1)



Consiste en un ciclo térmico en hornos continuos a velocidad y atmósfera controlada siempre a temperatura inferior al punto de fusión del material base (750-1300°C). La sinterización provoca puntos de unión o soldadura entre las partículas de polvo, así como la difusión de elemento aleantes mediante difusión en estado sólido.

La pieza sinterizada final debe ser estructuralmente funcional, con una elevada precisión dimensional en diámetro, un nivel de microporosidad controlado, con suficiente resistencia y densidad. La repetibilidad y fiabilidad en grandes series de producción es otra gran ventaja de esta tecnología. Existen multitud de procesos posteriores que pueden llevarse a cabo una vez el componente ha sido sinterizado [111]: **mecanizado**, **tratamientos térmicos** (conseguir dureza y resistencia), **calibrado** o “repreñado” (cerrar porosidad, densificar o mejorar precisión de cotas), **infiltración** [112,113] o **impregnación** y alguno previo como **la sinterización previa** (mínima temperatura y tiempo de sinterizado donde se generan mínimos cuellos de soldadura donde eliminamos lubricante para poder calibrar posteriormente). Estos procesos adicionales o complementarios tienen como objetivo obtener un componente funcional.

La pulvimetalurgia convencional está considerada una tecnología **verde, respetuosa con el medio ambiente** y requiere de un **menor consumo energético** frente a la estampación o mecanizado a partir de fundición [146]. La gran ventaja de esta tecnología es la capacidad de producir piezas estructurales complicadas de gran precisión dimensional en grandes series con costes razonablemente bajos creando diseños inviables de obtener mediante otras tecnologías o con unos elevados costes de producción.

La fabricación del interconector en esta tesis requiere la fase de compactación del polvo metálico, con forma y tamaño definido, seguido de la sinterización de la

preforma compactada. Para cumplir con los requerimientos del interconector no se descartan tratamientos posteriores adicionales como el rectificado o calibrado.

1.7.4.1 PROPIEDADES DEL MATERIAL EN POLVO

La **fluencia** de la mezcla se basa en el tiempo (s) que una cantidad de polvo determinada (50 g) tarda en pasar a través de un embudo Hall de apertura normalizada. La velocidad en la que el polvo es capaz de llenar la cavidad de la matriz de compactación en la fase de prensado la marca su fluencia. Factores ambientales como la humedad, la morfología, el tamaño o superficie específica ($< 20 \mu\text{m}$) de la partícula o la fricción entre ellas pueden generar alteraciones en la fluidez de la mezcla. Fluencias deficientes pueden causar diferencias en la distribución de densidad del compacto debido a la heterogeneidad de la carga en la matriz.

La **densidad aparente** del polvo define el volumen ocupado por una masa de polvo que afecta directamente al diseño de los utillajes de matricería en la etapa de compactación, así como en la magnitud de los movimientos de la prensa y en la cámara de la matriz. La distribución, tamaño, morfología y rugosidad de la partícula afectaran a la densidad aparente.

1.7.4.2 COMPACTACIÓN DEL MATERIAL EN POLVO

La compactación uniaxial convencional requiere la aplicación de una presión que se realiza a través de los punzones móviles que se mueven de manera vertical. Se pueden diferenciar tres movimientos diferenciados: el llenado de la cámara de la matriz, la compactación y la extracción o expulsión del compacto. La compactación uniaxial simple es cuando el punzón inferior está fijo durante la aplicación de presión y la de doble acción donde ambos punzones se desplazan. La fricción existente entre las partículas y las paredes de la matriz limitan la densificación del material al actuar contra la presión exterior aplicada por el punzón efecto que se puede minimizar mediante la adición de lubricantes sólidos en la mezcla.

Componentes con mayores densidades presentan mejores propiedades mecánicas a costa de incrementar los costes por el mayor aporte de energía y mayores esfuerzos sobre los utillajes de compactación. Las **curvas de compresibilidad** de un material muestran la evolución de la densidad en función de la presión durante la compactación del material. Al inicio de la compactación el material no presenta resistencia mecánica, las partículas están sueltas y no se ha visto alterada su densidad aparente. Al aplicar una presión se producen fenómenos de **reordenamiento** del material para ocupar espacios vacíos. Una **deformación elástica** de las partículas que las aproxima y densifica y una **deformación plástica** de las

partículas sometidas a mayor esfuerzo con incremento mayor de la densidad y una **deformación global** del material a medida que va quedando menos espacio entre las partículas. El material incrementa su resistencia a fluir plásticamente debido al endurecimiento por deformación de las partículas y al endurecimiento geométrico por el incremento en el área de contacto. La expulsión del compactado de la matriz puede ser negativa (baja la matriz) o positiva (sube el punzón inferior). La elección del material y de recubrimiento de los utillajes vendrá marcada por la composición del material a compactar (módulo de Young) y el acabado superficial o rugosidad. En la fase de diseño de utillajes y matricería se tienen en cuenta radios que mejoran el flujo del material como el cono de salida que mejora la extracción con la finalidad de obtener un compacto sin defectos. El coeficiente de sinterización (K_s) del material es un parámetro imprescindible en el diseño de utillajes cuando las dimensiones finales están fijadas. La K_s se define a partir de las dimensiones diametrales del compacto o de la propia matriz y el sinterizado.

En esta tesis, técnica y económicamente hablando, se quiere alcanzar una **alta densidad** del compacto sin defectos con el **menor aporte de presión de compactación**.

1.7.4.3 SINTERIZACIÓN DEL COMPACTO

El proceso de sinterizado se basa en aplicar temperatura al compacto bajo atmósfera controlada con el objetivo de conseguir resistencia mecánica y dureza. Durante la sinterización tenemos difusiones de metales entre sí (las más habituales en estado sólido), reacciones químicas del componente con la atmósfera o cambios estructurales en función de la composición del material. La temperatura habitual de sinterización se encuentra entre el 70-80% de la temperatura de fusión del material compactado, en el caso de los aceros está entre 1120 – 1350°C. Debido a la propia naturaleza de los aceros inoxidables estos se sinterizan a temperaturas más elevadas ($T > 1200^\circ\text{C}$) aunque el aumento de temperatura conlleva un crecimiento de tamaño de grano que puede reducir su resistencia mecánica al disminuir la densidad de límites de grano que impiden el movimiento de dislocaciones de estos aceros inoxidables. En aceros convencionales, la difusión se acelera con el incremento de la **temperatura** y el mayor contacto entre partículas, generando mayor número de cuellos de soldadura y en consecuencia mejorando las propiedades mecánicas y la densidad. La difusión en estado sólido produce un cambio dimensional que ya se prevé en la fase de diseño. En la etapa de sinterización se debe garantizar un mínimo de 20 minutos de isoterma a la temperatura de sinterización del material para hornos de cinta y 80-100 minutos para los de alta temperatura de viga galopante.

El proceso básico de sinterización de los aceros lo podemos dividir en las siguientes etapas:

- **Eliminación** del lubricante y/o aglutinante de la mezcla utilizado en la compactación
- **Reducción** de la posible capa de óxido de la superficie de los granos de polvo del compacto para obtener una óptima soldadura entre granos. La **atmósfera** de sinterización siempre es **controlada** y con **carácter reductor** para reducir posibles óxidos y evitar la oxidación
- Formación de **cuellos de soldadura** entre partículas ($T > 1100^{\circ}\text{C}$). La cantidad, forma y tamaño definen las propiedades mecánicas del sinterizado
- **Enfriamiento** del componente sinterizado para poder ser manipulado y que no se oxide

La sinterización, en función del sistema de transporte y la temperatura, se lleva a cabo en hornos de cinta convencional o de viga galopante para temperaturas elevadas ($T > 1150^{\circ}\text{C}$ y hasta 1350°C) y hasta atmósferas del 100% H_2 . El sistema de transporte es el que marca la diferencia entre el horno de cinta, de viga, de empuje o de rodillos. En función del horno la colocación de los compactos también varía, ya que en hornos de cinta se pueden colocar sobre la propia cinta, sobre mallas o sobre placas de grafito sin superar los 1140°C y para componentes con un contenido en carbono $\geq 0.2\%$. En los hornos de viga galopante los compactos se colocan sobre placas cerámicas en el interior de gavetas perforadas controladas dimensionalmente tras cada sinterización para evitar atranques en el horno. El exceso de carga puede suponer gradientes de temperatura que se puede traducir en un gradiente dimensional por lo que puede que las tolerancias nos limiten el número de capas. El horno de sinterizado se puede dividir en las siguientes zonas tal y como muestra la figura 18:

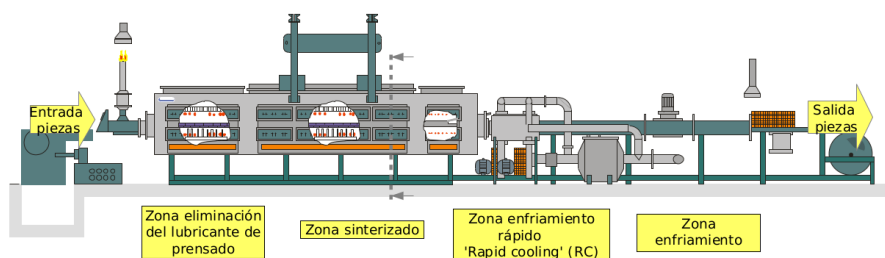


Fig. 18 Esquema general de un horno continuo de cinta

- **Zona de carga** (ubicación de los componentes compactados).
- **Zona de eliminación de lubricante** (elimina el lubricante y/o aglutinante)

- **Zona de sinterización o alta temperatura** (temperaturas entre 1120 – 1350°C con tolerancias de ± 10 °C)
- **Zona de enfriamiento** (se alcanza la temperatura ambiente)

Existen dos tipos de cámara de trabajo o mufla para los hornos de sinterización convencional en función del material: cerámica que son porosas o metálicas que son estancas. En el caso de los hornos de alta temperatura el mismo aislante térmico hace la función de mufla.

Las rampas de calentamiento/enfriamiento vienen definidas por la combinación de la temperatura (controlada por termopares básicamente de tipo S: Pt/Pt10%Rh), el tiempo o velocidad y la atmósfera (combinaciones de N₂/H₂, con % de gas natural o 100% H₂ para hornos estancos) que influyen en la eliminación del lubricante, de proceso de difusión y la posible formación de fases.

El control de los gases de atmósfera se realiza mediante paneles de gases y caudalímetros, aunque cada horno tiene prefijados sus caudales basados en las especificaciones del proveedor y sus dimensiones. Parámetros como el **punto de rocío** (mide la concentración de agua en grados centígrados que indica la temperatura a la cual el vapor de agua existente condensa) y la cantidad de **oxígeno libre** (mV)⁵ medido con sonda lambda, determinan el contenido de la atmósfera de sinterización. Cada valor de °C del punto de rocío se asocia a una cantidad de ppm de agua, por lo que se buscan puntos de rocío lo más bajos posibles. Los diagramas de *Ellingham-Richardson* muestran como a 1120°C reduciremos óxidos cuando $pO_2 < 10^{-3}$ (para el hierro) y $pO_2 < 10^{-19}$ (para el cromo). La sinterización de aceros en hornos de cinta a 1120°C requiere de valores > 1050 mv y temperaturas $< (-15^\circ C)$.

A diferencia de los hornos de cinta, lo de viga o alta temperatura disponen de un control y regulación automática de presión interna que aseguran en todo momento que no exista aire en el proceso y una correcta renovación de la atmósfera de trabajo a presiones de 5 – 15 mBar.

La atmósfera base nitrógeno no es apta para la sinterización de aceros inoxidables ferríticos ya que al reaccionar el nitrógeno con el cromo se produce sensibilización del material [110], aunque si se requieren propiedades específicas de dureza se utiliza combinada con hidrógeno en la sinterización de inoxidables austeníticos. En el caso de los aceros inoxidables ferríticos se suele sinterizar en **vacío o hidrógeno**. La sinterización de aceros inoxidables ferríticos en esta tesis se ha realizado en hornos de alta temperatura con atmósfera 100% hidrógeno, puntos de rocío entre (-

⁵ $\text{Log}(PO_2) = (-0.678) - (\text{valor de mv} / 0.0496 * T (^{\circ}K))$

18 °C) y (-21°C) y 1279 mV ($\sim 2.43 \cdot 10^{-22}$ ppm de O₂). La sinterización y tratamiento del recubrimiento se ha realizado en hornos de cinta en condiciones habituales de sinterización del acero: 1120°C, con N₂/H₂ a velocidades de 10 m/h.

1.7.5 OPERACIÓN Y DURABILIDAD DEL INTERCONECTOR

La **durabilidad** del sistema depende de la capacidad de soportar los cambios continuados de **temperatura** y **atmósfera oxidante/reductora** a las que está sometido ya que pueden provocar envejecimiento y la consecuente degradación irreversible del sistema.

Por otro lado, un sistema **estable** es aquel capaz de superar una caída de tensión, corriente o el propio envejecimiento recuperando pérdidas de potencia y condiciones de funcionamiento fiable, lo que denominaríamos como **degradación reversible**.

Los principales **modos de fallo** de estos sistemas SOC son:

- **Gestión de agua y/o humedad** que puede provocar el encharcamiento de la pila o electrodos y la deshidratación de la membrana, en este punto el diseño del interconector y sus canales es fundamental
- **Degradación** de los componentes del *stack* o SRU: interconector, electrodos, electrolito, sellos, etc.
- Contaminación de la celda por **envenenamiento** (principalmente el electrodo de oxígeno por envenenamiento por cromo volátil de los interconectores metálicos)
- Aporte inapropiado de **gases** (exceso o defecto)
- Incremento continuo de la **resistencia eléctrica (ASR)** del interconector causado por el crecimiento continuo de la capa de Cr₂O₃
- **Gestión térmica** de la pila (generación puntos calientes o fríos) efecto donde el diseño de los canales del interconector también es crítico

Entre los muchos mecanismos posibles de degradación esta tesis se ha centrado en el diseño del interconector y en evitar el envenenamiento del electrodo de oxígeno por especies de cromo volátiles mediante la aplicación de recubrimientos barrera. La figura 19 muestra un esquema adaptado de los fenómenos de degradación debidos al envenenamiento por cromo alrededor de la región de las intercaras: electrodo de oxígeno/electrolito/electrodo de combustible con el interconector, la denominada **zona del TPB** (punto triple).

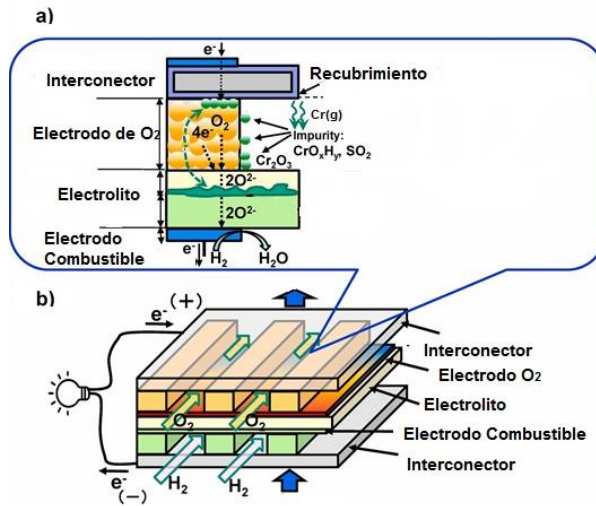


Fig. 19 Esquema adaptado [159] : a) Esquema del envenenamiento por especies de cromo volátiles en intercara interconector/electrodo de oxígeno/capa intermedia/electrolito, b) esquema de los componentes del sistema SOFC

Cuando se produce un **envenenamiento** por cromo deben tenerse en cuenta las siguientes reacciones [159]:

- Formación de especies volátiles de cromo provenientes de la composición base del interconector
- Deposición y la reacción de los vapores de cromo en el electrodo de oxígeno y los materiales del electrolito
- La difusión de cationes elementales en el electrodo de oxígeno como Sr o Mn y en las intercara electrodo de oxígeno/capa intermedia electrolito/electrolito
- Cambio de microestructura del electrodo de oxígeno y la capa intermedia del electrolito

La tasa de degradación de los sistemas SOC alcanza niveles de reducción de potencia inferior al 10% en 5 años. Existen sistemas avanzados de SOFC donde la pila alcanza un nivel de degradación del 10% en 10 años de funcionamiento (0.11%/1000h).

1.7.6 RENDIMIENTO DEL INTERCONECTOR

El **rendimiento** del sistema SOC se caracteriza normalmente por la caída de tensión a través de la carga externa expresada en función de la corriente. La curva I-V, también denominada **curva de polarización** se obtiene mediante el escaneo de un rango de cargas externas e identifica los diferentes regímenes de funcionamiento del sistema SOC ayudando a comprender el funcionamiento del sistema. La velocidad de reacción química en los sistemas SOC representa la corriente mientras que la fuerza motriz de la reacción química es la tensión. El valor de **tensión en circuito abierto** (OCV) como parámetro importante de rendimiento, indica la variación de la tensión frente a la corriente consumida. La tensión en vacío debe estar en torno a 1.0 V antes de la corriente extraída del sistema SOC durante las pruebas de rendimiento. El rendimiento de la celda es función de diversos factores como son los parámetros del **material** (sello, interconector, colección de la corriente, celda) y las **condiciones** de funcionamiento (temperatura, presión, caudal másico de gas, tipo de gas oxidante o reactivo). Jung et al. [160] llevaron a cabo una serie de pruebas de rendimiento para los interconectores que fabricaron en el rango de temperaturas de 650-900°C donde se observa un aumento de densidad de potencia al incrementar la temperatura del ensayo. Este rendimiento tiene un límite debido a la degradación de los materiales del sistema al estar sometidos a elevadas temperaturas. Antepara et al. fabricaron interconectores utilizando polvo de FeCr (70:30) mediante PM (>90% densidad teórica) [149], realizaron ensayos de oxidación y resistividad eléctrica (ASR) a 800°C comparando las fabricadas a partir de PM frente a las de mecanizado tras fundición. Encontraron que los interconectores de PM tenían niveles de oxidación más elevados ya que está más expuesta a la corrosión a lo largo de su límite de grano, y no pudieron medir la ASR por la excesiva oxidación. En el estudio de A. Topcu et al. [145], compararon interconectores fabricados con Crofer 22 APU por PM con porosidades del 9% y las muestras mecanizadas obtuvieron valores de potencia máxima a 800°C de 3.12 W y 2.97 W para el fabricado por PM donde la diferencia de rendimiento sólo difería en un 5%. La ASR es la medida de la resistencia del material por el área medida y la resistencia se ve afectada por la resistividad, el espesor y el área según la ecuación 5.

$$ASR = A \cdot R \qquad R = \rho \cdot \frac{L}{A} \qquad \text{Ec. 5}$$

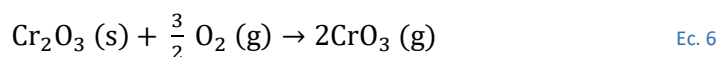
Donde A es el área de medida, la R es la resistencia del material, ρ es la resistividad del material y L es el espesor de la muestra.

1.7.7 OXIDACIÓN DEL INTERCONECTOR

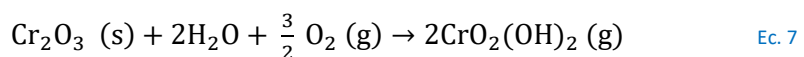
Para poder entender parte de la investigación de este trabajo se exponen algunas teorías sobre corrosión a alta temperatura ya que influye la difusión en el crecimiento del óxido y en el comportamiento o vida del material, a este efecto se suma que puede llegar a provocar fenómenos de **evaporación** del propio material base. La forma termodinámicamente más estable de un metal es la forma oxidada, aunque en ocasiones puede no ser la predominante debido a la cinética de la reacción. En 1933, C. Wagner presentó una teoría de oxidación en la que afirmaba que el crecimiento de la capa de óxido se producía únicamente a través de la difusión de la red [161–163]. Algunas de sus suposiciones han sido cuestionadas e incluso por el propio Carl Wagner [164].

Los retos que plantean las elevadas tasas de evaporación y oxidación del cromo hacen que no sea realista utilizar únicamente un FSS como material del interconector en los sistemas SOC, a pesar de los avances realizados en el desarrollo de nuevas aleaciones específicamente dirigidas a esta aplicación [165]. La volatilización de las especies que contienen cromo depende de la temperatura, el contenido y la presión parcial del oxígeno [124,166] y éstas deben evitarse ya que provocan un envenenamiento del electrodo de oxígeno de la celda [116,123,167,168]. Adiciones de manganeso interactúan con el cromo formando óxidos de cromo manganeso que interactúan químicamente con las especies gaseosas dando lugar a una **doble capa** la capa interior está compuesta por Cr_2O_3 y la exterior por la espinela Cr_2MnO_4 [127] que presenta una **mayor conductividad que el Cr_2O_3** lo que supone una **mejora en las propiedades eléctricas** de la capa de óxido [124].

La **velocidad de oxidación** del Cr_2O_3 es de entre $10^{-14} - 10^{-13} \text{ g}^2 \cdot \text{cm}^{-4}$ en aire a 800°C [109,131–134] que en los FSS obedece la ley de velocidad parabólica. El óxido de cromo (III) forma especies diferentes de **Cr (VI) gaseoso** (ecuación 6) en condiciones por encima de 1000°C y a presiones de oxígeno de 1 atm:



Al variar las condiciones de **humedad** se forma una especie gaseosa diferente de Cr(VI) como es el $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ [169][170,171] en temperaturas más bajas según la ecuación 7:



El **crecimiento de la capa de óxido** se verá afectado por procesos competitivos entre el crecimiento parabólico continuo del Cr_2O_3 y la evaporación del cromo [20]. Esta

evaporación de Cr (VI) provoca un consumo de material base que disminuye su contenido. El Cr (VI) (g) provoca un **envenenamiento del electrodo de oxígeno** bloqueando el punto triple (TPB) y los sitios de reacción disponibles para la reducción del oxígeno provocando la **degradación del sistema** [125,126] y del rendimiento [124,172].

Pruebas de apilamiento realizadas en el Centro de Investigación de Jülich con Crofer 22 APU como interconector, muestran una degradación del 21%/1000 h, atribuida principalmente al envenenamiento por cromo del electrodo de oxígeno LSM [173].

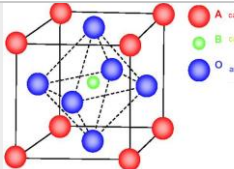
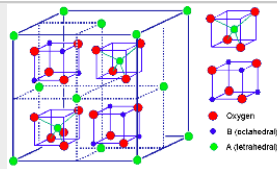
La adición de Mn puede mejorar las condiciones eléctricas del FSS y minimizar el envenenamiento por Cr (VI) en el electrodo, pero no es suficiente para evitarlo por lo que es imprescindible la aplicación de un **recubrimiento barrera** que sea capaz de retenerlo. En esta tesis se ha trabajado una misma composición de recubrimiento barrera aplicada con tres técnicas diferentes.

1.8 RECUBRIMIENTOS Y TECNOLOGÍAS DE DEPÓSITO

Una solución práctica para evitar la difusión de cromo hacia el exterior y de oxígeno al interior para minimizar la formación de Cr_2O_3 y $\text{CrO}_2(\text{OH})_2$ [119,174,175] es la aplicación de **recubrimientos barrera conductores** [90,119] en el interconector. Las capas barreras para ser efectivas deben ser **densas** [176], con **buena adherencia** al sustrato y que **no presenten grietas** [119,173,177].

Los materiales de recubrimiento pueden dividirse en tres categorías [178]: **elementos reactivos, perovskitas y espinelas**.

Tabla 15 Tipos de recubrimiento barrera para interconectores [179]

	PEROVSKITA [117,175]	ESPINELA	TIERRAS RARAS [180,181]
Esquema			-
Estructura	ABO_3 A (La, Sr, Ca y Pb) B (Ti, Co, Fe)	AB_2O_4 [174]	Óxidos elementos reactivos (REO): La, Ce, Y
Ejemplos	LaCrO_3 $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CrO}_3$ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_3$	$(\text{Mn,Co})_3\text{O}_4$ (MCO)	La_2O_3 Nd_2O_3 Y_2O_3 [134]
Barrera de Cromo	Baja	Buena [182,183]	Baja [100]
Conductividad	Alta	Alta	Alta
Resistencia oxidación	Buena	Buena	Buena [180,181]
Espesor	Gruesos	Depende técnica	Muy finos
Adhesión	Baja	Depende técnica	Baja
Técnica deposición	<ul style="list-style-type: none"> Sputtering Sol-gel Serigrafía [174] 	<ul style="list-style-type: none"> Sol-gel EPD Galvanoplastia CVD PVD Serigrafía 	
Eficacia	Baja	Alta	Baja

Los **requisitos** de estos recubrimientos, muy similares a los del interconector, son un **coeficiente de expansión térmica (CET)** similar al resto de los componentes del sistema ($10\text{--}12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) difiriendo en sólo un 10% para garantizar la durabilidad y evitar la laminación y agrietamiento del material [184], una buena **conductividad eléctrica y térmica**, una **estabilidad y compatibilidad química** con los componentes adyacentes, así como una **buena adhesión** al sustrato del interconector y una **fácil aplicación** a un **coste** competitivo.

En este estudio nos hemos centrado en los **óxidos espinela de manganeso cobalto (Mn, Co)₃O₄**. Fueron propuestos por primera vez como recubrimiento barrera por Larring y Norby [185] y basándonos en los estudios publicados [186–189] nos hemos centrado en el **MnCo₂O₄** por su ya demostrada eficacia para limitar la evaporación del cromo del FSS [190,191]. Aportan un efecto positivo sobre la resistencia a la oxidación y a la ASR [112,192,193]. MnCo₂O₄ seleccionado presenta una **alta conductividad electrónica** a las temperaturas de funcionamiento ($60\text{--}220 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$) y valores de coeficiente de expansión térmica de entre $11.7 \cdot 10^{-6} \text{ -- } 12.3 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ en función de la temperatura de sinterización compatibles con FSS [194].

Los recubrimientos de espinela pueden sinterizarse a temperaturas que no alteren el sustrato de FSS y pueden depositarse mediante métodos relativamente **económicos** (pulverización, serigrafía, deposición electroforética) basados en polvo. La temperatura de calcinación del polvo de recubrimiento tendrá una influencia determinante en el tamaño de partícula y morfología del polvo de recubrimiento.

La **densificación** del recubrimiento MnCo₂O₄ se realiza en dos pasos que implican un tratamiento térmico en **atmósfera reductora** (Ecuación 8) [195] previo a uno **oxidante** [196,197].



Ec. 8

Tras el tratamiento térmico **oxidante** al aire, la fase espinela se reformula y se cree que la densificación se promueve por un mecanismo de tipo reacción-sinterización [112,198]. La densificación se debe a la formación de cobalto metálico en atmósferas reductoras a altas temperaturas ($> 800^\circ\text{C}$) ya que la presencia de una especie metálica facilita la difusión y la posterior densificación [182].

Aunque no se han tratado en esta tesis, los últimos estudios publicados para mejorar la conductividad se centran en el **dopaje** de los recubrimientos (Mn,Co)₃O₄ con otros elementos como el hierro, níquel o cobre [175,199,200] con el fin de mejorar la densificación, el CTE o la ASR [201,202]. T. Brylewski, S. Canovic y J. Froitzheim confirman que recubrimientos de MCO con **adiciones de elementos reactivos** mejoran su comportamiento minimizando la evaporación del Cr (VI) y mejorando la

resistencia a la oxidación. Los recubrimientos de Ce/Co (Ce de 10 nm y Co de 600nm encima depositado por PVD [203,204]) se consideran recubrimientos de última generación que combinan los efectos positivos de recubrimientos de MCO y de un recubrimiento de elementos reactivos [205] pero con un **coste muy elevado**.

En función de la **técnica de deposición** se pueden obtener resultados diferentes en el recubrimiento final como el espesor, homogeneidad y densidad que juegan un papel fundamental en la eficacia de los recubrimientos barrera de Cr (VI). Mah et al. [179] proporcionan una visión general sobre las principales técnicas para diferentes materiales en esta aplicación con las principales ventajas e inconvenientes.

Recubrimientos de $MnCo_2O_4$ presentan una insignificante contribución a la medida de ASR a bajas temperaturas a excepción del revestimiento de espesores mayores a las 5 μm [206].

Al inicio de esta tesis industrial se decidió desestimar técnicas de deposición más costosas (EB-PVD, PLD) y lentas, aunque de conocida eficiencia en estos sistemas según estudios previos publicados, pensado en la posible industrialización y entrada en el mercado del interconector por lo que el mínimo coste es uno de los pilares en los que se ha basado este estudio. Se ha optado por técnicas fácilmente industrializables, con alta productividad y un coste razonable como el **roll-coating** y la **deposición electroforética** a partir del polvo comercial (EPD) y una técnica de aditiva más novedosa, automatizable, aunque con productividades menores como la **impresión por chorro de tinta** (DOD) a partir de la síntesis del polvo de óxido de manganeso cobalto obtenido mediante el método de Pechini.

1.8.1 ROLL-COATING

La técnica de **roll-coating** consiste en el pintado de una suspensión mediante un rodillo a partir de una suspensión de MCO comercial de Kceracell. La simplicidad y versatilidad de este proceso permite depositar sucesivas capas de forma manual, aunque es fácilmente automatizable. Mediante esta técnica es difícil asegurar la homogeneidad del recubrimiento en el caso de formas complejas. La obtención de la suspensión en un disolvente orgánico como el terpineol es simple, efectiva y rápida. En esta tesis esta técnica es la que se ha utilizado para optimizar las condiciones de sinterización del recubrimiento de $MnCo_2O_4$.

1.8.2 IMPRESIÓN POR GOTEO DE TINTA (DOD)

El interés por la obtención de prototipos de forma inmediata mediante la fabricación aditiva ha aumentado drásticamente en los últimos años. En este estudio se ha optado por la impresión por chorro o goteo de tinta o *inkjet jetting printing* (IJP) para la deposición de películas finas debido a su **alta resolución, bajo coste, simplicidad**, proceso **sin contacto**, viabilidad de uso para una amplia gama de materiales y sustratos, posibilidad de uso para grandes escalas y bajo desperdicio de material. En esta tesis se ha utilizado el mecanismo de **impresión por goteo a demanda** o *drop on demand* (DOD) para depositar capas extremadamente finas de óxido de manganeso-cobalto con tintas sol-gel [207]. El proceso de deposición con DOD tiene la ventaja de tener altas resoluciones (normalmente entre 300 y 1200 dpi) y la capacidad de crear patrones complejos para la deposición así como la posibilidad de utilizar una amplia gama de disolventes para la obtención de las tintas [208]. Estas características combinadas con la alta **reproducibilidad** del proceso hace de la DOD una técnica de deposición muy competitiva a escala industrial.

En la tecnología de IJP con DOD se produce un chorro de gotas individuales sólo cuando es necesario en la impresión. La gota se genera mediante un impulso de presión que debe vencer la tensión superficial de la tinta y empujarla fuera de la boquilla. Dicha presión suele generarse mediante un actuador piezoeléctrico o mediante un pequeño calentador que calienta la tinta hasta crear una pequeña burbuja de presión. El espesor de la capa se controla mediante la velocidad y el número de deposiciones.

La tinta aplicada se ha sintetizado con el método sol-gel o **método de Pechini** [207]. Este método es una ruta en la que se parte de precursores moleculares que forman una red de óxido a través de reacciones de polimerización inorgánica. Las ventajas del método Pechini son el retraso en la descomposición térmica de la matriz orgánica, que permite un mayor control del producto cerámico final, y la capacidad de formar una matriz polimérica en la que los precursores metálicos presentes en la solución pueden dispersarse de forma más homogénea [209]. Este proceso de síntesis presenta grandes ventajas como la **alta pureza** de fase, la buena **homogeneidad** de la composición y la **alta actividad superficial** de los **polvos** resultantes. La ventaja más evidente del método sol-gel es que los reactivos se mezclan principalmente a nivel atómico, lo que puede aumentar la velocidad de reacción y disminuir la temperatura de síntesis.

El éxito del proceso de impresión por chorro de tinta está vinculado al ajuste adecuado de las propiedades físico-químicas de la tinta. Principalmente propiedades como la **viscosidad**, la **tensión superficial** y la **solubilidad/dispersabilidad** de la tinta

del material que se va a imprimir y parámetros de proceso como impresión, **humectación** de la tinta en el sustrato y los **post-procesamientos** de transformado de la tinta tras ser depositado en el material funcional sólido con textura.

La tabla 16 muestra los requerimientos [210] de la tinta para poder utilizar el método de inyección directa por chorro de tinta:

Tabla 16 requerimientos de la tinta sintetizada para poder aplicar por impresión por chorro de tinta [210]

REQUERIMIENTOS	ESPECIFICACIONES	CONSECUENCIAS/DEFECTOS
Tamaño de partícula versus radio aguja inyección	Diámetro > 1.4 μm	Obstrucción de la aguja de inyección
Tensión superficial (γ)	20 – 50 mN/m	Goteo y esparcimiento
Viscosidad (μ)	4 – 40 mPa.s	Flujo líquido
Densidad (ρ)	1.1 – 1.5 g/cm ³	Direccionalidad de la tinta
pH	5 > pH > 10	Corrosión inyección

De estas especificaciones se deduce que:

- Una baja/media viscosidad evita la segregación de las partículas sintetizadas de la tinta
- Una baja viscosidad a elevadas velocidades de cizalla promueve o facilitan la inyección de la tinta por este método de inyección
- Una adecuada tensión superficial es imprescindible para una formación de gotas correcta evitando las gotas satélite. Una tensión superficial demasiado baja provoca el goteo espontáneo de la tinta desde las boquillas, mientras que valores demasiado elevados hacen inviable el chorro [211].
- Una adecuada densidad evita el efecto *coffee ring* [212]

La viscosidad dinámica afecta a la forma, el tamaño y la velocidad de las gotas expulsadas y es un parámetro físico crucial de la tinta [213]. La inversa del número de Ohnesorge (*Oh*) verifica la **imprimibilidad** (*Z*) de la tinta [214], definida como:

$$Z = \frac{1}{Oh} = \frac{\sqrt{\gamma \rho a}}{\eta} \quad \text{Ec. 9}$$

Donde γ , η , ρ y a son respectivamente la tensión superficial, la viscosidad, la densidad de la tinta y la longitud característica del diámetro de la boquilla. Para una generación estable de gotas se suele considerar $Z > 2$ [214]. El secado rápido del disolvente y la aglomeración de partículas es otro problema que también puede

causar el bloqueo de la boquilla o producir un recubrimiento no uniforme debido al cambio en la interacción entre el sustrato y la tinta. Las propiedades de las tintas afectan a la capa final depositada, en términos de homogeneidad y espesor. El tamaño de la partícula a inyectar debe ser al menos dos órdenes de magnitud menor que el diámetro del orificio de la boquilla del cabezal de impresión para evitar la obstrucción y el bloqueo de la boquilla.

La gran parte de esta tesis se ha dedicado a la optimización **reológica** de la tinta sintetizada para la correcta deposición mediante la técnica de DOD.

1.8.3 DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA

La deposición electroforética (EPD) muestra un gran interés debido a la **simplicidad**, **rentabilidad** y **versatilidad** del proceso [215–218] que permite depositar capas homogéneas en pocos segundos sobre componentes de acero con formas complejas [219–221] basada en suspensiones. Sin embargo, la obtención de la **suspensión**, los **parámetros** de deposición y las **condiciones de sinterización** posteriores son un reto ya que afectan en la calidad del recubrimiento final [167]. La EPD ofrece la posibilidad de ajustar la composición de la espinela 'in situ' mediante la codeposición de la espinela base junto a Fe_2O_3 [222] o CuO [223] para obtener recubrimientos de espinela dopados y modificados con hierro o cobre. La suspensión debe ser **estable** durante todo el proceso de deposición. Los componentes de los baños son importantísimos: **medio dispersante**, **concentración** de sólidos, **tamaño de partículas**, **agentes dispersantes** como tensoactivos o el pH. La suspensión puede estar compuesta por líquidos orgánicos (etanol, acetona, isopropanol) o incluso su mezcla que requiere de la adición de un potenciador de carga superficial como es el I_2 para estabilizar la suspensión [107,196,215,221]. Si este I_2 no se adiciona en suspensiones orgánicas la carga sólida se incrementa por cinco con el consecuente incremento en el consumo de materia base [200,224]. La sustitución de disolvente orgánico por agua tal y como se utiliza para las deposiciones de $\text{Mn}_{1.5}\text{Co}_{1.5}\text{O}_4$ [197] no requiere la adición del I_2 , aunque estas suspensiones acuosas no son efectivas para los depósitos por EPD de MnCo_2O_4 . El uso de una **solución orgánica** para MnCo_2O_4 hace que los **tiempos de secado** sean más **cortos** y con contenidos de sólido menores pero la suspensión es medioambientalmente menos respetuosa que las base agua (40%vol). La tabla 17 muestra un resumen de los materiales y parámetros experimentales [217] publicados en la EPD de recubrimientos basados en espinela MnCo_2O_4 para interconectores metálicos:

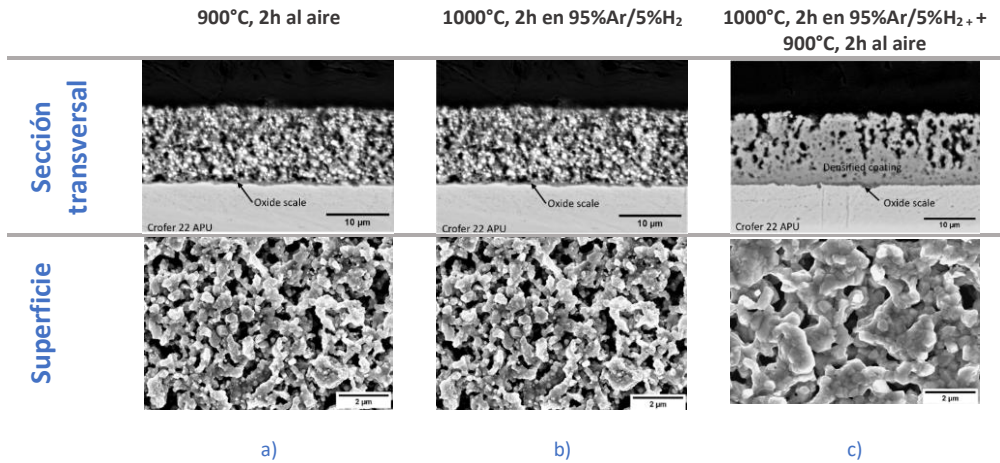
Tabla 17 Tabla resumen adaptada [197] de parámetros experimentales publicados en EPD

Tipo	%vol	I ₂ (g/l)	g/l	V	s	cm	IC	Ref.
comercial	100 EtOH	0.15	10	30-60	60-360	1	AISI430	[215]
Spray pirolisis	50EtOH 50 IsOH	-	39.4	35	40-100	1.5	Crofer 22APU	[200]
comercial	50 EtOH 50 IsOH	0.50	7.9	60	60	-	Crofer 22APU	[225]
comercial	50 EtOH 50 IsOH	0.50	15.8	60	60	1.5	Crofer 22H	[107]

La EPD requiere la aplicación de un **campo eléctrico** que se conduce a través de la suspensión mediante la migración de las partículas en suspensión [197,217,218]. Variando el voltaje o el tiempo de deposición se puede adaptar tanto la porosidad como el espesor del recubrimiento obtenido. Mediante esta técnica se pueden obtener recubrimientos **gruesos** (10-20 μm) en **tiempos** muy **cortos**. Después de 1 minuto de deposición y tras el tratamiento térmico de sinterizado se obtienen recubrimientos de unas 6 μm con una alta densificación sobre Crofer 22APU [226]. Estudios publicados muestran recubrimientos densos depositados por EPD sobre placas Crofer 22APU de 15 μm de espinela de manganeso cobalto que pueden casi suprimir la difusión de cromo y manganeso desde el acero tras 250h a 750°C [227]. Este mismo estudio (tabla 18) muestra cómo tras un único tratamiento de oxidación a 900°C durante 2h al aire se obtienen espesores de 16-17 μm con pobre densificación y porosidad del 50%. Si sólo se realiza el tratamiento de reducción a 1000°C por 2h bajo atmósfera 95%Ar/5%H₂ se obtiene una mayor densificación, aunque con porosidades residuales del 35%. Este tratamiento reductor hace que el polvo comercial de óxido de manganeso cobalto se descomponga en MnO y Co [222] con un espesor de 13 μm continuo y bien adherido al sustrato de acero, aunque el aspecto superficial del recubrimiento presenta porosidades bastante grandes de 1-2 μm . Cuando tras el secado se aplica el proceso de sinterizado en dos etapas (reducción y posterior reoxidación) el MnO y Co reducido en la primera etapa reaccionan para formar la estructura de espinela aportando beneficios en la densificación de hasta el 80% del recubrimiento tras la etapa de reoxidación con espesores de 12 μm . En este estudio muestran como tras el tratamiento térmico en dos etapas la distribución de la porosidad residual no es homogénea en el recubrimiento ya que la mayor parte se encuentra en la parte exterior del recubrimiento. Aparentemente la difusión del Co metálico durante la reoxidación es más beneficiosa para la densificación de las estructuras parcialmente sinterizadas en la etapa previa de reducción disminuyendo la reducción de la porosidad en la base

del recubrimiento. Además, la etapa de reoxidación se puede realizar fácilmente en la propia instalación de medida teniendo en cuenta que el recubrimiento por EPD reducido es más fácil de manejar que tras la deposición.

Tabla 18 Imágenes al SEM del Crofer 22APU recubierto por EPD con espinela Mn-Co [222]: a) Tratamiento oxidación, b) Tratamiento reducción, c) Tratamiento en dos pasos (reducción con posterior oxidación)



Se ha demostrado que la EPD es una técnica óptima para deposiciones de recubrimientos sobre interconectores de Crofer 22 APU de SOC de dimensiones reales a pesar de las peculiaridades del diseño mostrando una gran estabilidad y manteniendo sus propiedades protectoras tras ensayos a 850°C [218]



2. MOTIVACIÓN Y OBJETIVOS

2.1 Motivación.....	53
2.2 Objetivos.....	57

2.1 MOTIVACIÓN

El crecimiento económico y el aumento de la población están incrementando la demanda mundial de energía y acelerando el cambio climático. Sólo un tercio de la energía primaria se convierte en energía utilizable (como electricidad y calor), y el resto se pierde en el proceso de conversión. Por estas razones, las fuentes de energía alternativas y los dispositivos de conversión de energía son esenciales para satisfacer la creciente demanda y reducir las emisiones de gases de efecto invernadero, como el CO₂, en la atmósfera. La Unión Europea se ha fijado el objetivo a largo plazo de que, para 2050, las emisiones de gases de efecto invernadero se reduzcan en un 80-95% respecto a los niveles de 1990. Para alcanzar este objetivo, la mayor parte de la demanda energética debe cubrirse con fuentes renovables con bajas emisiones de carbono, como la energía solar y eólica, sin embargo, existen grandes fluctuaciones en la generación de energía a lo largo del día. Durante los periodos del día en los que la producción de energía es mayor que la demanda, el exceso de energía puede utilizarse para producir hidrógeno por electrólisis de agua, mientras que, en la situación contraria, el hidrógeno producido puede convertirse en energía eléctrica mediante una pila de combustible. Las pilas de combustible convierten electroquímicamente la energía química de un combustible directamente en electricidad con un rendimiento mucho mayor que el de un motor de combustión con excelentes características de rendimiento con carga parcial, sin emisiones de GEI y silenciosas. Se han escogido los sistemas de óxido sólido a alta temperatura en esta tesis ya que es una tecnología en desarrollo y de gran eficiencia al trabajar a altas temperaturas. Los sistemas de óxido sólido son atractivos por su reversibilidad ya que trabajan en modo pila en la generación de energía o en modo electrolizador a partir de agua y con electricidad mediante proceso de electrólisis para generar hidrógeno.

Los altos costes y la degradación de los materiales son los principales obstáculos para la comercialización generalizada de la tecnología.

Los interconectores son un componente imprescindible en el apilamiento de las celdas cerámicas en la tecnología RSOC. Los interconectores cerámicos se han ido sustituyendo por los de carácter metálico, en concreto los inoxidables ferríticos ya que presentan un buen compromiso entre el coste (supone el 46% del total), las propiedades requeridas y el rendimiento. En la actualidad, la mayoría de los sistemas tanto en funcionamiento o como en fase de desarrollo tienen interconectores metálicos mayormente base cromo, aunque la mayor parte de estudios publicados son de interconectores base hierro con alto contenido en cromo, pero la mayoría de ellos obtenidos por estampación y mecanizado posterior a partir de una lámina o bobina.

El reto en esta tesis es obtener un interconector metálico base hierro funcional fabricado por pulvimetalurgia convencional con el objetivo de reducir los costes tanto a nivel económico como energético en la fase de producción. La composición base de este estudio no contiene elementos minoritarios de coste elevado y la pulvimetalurgia convencional reduce notablemente la generación de residuos a la vez que permite obtener composiciones a medida con alto contenido en cromo difíciles de lograr mediante fundición y complicada de conformar mecánicamente a partir de una lámina. La temperatura de trabajo del sistema con estos interconectores se espera $\geq 800^{\circ}\text{C}$. Conseguir obtener un interconector fabricado mediante pulvimetalurgia convencional abre un nuevo nicho de mercado para esta tecnología a la vez que ofrece la opción de flexibilizar composiciones químicas que sean conformables para poder incrementar la temperatura de trabajo que a su vez incrementa la eficiencia del sistema. Aportar al mercado energético un componente competitivo económicamente viable, que genera un mínimo residuo y flexible en composición y geometría es un granito más para el avance de la tecnología SOC.

La funcionalidad del interconector metálico viene marcada por la eficiencia en la distribución del flujo de gases que marca el diseño y la capacidad de retención del recubrimiento barrera de las especies volátiles de cromo que envenenan el electrodo de combustible. Los estudios al respecto son diversos y numerosos tanto en composiciones como tecnologías. La priorización de tecnologías de recubrimiento simples, industrializables, robustas y eficaces hace que se reduzca notablemente el coste final de producción del interconector. El reto intrínseco del interconector fabricado por pulvimetalurgia convencional para que sea funcional es la capa barrera depositada. En este estudio se ha fijado una composición de MnCo_2O_4 con infinidad de resultados prometedores publicados como capa barrera y se ha buscado una técnica que sea fácilmente industrializable a un coste razonable de gran eficacia y eficiencia frente a las especies volátiles de cromo. La automatización de estos sistemas de depósito es imprescindible para la reducción de costes tanto productivos como energéticos.

En los últimos años ya existen sistemas de laboratorio desarrollados para poder medir eléctricamente tanto celdas como interconectores de dimensiones $100*100$ mm, pero a nivel nacional no existen sistemas industriales o semicomerciales. El reto de poder llegar a diseñar y construir un electrolizador de alta temperatura para *stacks* de hasta 1000 W para poder valorar y medir los interconectores diseñados en este mismo estudio es un gran incentivo en esta tesis. El diseño del balance de planta, así como los materiales de sus componentes son una etapa crítica en estos equipos. A nivel Nacional no existe ningún equipo que haya estado funcionando de forma continua en una instalación industrial como se pretende en esta tesis.

Llegados a este punto, tras el análisis del esta de arte tanto de la tecnología como de los interconectores metálicos, surgen preguntas a resolver como: ¿podremos fabricar un interconector metálicos de FSS con alto contenido en cromo mediante pulvimetalurgia convencional?, ¿cómo podré valorar la funcionalidad del diseño del interconector?, ¿el coste de fabricación será competitivo?, ¿podremos obtener un recubrimiento barrera eficiente a un coste razonable con una tecnología simple y fácilmente industrializable?, ¿qué dimensiones deberá tener un electrolizador de óxido sólido a alta temperatura?, ¿Qué componentes alternativos puedo incluir en el diseño para reducir costes?, ¿cómo montaré y mediré la unidad de repetición?, ¿qué componentes necesitaré y que diseño deberán tener para poder ser medibles?, ¿cuáles son las condiciones de medida en modo SOEC?, ¿Cómo evaluaré la degradación del material bajo condiciones de temperatura?.

En esta tesis se ha intentado dar respuesta a todas y cada una de las preguntas planteadas por lo que la motivación y ambición de este trabajo es elevadísima ya que el número de retos planteados desde el material, pasando por la tecnología de fabricación hasta la instalación y medida, siempre desde un punto de viabilidad industrial a un coste razonable, es excepcional.

El hecho de poder lograr dar respuesta a todas y cada una de las preguntas planteadas supone un avance tecnológico importantísimo tanto en la propia tecnología de óxido sólido como en la obtención de un sistema semicomercial de medida. La posible diversificación dentro del mercado de la pulvimetalurgia convencional también es una motivación extra ya que podría introducirse de una forma firme en el mundo de la generación de hidrógeno.

Desde un punto de vista científico aportar al mercado un componente como el interconector fabricado con la mínima generación de residuo debido al aprovechamiento de prácticamente toda la materia primera, viable económicamente y sin componentes minoritarios escasos en el planeta y de elevado coste, pero con grandes opciones de flexibilidad en su composición química, posibilita el incremento de la temperatura de trabajo frente a los obtenidos por estampación y mecanizado. Trabajar a temperaturas $\geq 800^{\circ}\text{C}$ hace que pueda avanzar la tecnología SOC en la generación de hidrógeno incrementando la eficiencia de estos sistemas. La optimización de procesos, así como la fácil industrialización del recubrimiento también favorece a la viabilidad económica del interconector y como consecuencia facilita la entrada al mercado ya sea como interconector o formando parte de un *stack*.

Desde el punto de vista personal, el poder introducir un granito de arena en el camino para que avance el campo de la generación de hidrógeno, vector energético

que definiendo fervientemente desde hace muchos años, y a partir de la pulvimetalurgia convencional tecnología que me ha permitido realizar esta tesis y en la que llevo desarrollando mi carrera profesional desde hace muchos años es muy gratificante y satisfactorio para mí.

2.2 OBJETIVOS

El objetivo principal de esta tesis es obtener **un interconector metálico plano de FSS fabricado por pulvimetalurgia convencional de dimensiones comerciales completamente funcional en sistemas de óxido sólido de alta temperatura**, tanto en modo pila de combustible como electrolizador.

La funcionalidad del interconector requiere adecuarse a parámetros muy diversos que conllevan desde la elección del material, el comportamiento del material, pasando por el diseño del interconector, el recubrimiento funcional y finalizando con la evaluación de la durabilidad del interconector en modo SOFC/SOEC durante largos períodos de tiempo bajo condiciones extremas de trabajo.

Los ensayos de durabilidad requieren de un **equipo electrolizador de alta temperatura** validado. El diseño, construcción y validación del interconector recubierto se valida en el primer equipo SOEC construido a nivel nacional que se ha conectado a una instalación industrial. El electrolizador se diseña, construye y valida con un stack comercial en esta tesis.

Para lograr alcanzar el objetivo se han establecido una serie de hitos formalizados en capítulos que constituyen las diferentes etapas necesarias de avance cuya importancia es clave para el éxito global de la tesis.

- Procesado de material y fabricación del interconector metálico plano de FSS fabricado por pulvimetalurgia convencional y de dimensiones comerciales.
- Obtención de un recubrimiento barrera de cromo funcional de MnCo_2O_4 . Para ello se estudian, desarrollan y optimizan tres técnicas de deposición: *roll coating*, inyección por chorro de tinta a demanda (DOD) y deposición electroforética (EPD).
- Diseño, construcción y validación con un stack comercial de un equipo electrolizador de alta temperatura
- El desarrollo, estudio y optimización de una unidad de repetición con una celda comercial que se valida electroquímicamente con el interconector fabricado y el recubrimiento desarrollado en el equipo desarrollado y construido en esta misma tesis

Con el logro de cada uno de los grandes hitos planteados el desarrollo de la tecnología SOEC podrá alcanzar un nivel de madurez de la tecnología de TRL 7 con la fabricación y validación de un equipo SOEC cuando se ha partido de un TRL 3 en el estadio de prueba de concepto.

3. MÉTODO EXPERIMENTAL

3.1	Introducción	61
3.2	Materiales del interconector.....	61
3.2.1	Polvos metálicos	61
3.2.2	Polvo del recubrimiento	63
3.3	Fabricación de los componentes.....	63
3.3.1	Proceso de pulvimetalurgia convencional.....	63
3.3.1.1	Fase de mezclado.....	63
3.3.1.2	Fase de prensado.....	64
3.3.1.3	Fase de sinterizado	65
3.3.2	Técnicas de deposición del recubrimiento	67
3.3.2.1	Roll coating	68
3.3.2.2	Deposición electroforética (EPD).....	69
3.3.2.3	Impresión por chorro de tinta (DOD).....	70
3.4	Técnicas de caracterización y medida.....	73
3.4.1	Caracterización de polvos	73
3.4.1.1	Densidad aparente.....	73
3.4.1.2	Fluencia	73
3.4.1.3	Distribución de tamaño de partícula en seco	74
3.4.2	Caracterización de tintas	74
3.4.2.1	Viscosidad	74
3.4.2.2	Tensión superficial y ángulo de gota	75
3.4.2.3	Distribución de tamaño de partículas en húmedo	75
3.4.3	Densidad de piezas consolidadas.....	76
3.4.3.1	Densidad en geometrías simples	76
3.4.3.2	Densidad en geometrías complejas: método de Arquímedes.....	77
3.4.3.3	Densidad teórica (DT)	77
3.4.4	Análisis térmico.....	78
3.4.5	Caracterización microestructural.....	78
3.4.5.1	Preparación de probetas metalográficas.....	78
3.4.5.2	Microscopio óptico	79
3.4.5.3	Microscopio electrónico de barrido.....	79
3.4.5.4	Microscopio Dual Beam	80
3.4.5.5	Difracción de Rayos X.....	81
3.4.6	Coefficiente de dilatación lineal. Dilatometría	81
3.4.7	Máquina de medición por tres coordenadas.....	82

3.4.8	Perfilómetro Mitutoyo CV-320059	82
3.5	Propiedades mecánicas	83
3.6	Ensayo de corrosión del material	84
3.7	Medidas electroquímicas	86
3.7.1	Resistencia específica por área (ASR o <i>area specific resistance</i>)	86
3.7.2	Curva de polarización (I-V), degradación y durabilidad	87

3.1 INTRODUCCIÓN

Con objeto de conocer las propiedades tanto físicas como químicas de los materiales y seleccionar el óptimo para la fabricación del IC el objetivo de este capítulo es ofrecer una visión general de las técnicas y métodos experimentales utilizados en esta tesis. Se describen las diferentes técnicas de fabricación, caracterización y medida, así como los diferentes equipos y técnicas utilizadas clasificadas según las siguientes categorías:

- Materiales para el interconector
- Fabricación de las muestras y componente mediante pulvimetalurgia convencional y técnicas de deposición del recubrimiento
- Técnicas de caracterización de polvos y tintas, caracterización microestructural y dimensional, comportamiento a temperatura y perfilometría
- Caracterización de las propiedades mecánicas mecánica
- Ensayos de resistencia a la corrosión a temperatura
- Medidas electroquímicas (ASR y curva de polarización)

3.2 MATERIALES DEL INTERCONECTOR

Se ha partido de polvos comerciales de acero inoxidable ferrítico atomizado como el 434L y 434 LHC. También se han utilizado aleaciones base hierro con alto contenido en cromo fabricadas por atomización y posterior -----para este estudio que denominamos Fe22Cr y Fe35Cr y una aleación comercial con alto contenido en cromo MIM30. Los resultados se comparan con una muestra de Crofer de polvo fino (<45 μm) que es composición habitual en fabricación de interconectores por estampación.

3.2.1 POLVOS METÁLICOS

El proveedor de los aceros inoxidable ferríticos es Höganäs, el ----- MIM30 de ----- y las formulaciones denominadas Fe35Cr y Fe22Cr fabricadas por atomización [228] de polvo con posterior -----por vía húmeda también de ----- . La aleación MIM30 contiene un 25% de cromo y gran cantidad de níquel y silicio respecto a las Fe22Cr, Fe35Cr y Crofer <45 μm . El grupo Fe35Cr es el que presenta un mayor contenido en cromo con un 35% y un 0.5 % en peso de silicio. Por el contrario, el acero ferrítico Fe22Cr contienen un 22% cromo en peso con pequeños porcentajes de manganeso (0.65%) y molibdeno (1.13%).

La tabla 19 muestra las composiciones químicas de partida de estos materiales:

Tabla 19 Composiciones químicas de materiales base de partida

	434L	434LHC	Crofer < 45µm	MIM30	Fe35Cr	Fe22Cr
Cr	17	17	20.6	25	35	22
Fe	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto
Mn	0.2	0.2	0.35	0.82	0.17	0.65
Si	0.8	1.7	0.61	1	0.5	-
Mo	1	1	0.1	0.06	-	1.13
C	-	-	0.03	0.46	0.03	-
Ni	-	-	0.28	20.5	0.2	-
Cu	-	-	0.06	0.08	-	-
Co	-	-	0.01	0.1	-	-
V	-	-	-	0.05	-	-
Nb	-	-	-	1.3	-	-

Se han generado nuevas mezclas mediante la adición de un Fe-carbonilo de BASF (FeCCS) al 2% y 5% en peso y un 5% de manganeso en las aleaciones comerciales de 434 LHC y 434 L. El FeCCS es un polvo muy fino <5 µm por lo que no fluye libremente, de elevada pureza y alta compresibilidad. En este estudio se utiliza para mejorar la compactación del inoxidable ferrítico. El FeCCS se obtiene a partir de la reducción de óxidos lo que eleva su coste. La adición de manganeso, debido a su alta velocidad de difusión y fácil vaporización se adiciona para generar la formación del óxido de cromo manganeso.

La tabla 20 muestra la composición química de las nuevas aleaciones de estudio.

Tabla 20 Selección de las composiciones químicas diseñadas en peso (%) de los elementos de aleación

	434LHC			434L		
Cr	17	17	17	17	17	17
Fe	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto	Resto
Mn	0.2	0.2	5	0.2	0.2	5
Si	1.7	1.7	1.7	0.8	0.8	0.8
Mo	1	1	1	1	1	1
C	-	-	-	≤0.03	≤0.03	≤0.03
Ni	-	-	-	-	-	-
Cu	-	-	-	-	-	-
Co	-	-	-	-	-	-
Nb	-	-	-	-	-	-
P	-	-	-	-	-	-
FeCCS	2	5	-	2	5	-

3.2.2 POLVO DEL RECUBRIMIENTO

Para la obtención del recubrimiento barrera de óxido de manganeso cobalto se ha utilizado un polvo comercial de Kceracell denominado como MC12 con un tamaño de partícula $< 30\mu\text{m}$ y una tinta sintetizada a partir de nitratos mediante método de Pechini de MnCo_2O_4 del que se ha caracterizado su distribución de tamaño de partículas mediante Mastersizer en húmedo.

3.3 FABRICACIÓN DE LOS COMPONENTES

Tanto las probetas de ensayo, las muestras como el interconector desarrollado en esta tesis se han fabricado mediante pulvimetalurgia convencional.

3.3.1 PROCESO DE PULVIMETALURGIA CONVENCIONAL

En el proceso de pulvimetalurgia convencional podemos diferenciar tres fases que requieren de instalaciones o equipos muy diferentes en cada una de ellas.

3.3.1.1 FASE DE MEZCLADO

En ninguna de las composiciones de polvos utilizadas en esta tesis se adicionado lubricante extra ya que la fase de compactación se ha llevado a cabo sin problemas de ruido ni soldadura entre el material y la matricería. La adición de lubricante nos penaliza en la densidad final del sinterizado. En el caso de las aleaciones Fe22Cr, Fe35Cr y la MIM30 vienen lubricados previamente por el propio proveedor.

En el caso de las aleaciones base de acero inoxidable ferrítico atomizado (434L y 434 LHC) se han comprado directamente al proveedor para evitar posibles contaminaciones y no vienen lubricadas previamente. La adición del manganeso y el hierro excarbonilo se realiza en las instalaciones de AMES mediante un mezclador de carcasa móvil tipo V durante cinco minutos tal y como muestra la imagen 20.



Fig. 20 Imagen del mezclador en V

3.3.1.2 FASE DE PRENSADO

El prensado se ha realizado en una prensa uniaxial de 60 Tm (figura 21a) para obtener las probetas de laboratorio de forma manual. Las probetas obtenidas se utilizarán en los estudios de compresibilidad, corrosión a temperatura, cambio dimensional, dilatometría, medidas electroquímicas y pruebas de recubrimiento barrera. Los interconectores se han prensado en una prensa uniaxial industrial de 600Tm (figura 21b). La compactación de tipo uniaxial requiere de la prensa y sus utillajes (matriz, punzones) que son función del diseño y las condiciones de prensado deseadas. El rango de presiones de compactación utilizado en este estudio se encuentra entre los 300 – 1000 MPa en la prensa manual de laboratorio y 300 MPa para la prensa industrial.



a)



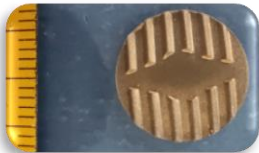
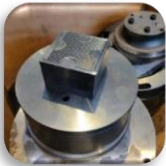
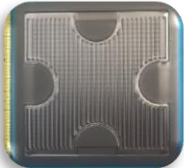


b)

Fig. 21 Imagen prensa hidráulica uniaxial: a) 60Tm, b) 600Tm

La tabla 21 muestra una recopilación de las diferentes geometrías de probetas e interconectores que se han prensado en esta tesis.

Tabla 21 Matrices y punzones que se utilizan en la prensa de 60 Tm del laboratorio

MATERIAL DE MATRICERÍA	GEOMETRÍA DE MUESTRA PRENSADA	ESTUDIOS REALIZADOS
		<ul style="list-style-type: none"> • 31.8*12.7 mm • Propiedades mecánicas • Condiciones de recubrimiento barrera • Coeficiente expansión térmica • Cambio dimensional • Termogravimetría
		<ul style="list-style-type: none"> • 25.4 mm • Curvas de compresibilidad • Cambio dimensional • Corrosión a temperatura
		<ul style="list-style-type: none"> • 15.9 mm • Medidas electroquímicas • Resistencia eléctrica • Condiciones de recubrimiento barrera
		<ul style="list-style-type: none"> • 87*87 mm • Medidas electroquímicas (ASR, I-V) • Degradación SRU en el tiempo en modo SOEC y SOFC

3.3.1.3 FASE DE SINTERIZADO

La fase de sinterizado de las muestras se lleva a cabo en un **horno industrial de viga galopante** (1190 – 1310°C en atmósfera 100% H₂) ver figura 22. El calentamiento se realiza por resistencias de molibdeno con producciones medias de entre 90-400 Kg/h. La longitud es de 35 m y su potencia es de 480 kW. La alimentación del horno se realiza con gavetas agujereadas de 330 mm que suponen unas 80 – 85 gavetas en el horno (eliminando la cámara de seguridad previa con nitrógeno). La zona de alta temperatura o sinterización está ocupada por 20 gavetas que en función del ciclo de trabajo (210 – 300 segundos) la muestra sinterizada puede estar entre 70 – 100 minutos en la zona de alta temperatura.



a)



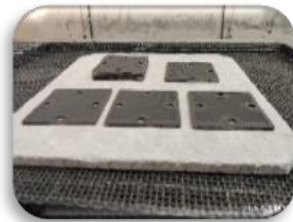
b)

Fig. 22 Imágenes de a) Horno industrial de viga galopante de AMES, b) Detalle de los interconectores fabricados a la entrada del horno

El sinterizado del recubrimiento aplicado se realiza en un **horno industrial de cinta** (1120°C en atmósfera 95%N₂/5%H₂) ver figura 23. El calentamiento se realiza por quemadores de gas natural en la zona de eliminación de lubricante y de resistencias de molibdeno o NiCr en la zona de sinterización con producciones medias de entre 90-400 Kg/h. La longitud es de 35 m y su potencia es de 480 kW.



a)



b)

Fig. 23 Imágenes: a) Horno industrial de cinta, b) Detalle de unos interconectores recubiertos a la entrada del horno para su sinterización

La figura 24 muestra un perfil convencional de temperatura de un horno de cinta para sinterización de acero y un esquema del horno. La velocidad de la cinta entre 8 – 10 m/h es la que afecta a la rampa en cada una de las zonas del horno. Es imprescindible asegurar entre 15 – 20 minutos el tiempo en que las muestras están en la zona de mayor temperatura para obtener un óptimo grado de sinterización.

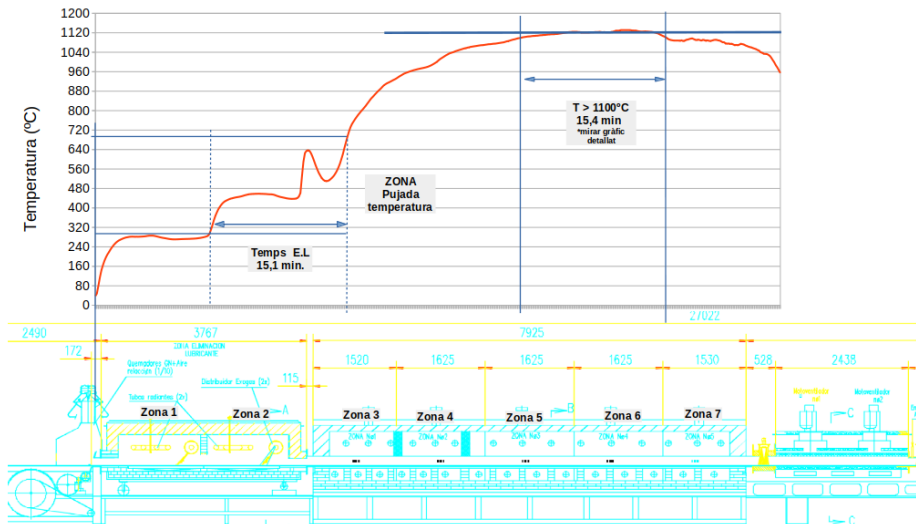


Fig. 24 Rampa típica de sinterización de acero en horno de cinta y esquema del horno

3.3.2 TÉCNICAS DE DEPOSICIÓN DEL RECUBRIMIENTO

En este estudio se han utilizado tres técnicas de deposición de recubrimiento barrera de cromo basadas en la espinela de óxido de manganeso cobalto ($MnCo_2O_4$) sobre el material sinterizado. Las técnicas de aplicación utilizadas y procesos realizados se muestran en el siguiente esquema:

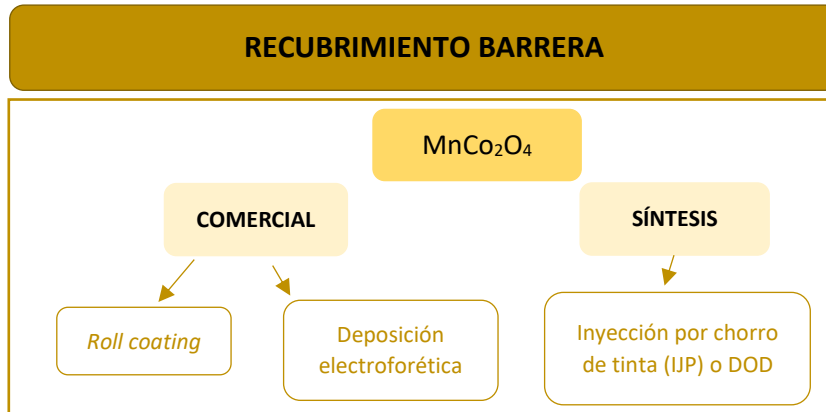


Fig. 25 Esquema de las composiciones químicas de los recubrimientos estudiados y sus técnicas de aplicación

A continuación, se realiza una breve descripción de cada una de las tecnologías de recubrimiento planteadas en este estudio.

3.3.2.1 ROLL COATING

La técnica de **roll coating** consiste en el pintado de una suspensión mediante un rodillo. La muestra sinterizada en las condiciones optimizadas se ha recubre mediante un rodillo con una suspensión de un polvo comercial de Kceracell denominado MC12 en terpeneol (Sigma Aldrich) como capa protectora. La receta optimizada de la suspensión ha sido del 50% en masa. Para evitar aglomeraciones y asegurar la homogeneidad de la suspensión con la finalidad de obtener una buena densificación posterior, la suspensión se introduce durante 20 min en un baño ultrasónico. Tras el baño ultrasónico se lleva a cabo el pintado de la superficie de las muestras metálicas sinterizadas de 15*15*2.3 mm con canales en ambas caras (figura 26a). La figura 26b muestra la etapa de pintado con rodillo sobre placa calefactada a 100-115°C para favorecer la evaporación del terpeneol entre capa y capa de pintado. La figura 26c muestra las piezas recubiertas preparadas para observar al SEM. En esta tesis se ha estudiado tanto el número de capas óptimas depositadas (2, 4 y 6 capas) como las condiciones de sinterización de los tratamientos térmicos requeridos en este tipo de recubrimiento.



Fig. 26 Muestras de Fe22Cr: a) 15*15*2.3 mm sinterizadas b) durante el proceso de recubrimiento sobre placa calefactora, c) muestras recubiertas tratadas térmicamente preparadas para observar al SEM

Se han estudiado diferentes ciclos térmicos modificando temperatura y atmósfera con la finalidad de encontrar la óptima densificación del recubrimiento que nos asegura un espesor mínimo de la capa de Cr_2O_3 evitando el paso de iones de oxígeno y reteniendo las especies de cromo volátil. Tras los experimentos preliminares se han considerado tres alternativas para el ciclo de sinterización a 1030, 1050 y 1120°C en atmósfera ligeramente reductora de 95% N_2 %5% H_2 con una isoterma de 20 min. En este estudio se han testeado temperaturas de oxidación en aire estático a 800, 900 y 1050°C con diversos tiempos de oxidación (2, 5 y 10h).

3.3.2.2 DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA (EPD)

Para poder depositar mediante deposición electroforética (EPD) es imprescindible disponer de una fuente de alimentación, un soporte que conectará los cables con la muestra y electrodos, así como agitación magnética y baño de ultrasonidos para estabilizar la suspensión (figura 27a). Para recubrir ambas caras del interconector se ha realizado un montaje de tres electrodos, dos de acero inoxidable y el interconector (figura 27b). Los interconectores de 78*78 mm se han recubierto por EPD en el Politécnico de Torino en el Departamento de Ciencia y Tecnología Aplicada (DISAT).



Fig. 27 a) Componentes de la instalación de EPD del Politécnico di Torino, b) Esquema adaptado [222] del proceso de EPD con dos electrodos

La suspensión de MnCo_2O_4 consiste en una mezcla de disolventes orgánicos (etanol/acetona) a la que se le añade el polvo comercial de espinela de manganeso-cobalto de KCeracell para alcanzar un contenido en sólido de 15 g/l. Las diferentes etapas del proceso de deposición electroforética se muestran en la imagen 28.





Fig. 28 Etapas del proceso de deposición por EPD: a) Detalle de los electrodos y el interconector, b) Detalle del interconector recubierto entre los electrodos, c) Fase de secado, d) Interconector recubierto por EPD y secado

La sinterización del recubrimiento aplicado se ha realizado en las instalaciones de AMES en condiciones e instalaciones industriales.

3.3.2.3 IMPRESIÓN POR CHORRO DE TINTA (DOD)

En este estudio se ha utilizado un equipo de **impresión de inyección de tinta** de *Print3d Solutions* utilizando un cartucho comercial de *Hawlett-Packard*, el HP C6602A controlado por el software Processing©. El sistema de inyección de tinta, consta de 12 boquillas de 58 μm de diámetro de apertura de cada boquilla de inyección de tinta (figura 29) que permite su compatibilidad con el *inksheild* y la interfaz con Arduino Mega. El tiempo de apertura de las boquillas, la velocidad de impresión, la distancia de pulverización y el ángulo entre la boquilla y el sustrato están fijados por el diseño y el funcionamiento de la propia impresora.

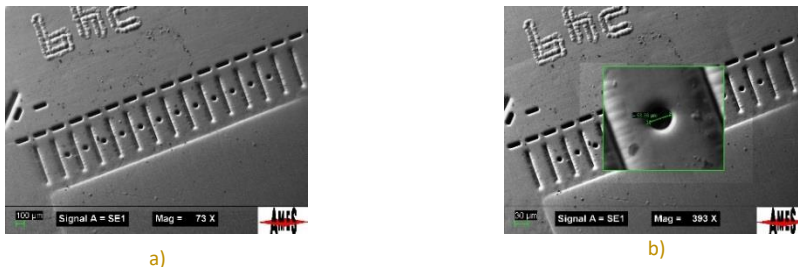


Fig. 29 Imagen al SEM de los orificios del cartucho de tinta comercial: a) Imagen de las 12 boquillas de inyección, b) Detalle de diámetro de la boquilla de inyección

La superficie de impresión es de 80*80 mm y puede calentarse hasta los 50°C. Las muestras de dimensiones 1.5*1.5*2.3 mm y 78*78*2.3 mm se pulen previamente con papel de lija de 1200, se limpian en un baño de ultrasonidos con acetona durante 10 minutos y finalmente con etanol para eliminar las posibles impurezas que puedan quedar en la superficie (figura 30). El cabezal de impresión de la tinta preparada para imprimir se ha ajustado a una distancia de 5 mm de la muestra a recubrir precalentada. Si la saturación del cartucho es baja la deposición es muy rápida y las

gotas salen muy lejos y si esta saturación es alta el cartucho va más lento y las gotas están más juntas [32].

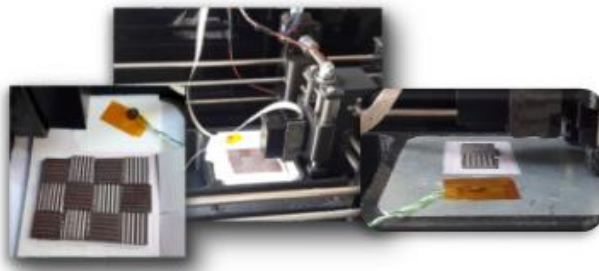


Fig. 30 Proceso de inyección de tinta en la instalación de DOD sobre las muestras de interconectores

Mediante método de Pechini [5] se han sintetizado una tinta con nanopartículas de $MnCo_2O_4$ a partir de precursores de nitrato metálicos como las sales de nitrato de manganeso y cobalto con la adición de ácido cítrico y etilenglicol como agentes complejantes. El ácido cítrico atrapa las sales de cobalto y manganeso y la reacción de transesterificación con el etilenglicol forma la red polimérica necesaria para la formación del gel y una mejor distribución de los cationes. La figura 31 muestra un esquema del proceso de síntesis utilizado en este estudio.

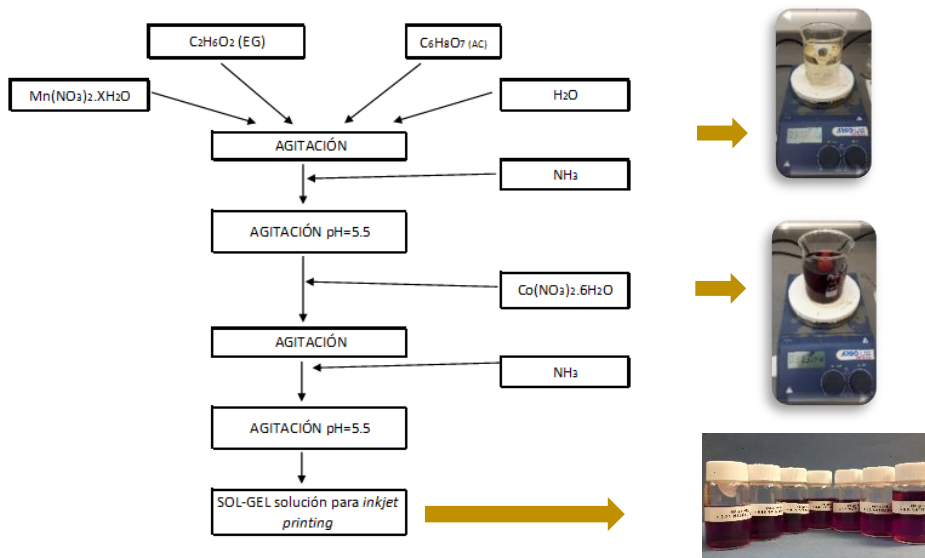


Fig. 31 Esquema del proceso de síntesis del $MnCo_2O_4$ según el método de Pechini

Teniendo en cuenta la estequiometría deseada, se ha disuelto $Mn(NO_3)_2 \cdot 4H_2O$ y $Co(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ de Sigma Aldrich en una mezcla de agua destilada y etilenglicol que se agita hasta conseguir una solución homogénea. Se añade ácido cítrico monohidratado ($C_6H_8O_4 \cdot H_2O$) y NH_4OH para ajustar el pH durante la agitación y se calienta a $70^\circ C$ para garantizar la estabilidad. Tras mantener la agitación a $150^\circ C$

durante una hora se obtiene un gel que secado a 250°C durante 2 horas y calcinado es un polvo de ceniza de MnCo_2O_4 de la misma composición, pero no distribución de tamaño de grano, que el MC12 comercial de Kceracell que se ha utilizado en las técnicas de deposición de *roll coating* o deposición electroforética (EPD). Se han preparado concentraciones de tinta de 0.3M, 0.5M, 1M, 2M y 4M.

La viscosidad⁶ de la tinta sintetizada debe encontrarse entre los rangos de 4 – 40 mPa.s. Tintas con viscosidades bajas o medias evitan la segregación de las partículas sintetizadas y bajas viscosidades a elevadas velocidades de cizalla (comportamiento pseudoplástico⁷). La formación de las gotas adecuadas para la inyección por DOD también está afectada por la tensión superficial y el ángulo de gota. Una baja tensión superficial provoca un goteo espontáneo de la tinta y valores muy elevados hacen inviable la inyección [211] así como una adecuada densidad evita el efecto *coffee ring* [212]. La evaluación de la viscosidad de la suspensión se ha realizado con el viscosímetro Brookfield DV2T y la tensión superficial se midió con el sistema de análisis del ángulo de contacto y de contorno OCA2 *Optical* utilizando el método de la gota colgante. Para medir la tensión interfacial se ha utilizado una célula de vidrio que forma una gota del líquido en el extremo inferior de la aguja dosificadora. La forma de la gota para determinar la tensión superficial se detecta mediante el software SCA 20/22 que forma parte del equipo de medición. Para mejorar la estabilidad de la tinta para su uso a largo plazo se ha utilizado la polivinilpirrolidona, natrosol 250 y el etilenglicol de Sigma Aldrich como aditivo con los que se ha visto cómo se modifica la tensión superficial y viscosidad de la tinta.

La capacidad de aglomeración de la tinta se ha comprobado mediante un medidor de difracción láser, con un Mastersizer 3000 en húmedo, en el que se ha medido el tamaño de las partículas de las tintas sintetizadas de 0.3, 0.5 y 1M.

La calorimetría diferencial de barrido se ha utilizado para determinar la carga de la tinta en función de la concentración de esta, cuantificando el porcentaje de residuo después de 5h a 800°C en aire. Estas mediciones se realizaron en el equipo Netzch STA 409 PC Luxx. El análisis termogravimétrico (TGA) se ha realizado sobre 50 - 80 mg de tinta con concentraciones de 0.5, 1, 2 y 4M utilizando crisoles de alúmina.

La fase del recubrimiento depositado y las composiciones del polvo de ceniza a temperatura ambiente y a 800°C se caracterizaron por difracción de rayos X (DRX).

De la misma manera que en las técnicas previas utilizadas para la obtención de un recubrimiento barrera de MnCo_2O_4 , mediante la deposición por DOD las muestras recubiertas requieren tratamientos térmicos según temperaturas y tiempos optimizados en la deposición por *roll coating*.

⁶ Velocidad de deformación de un fluido que se produce cuando se le aplica un esfuerzo cortante (ρ)

⁷ Fluido en el que baja su resistencia al incrementar el esfuerzo

3.4 TÉCNICAS DE CARACTERIZACIÓN Y MEDIDA

En este punto de la tesis se han utilizado técnicas de caracterización del comportamiento de materiales en forma de polvo (fluencia, tamaño partícula) o en forma de tinta.

3.4.1 CARACTERIZACIÓN DE POLVOS

El **embudo Hall o flowmeter** (figura 32a) es un equipo de medida de fluencia y densidad aparente semiautomático para polvos. El embudo presenta una abertura de diámetro de 2.5 mm (figura 32b) y ángulo de 60° (figura 32c). Las normas equivalentes a estos ensayos son ASTM B213-17, ISO 4490-2008, ASTM B 212-89 [229].

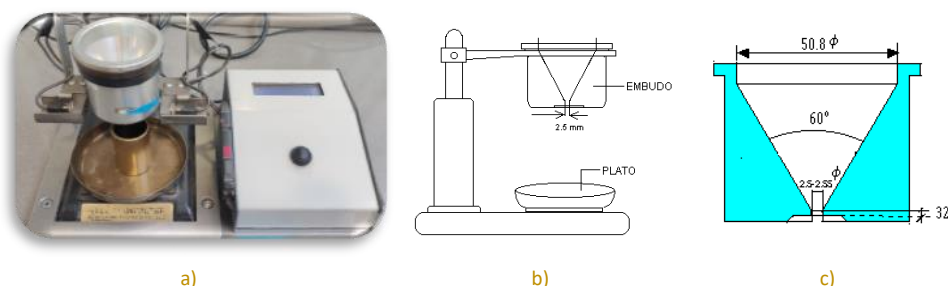


Fig. 32 Imagen del equipo de medida de fluencia y densidad aparente: a) embudo Hall, b) esquema del equipo, c) esquema con dimensiones del cono

3.4.1.1 DENSIDAD APARENTE

La **densidad aparente** de la muestra se da en g/cm^3 y se obtiene mediante la fórmula:

$$\rho_A = \frac{P_c - P}{25} \quad \text{Ec.10}$$

Siendo P_c el peso del cubilote lleno que forma parte del equipo de *flowmeter* con la mezcla de polvo en gramos y P el peso del cubilote vacío en gramos.

3.4.1.2 FLUENCIA

La medida de la **fluencia** de una muestra de polvo de 50 gramos que se coloca en el embudo y se deja que caiga libremente, el sensor del equipo detecta el material y contabiliza el tiempo necesario hasta que fluye toda la muestra libremente. Este método es el conocido como modo dinámico. El valor de fluencia se da en las

unidades de s/50 g. Para asegurar el completo llenado de la matriz de forma regular y rápida se requieren valores de fluencia < 30 segundos/50 g en el caso de polvos atomizados.

3.4.1.3 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULA EN SECO

El tamaño de partícula y su distribución en el polvo base se ha medido con un equipo de **difracción láser**. El equipo utilizado es el Malvern Mastersizer 3000 Aero (figura 33) que lleva a cabo la medida midiendo la intensidad de la luz que se dispersa cuando el haz del láser pasa a través de una muestra de partículas dispersadas. Se ha utilizado el equipo de determinación en seco para la caracterización granulométrica de los materiales base del interconector y el material comercial utilizado en el recubrimiento.



Fig. 33 Imagen del equipo de medición de difracción láser Malvern Mastersizer 3000 Aero

3.4.2 CARACTERIZACIÓN DE TINTAS

Las tintas utilizadas en la técnica de inyección por chorro de tinta a demanda (DOD) se han obtenido mediante síntesis por el método de Pechini a partir de nitratos metálicos. Los parámetros que se han controlado sobre estas tintas han sido la viscosidad, la distribución de tamaño de partícula y la tensión superficial o ángulo de gota con la finalidad de optimizar el proceso.

3.4.2.1 VISCOSIDAD

La medida de la viscosidad se ha realizado mediante un **reómetro DV3T** (*Brookfield Engineering Labs, Inc*) (figura 34) que puede medir la viscosidad de $\pm 1.0\%$ y una repetitividad de $\pm 0.2\%$. En este estudio se ha utilizado para caracterizar las tintas sintetizadas para la inyección por chorro de tinta (IJP) sobre el interconector.



Fig. 34 Imagen del reómetro DV3T de Brookfield Engineering Labs

3.4.2.2 TENSIÓN SUPERFICIAL Y ÁNGULO DE GOTA

La tensión superficial de las tintas se ha medido mediante **un sistema óptico de análisis del ángulo de contacto y del contorno OCA20** (figura 35a) utilizando el método de la gota colgante. La relación entre el peso y la tensión superficial de la gota determina su desviación de la forma esférica. Si se reconoce la diferencia de densidad entre las dos fases es posible calcular la tensión superficial a partir de la forma de la gota.

El **OCA20** es un sistema de análisis óptico del ángulo de contacto y de contorno de la serie OCA que también puede proporcionar mediciones de la tensión superficial de un medio líquido (Figura 35b). Este modelo dispone de una cámara de vídeo con una resolución de 768*576 píxeles (hasta 50 imágenes por segundo), un módulo microcontrolador para el control de las unidades de jeringa electrónica y un sistema electrónico de dosificación múltiple.

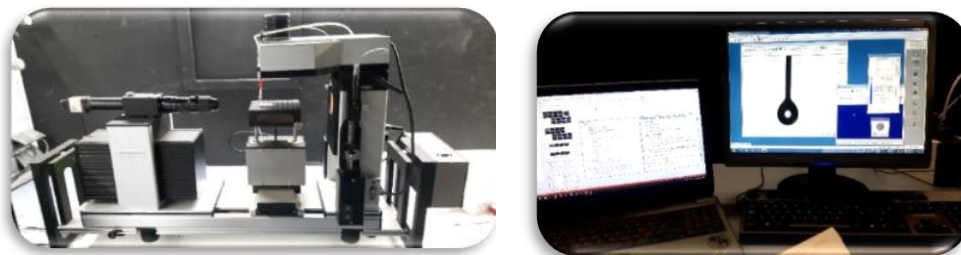


Fig. 35 a) Imagen del equipo de medición de tensión superficial ubicado en las instalaciones de IREC, b) Imagen del sistema óptico de análisis de ángulo de contacto y contorno OCA 20

Estos equipos se han utilizado para caracterizar el ángulo de gota y la tensión superficial de las tintas sintetizadas mediante método de síntesis de Pechini para la posterior inyección por chorro de tinta (IJP) del recubrimiento barrera sobre el interconector.

3.4.2.3 DISTRIBUCIÓN DE TAMAÑO DE PARTÍCULAS EN HÚMEDO

La determinación del tamaño de partículas de la tinta base agua sintetizada para el recubrimiento aplicado por inyección de tinta se ha utilizado el equipo Mastersizer 3000 (figura 36). El análisis del tamaño de partícula se realiza mediante un **equipo de dispersión de láser en húmedo** en el que la muestra dispersa en el medio acuoso pasa por un conjunto de celdas ópticas. El láser invade desde diferentes ángulos de celdas y se revela la intensidad y el ángulo del haz tras la colisión con las partículas. A partir de estos datos, el software calcula la distribución del tamaño medio de partículas.

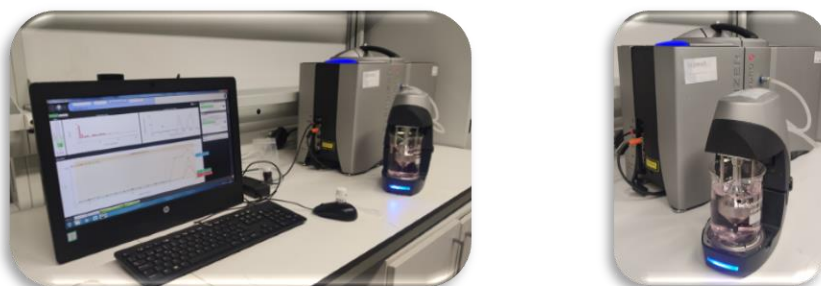


Fig. 36 Imagen del determinador de tamaño de partículas Mastersizer 3000 en húmedo ubicado en las instalaciones de UPC-EEBE

3.4.3 DENSIDAD DE PIEZAS CONSOLIDADAS

Los materiales en polvo estudiados en esta tesis presentan composiciones químicas diferentes que afectan a la densidad final del componente sinterizado por lo que se presentan valores de densidad medida y porcentaje de densidad teórica (%DT) de cada una de las muestras. La densidad se calcula a partir de medidas geométricas siempre que tengamos geometrías simples o mediante el método de Arquímedes previa impregnación con parafina y por cálculo de volumen mediante inmersión en aguas para las geometrías complejas.

3.4.3.1 DENSIDAD EN GEOMETRÍAS SIMPLES

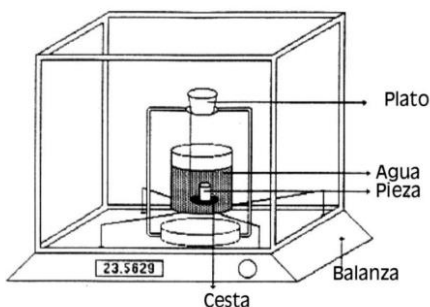
Las muestras prensadas y sinterizadas se miden mediante el uso de **micrómetros o Palmer** (figura 37). A partir de la geometría y con las dimensiones del componente, en función de la masa se calcula la densidad del compuesto en g/cm^3 .



Fig. 37 Imágenes de micrómetro Palmer disponibles en AMES

3.4.3.2 DENSIDAD EN GEOMETRÍAS COMPLEJAS: MÉTODO DE ARQUÍMEDES

Con el peso inicial de la muestra (P) pesada en la balanza analítica se sumerge la muestra en un vaso con parafina fundida durante cinco minutos mínimo o hasta que dejen de salir burbujas. Pasado el tiempo se extrae la muestra impregnada y se retira el exceso de parafina de forma superficial. Seguidamente se anota el peso de la muestra seca impregnada (P_{imp}). La muestra impregnada se sumerge en etanol y con ayuda de unas pinzas se coloca en la cesta de la balanza (figura 38) comprobando que toda la superficie está sumergida, se anota el peso (P_{bal}). La densidad final en g/cm^3 y se calcula según la ecuación 11:



$$\rho = \frac{P}{P_{imp} - P_{Bal}}$$

Ec.11

Fig. 38 Esquema de la balanza con el sistema de cesta y plato

3.4.3.3 DENSIDAD TEÓRICA (DT)

La **densidad teórica (DT)** se calcula mediante la siguiente ecuación 12:

$$DT = \frac{1}{\sum_i \frac{\%i}{100 \cdot \rho_i}}$$

Ec.12

Donde $\%i$ es el porcentaje de componente en el material y ρ_i es la densidad del componente en el material (g/cm^3).

Las densidades de cada uno de los elementos se detallan en la tabla 22:

Tabla 22 Densidades de componentes (g/cm^3)

	Cr	Fe	Mn	Si	Mo	C	S
g/cm^3	7.15	7.86	7.43	2.3	10.2	2.2	2.07
	Ni	Cu	Co	V	Nb	P	Fe(C)
g/cm^3	8.9	8.96	8.9	6.1	8.57	1.82	7.86

3.4.4 ANÁLISIS TÉRMICO

El estudio termogravimétrico a 800 y 900°C en aire estático con una isoterma de 99h y velocidades de calentamiento de 10°C/min, así como la determinación del contenido de lubricante o material orgánico presente en los materiales se ha realizado en un **STA 409 PC Luxx análisis térmico simultáneo** (figura 39) operado con el programa Proteus Thermal. El estudio del contenido de lubricante o ligante del polvo base lubricado previamente se ha realizado bajo atmósfera de 95%N₂/5%H₂ hasta 800°C con rampa de calentamiento de 10°C/min

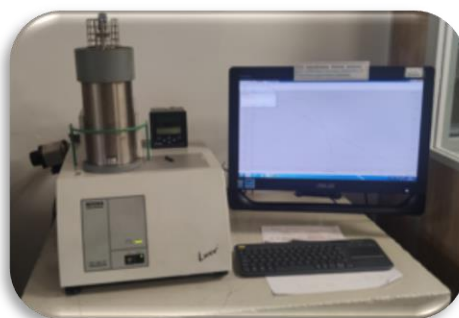


Fig. 39 Imagen del STA 409 PC Luxx análisis térmico simultáneo de Netzsch

3.4.5 CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL

La caracterización microestructural se realiza sobre la muestra sinterizada, ya sea de forma superficial o en la zona de fractura. Puede realizarse sobre el componente directamente o a partir de la probeta metalográfica montada de la zona de interés. La probeta es requerida, sobre todo, para mirar secciones transversales como microestructuras y espesores de capa de óxido o de recubrimiento.

3.4.5.1 PREPARACIÓN DE PROBETAS METALGRÁFICAS

La preparación de probetas metalográficas para poder observar mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) espesores de capa de recubrimiento, microestructura, tamaño de grano y funcionalidad de la capa barrera requiere de diversos equipos: **cortadora de precisión** Buehler IsoMet 4000, **embutidora** Buehler SimpliMet 4000, **pulidora manual** Buehler EcoMet 30 y **automática** Buehler MetaServ 250 (figura 40).



Fig. 40 Imágenes de equipos: a) Cortadora de precisión Buehler, b) Pulidora manual y automática de Buehler

3.4.5.2 MICROSCÓPIO ÓPTICO

El **microscopio óptico** utilizado es el Olympus GX51 (figura 41) con software Olympus Stream essentials. El revólver de 5 posiciones tiene lentes objetivas: MPlanFL N 1,25x, MPlanFL N 2,5x, MPlanFL N 10x BD, MPlan FL N 20x y UMPlanFL 40x. En este estudio se ha utilizado para determinar el tamaño de grano del material tras la oxidación a 800 – 900°C en el tiempo. Se han utilizado probetas cilíndricas sinterizadas de diámetro 25.4 mm. La sección transversal de las muestras, cortada con cortadora de precisión IsoMet 4000 de Buehler, se ha embutido en baquelita EpoFix Kit de Struers de curado tras 12h en vacío tras el pulido se ha atacado con el reactivo gliceregia⁸.

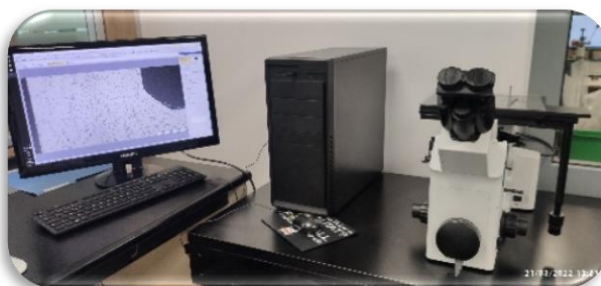


Fig. 41 Microscopio óptico invertido olympus GX51

3.4.5.3 MICROSCOPIO ELECTRÓNICO DE BARRIDO

Se ha utilizado el EVO MA 25 con sistema Zeiss y software Smart SEM acoplado con espectroscopia de dispersión de rayos X (EDX) Bruker y con software Quantax Esprit 1.9 (figura 42a) y el Phenom XL compacto (figura 42b) que tiene acoplados detectores BSE, SE y EDX donde las dimensiones de las muestras pueden ser de hasta 100 mm x 100 mm con un porta muestras para hasta 36 muestras. Ambos SEM se han utilizado en el análisis microestructural de los polvos base, superficies oxidadas,

⁸ Reactivo típico aceros inoxidables para remarcar límites de grano que se fabrica con la mezcla de 10 ml HNO₃, 15 ml HCl y 35 ml glicerina. El ataque se realiza por inmersión de 1-2 min. Este reactivo se deber realizar al momento de uso y no se puede guardar.

espesores de capa de óxido y recubrimiento, funcionalidad de la capa barrera o análisis de unidades de repetición.



Fig. 42 Imagen del SEM con EDX: a) EVO MA 25 con sistema Zeiss, b) Phenom XL compacto

3.4.5.4 MICROSCOPIO *DUAL BEAM*

El equipo de **haz de iones focalizado (FIB)** es casi idéntico al microscopio electrónico de barrido, pero en lugar de usar electrones utiliza iones que interactúan con la muestra. El haz de iones puede controlarse con una precisión nanométrica y, por lo tanto, el instrumento FIB puede modificar directamente la superficie de la muestra para realizar nanolitografía, fresado selectivo y deposición asistida por haz de iones, tomografía 3D, preparación de láminas TEM, microfabricación y análisis elemental. La estación de trabajo es Neon40 Crossbeam™ Carl Zeiss (figura 43) y está equipada con una columna de electrones de emisión de campo, una columna de haces de iones de galio (CANION31: 1pA-50nA, 5-30kV, resolución de 7nm) y un sistema de inyección de gas (Pt, I₂, SiO₂, H₂O, XeF₆) para la deposición y el mecanizado asistido por gas. Se ha utilizado para analizar la eficiencia del recubrimiento como capa barrera al cromo del interconector fabricado tras más de 700h funcionando en modo SOEC y 250h en modo SOFC.

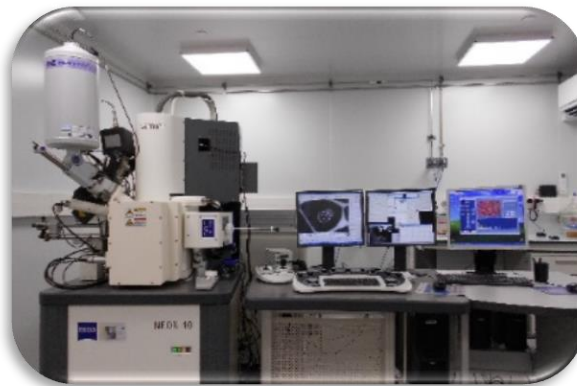


Fig. 43 Microscopio de haz de iones focalizado (FIB)

3.4.5.5 DIFRACCIÓN DE RAYOS X

La **difracción de rayos X (XRD)** es una técnica utilizada para la identificación de fases de un material cristalino. Puede utilizarse para identificar y cuantificar fases cristalinas o amorfas. En esta tesis se ha utilizado el difractómetro D8 Avance Bruker registrando los difractogramas en un intervalo angular de 20° - 90° con un paso de 0.02° en 2θ con un tiempo de medida por paso de 1s para determinar la estructura cristalina del material y su pureza. También se ha utilizado bajo condiciones de 800°C para análisis de **termodifractometría (TDX)** a 800°C en aire con isoterma de 50h. Los afinamientos de los diagramas de difracción de rayos X se han realizado mediante Xpert Highscore. Estos equipos se han utilizado para verificar la obtención y posterior funcionalidad de la capa barrera de cromo y para verificar la obtención de la espinela de óxido de manganeso o el óxido de cromo manganeso.

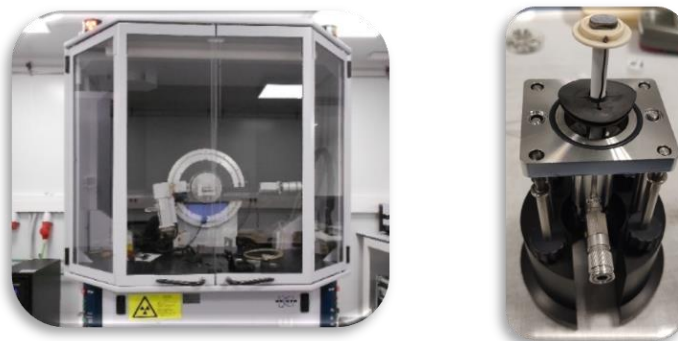


Fig. 44 Difractómetro de rayos X D8 Avance Bruker

3.4.6 COEFICIENTE DE DILATACIÓN LINEAL. DILATOMETRÍA

Se ha utilizado un **dilatómetro horizontal MISURA HT1600** (figura 45) para medir con alta precisión el coeficiente de expansión térmica (CET). Se han realizado ensayos hasta 1000°C en aire de los diferentes materiales sinterizados.



Fig. 45 Imagen del dilatómetro horizontal Misura HT1600

3.4.7 MÁQUINA DE MEDICIÓN POR TRES COORDENADAS

La máquina de **medición por tres coordenadas (CMMs)** (figura 46) de alta precisión y movimiento a alta velocidad de Mitutoyo STRATO APEX es capaz de medir las geometrías de objetos físicos utilizando un sistema de palpado para detectar puntos en la superficie de los objetos con precisiones de $0.7\ \mu\text{m}$ y una escala de resolución de $0.05\ \mu\text{m}$ con rango de temperatura de $18\text{-}22^{\circ}\text{C}$.

En este estudio, se ha utilizado para medir las dimensiones de los interconectores fabricados, así como la planicidad y el paralelismo de los mismos. Se ha evaluado largos en dos direcciones de 50 piezas tras el prensado (P1) y sinterizado (S1) así como su paralelismo y grado de planicidad. La evaluación del grado de planicidad en un proyecto real industrializado se ha realizado en una prensa industrial de 200 Tm con condiciones de velocidad y tiempo de carga habituales del proyecto propio proyecto (776piezas/h) para obtener 100 piezas con la finalidad de caracterizar el comportamiento del material en condiciones de producción reales y de mayores dimensiones. Con esta prueba se ha determinado la K_s (coeficiente de sinterización) del material).



Fig. 46 Imagen de máquina de tres coordenadas y detalle del palpador de medida

3.4.8 PERFILÓMETRO MITUTOYO CV-320059

El perfilómetro mide variaciones entre 10 nm a 1 mm. En este trabajo se ha utilizado para visualizar la topografía y el perfil de los interconectores fabricados en las diferentes fases.



Fig. 47 Perfilómetro Mitutoyo CV-3200

3.5. PROPIEDADES MECÁNICAS

Las propiedades mecánicas del material sinterizado y envejecido se han llevado a cabo en una máquina de ensayos universal de **TShimadzu Autograph AG-X 100kN** (figura 48a) operando con el programa TRAPEZIUMX en la Universidad Politécnica de Valencia. Se han medido propiedades de alargamiento, módulo elástico y resistencia a rotura a partir de micro-probetas de tracción según ASTM de ensayos de tracción obtenidas a partir de probetas rectangulares en las que se ha fresado lateralmente con una fresa de 5 mm de diámetro. La figura 48b muestra el proceso de fresado. Las probetas se han mecanizado a una longitud total calibrada de unos 11 mm, de esta manera se ha puesto una longitud entre marcas de aproximadamente 10 mm. El ancho de la longitud calibrada, se ha dejado en 2 mm. De la pieza fresada y mediante un disco de precisión, se han obtenido piezas de 1,5 mm de espesor. La sección de 3 mm cuadrados corresponde a una longitud entre marcas de aproximadamente 9,8 mm. Se han medido propiedades de alargamiento, módulo elástico y resistencia a rotura tras la fase de sinterizado y envejecimiento tras más de 2500h a 800°C.

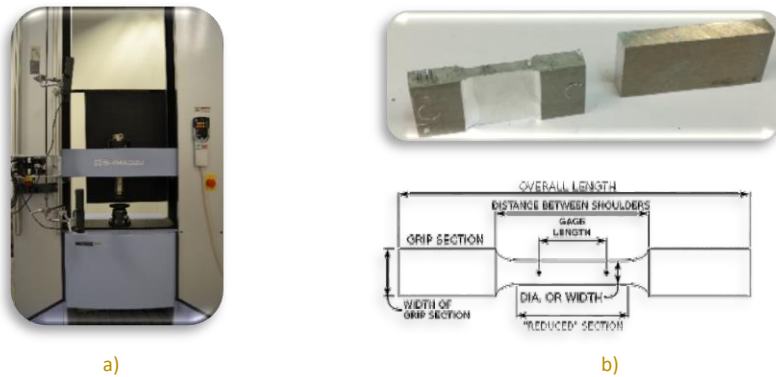


Fig. 48 a) Tensómetro Shimadzu Autograph AG-X 100kN b) Proceso de fresado de microprobeta de tracción a partir probeta rectangular y esquema

3.6 ENSAYO DE CORROSIÓN DEL MATERIAL

Se han prensado probetas rectangulares según ASTM B 528-83 (31.8*12.7*6.3 mm) y cilíndricas planas de $\varnothing 25,4$ mm mediante la prensa de 60 Tm a 300 MPa en el laboratorio. La figura 49 muestra las fases del ensayo de corrosión o envejecimiento al aire del material.

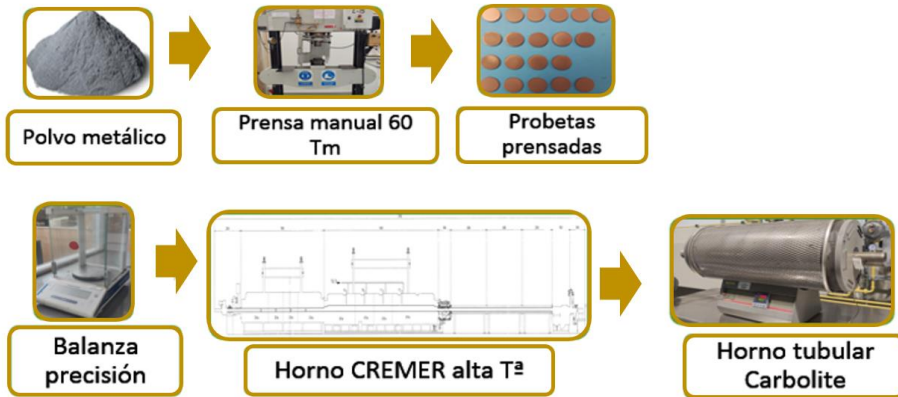


Fig. 49 Fases de preparación de las muestras y ensayo corrosión a temperatura en aire

Todas las muestras prensadas se han identificado con un rotalín⁹, se han pesado en una balanza de precisión de cuatro decimales de Mettler Toledo y se han sinterizado en un horno industrial eléctrico de viga galopante a alta temperatura. Tras el sinterizado, las muestras se han vuelto a pesar en la balanza de precisión y se han sometido a un proceso térmico a 800°C y 900°C de forma cíclica en aire estático hasta alcanzar >2000h en un **horno Carbolite tubular CSTF 15/75/510 o CTF 15/75/610** (figura 50).

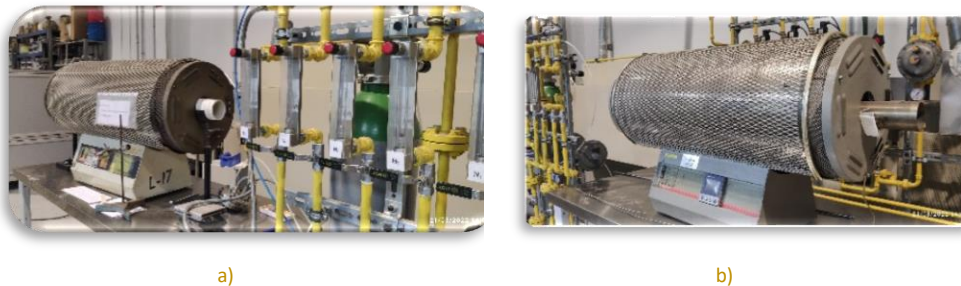


Fig. 50 Imagen de los hornos tubulares: a) CSTF 15/75/510, b) CTF 15/75/610

⁹ Herramienta neumática accionada por aire comprimido y provisto por un compresor de aire como forma de transmisión de energía.

Tras cada ciclo de calentamiento/enfriamiento las muestras se han pesado en balanza de precisión para poder evaluar la variación de masa en el tiempo. La figura 51 muestra un esquema de las caracterizaciones realizadas.

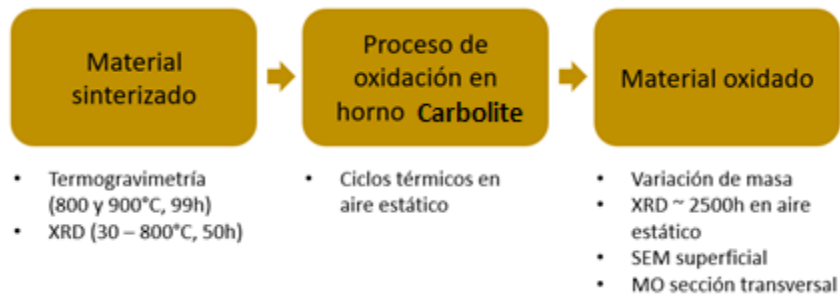


Fig. 51 Esquema de ensayos y caracterización realizado en estudio de oxidación del material

Las fases de óxido formadas en las muestras se han caracterizado mediante difracción de rayos X a temperatura ambiente. En las muestras oxidadas se ha analizado morfología, microestructura y composición en función de la temperatura y del tiempo con el objetivo de poder determinar los diferentes óxidos formados, así como su distribución y espesor de la capa formada.

3.7 MEDIDAS ELECTROQUÍMICAS

Se realizan las medidas electroquímicas de resistencia eléctrica del material con corriente continua sobre una probeta de 25.4 mm y sobre el propio interconector desarrollado. La SRU compuesta por el interconector y el resto de componentes, la se mide en modo SOFC y SOEC obteniendo las curvas de polarización correspondientes para cada tipo de ensayo, así como el comportamiento en el tiempo y la degradación sufrida en el material tras finalizar el ensayo.

3.7.1 RESISTENCIA ESPECÍFICA POR ÁREA (ASR O AREA SPECIFIC RESISTANCE)

En este estudio se han realizado medidas de ASR a 800°C directamente sobre el interconector desarrollado con malla e hilos de Pt bajo atmósfera aire/ 95N₂/5H₂ aplicando series de corriente de entre 1-5 A según figura 52. El voltaje se ha recogido mediante hilos de Ni-Cr y la corriente se ha aplicado mediante hilos de Pt.

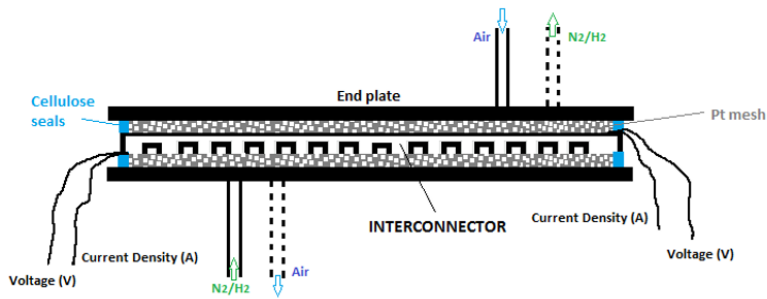


Fig. 52 Esquema del ensayo realizado en este estudio para la medida unitaria de ASR sobre el interconector fabricado. La medida se realiza mediante malla de Pt, hilos de Pt y de Ni/Cr y bajo atmósfera real de sistema SOC (aire/ N₂/H₂)

En paralelo, se han realizado medidas de ASR en ensayos múltiples con muestras cilíndricas planas conectadas eléctricamente con hilo de platino con soldadura por pulsos y bajo una densidad de corriente continua de 0.5A/cm² en aire estático según figura 53. El proceso de montaje requiere de dos muestras iguales para cada material y las condiciones del test son 800°C en aire estático. Por los hilos de platino se suministra la corriente y los de hilos de Ni/Cr para la lectura del voltaje resultante. Entre cada una de las muestras, para que pueda realizarse el test en serie se ha soldado un pequeño trozo de hilo de platino que las conecta eléctricamente y se ha soldado a la muestra inferior de un material y a la superior del siguiente y así sucesivamente. Una adecuada soldadura es una variable crítica en este test ya que una soldadura defectuosa hará que el circuito eléctrico se rompa y no se puedan medir el voltaje respuesta de las muestras. Cada una de las muestras, en una de las caras, se ha pintado con tinta de LSM (material típico del electrodo de oxígeno de la

celda) al 50% en terpineol. Con la finalidad de asegurar el contacto, sobre cada una de las muestras se coloca un peso. Los cables de platino de la primera y última muestra se conectan a la fuente de alimentación que es la que regulará el voltaje para asegurar la corriente de 2A que supone unos 0.5 A/cm^2 . En este ensayo la corriente será continua durante todo el transcurso del test. De cada una de las muestras se ha soldado un hilo de Ni/Cr en la superior e inferior que son los que se conectarán al multímetro para recoger la lectura de voltaje de respuesta de la muestra en función del tiempo con la densidad de corriente aplicada.

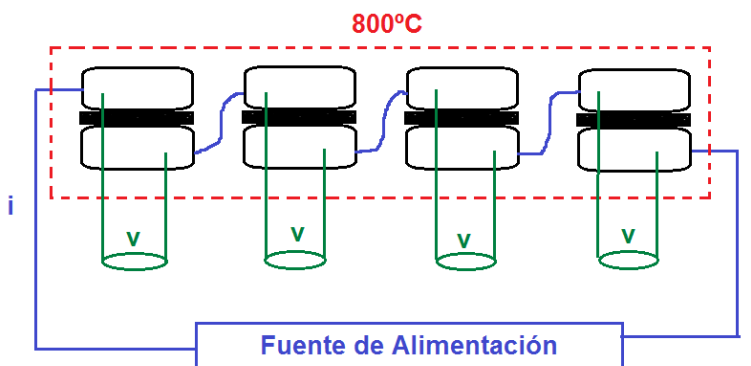


Fig. 53 Esquema del ensayo realizado en este estudio para la medida múltiple de ASR en aire estático bajo densidad de corriente continua de 0.5 A/cm^2

3.7.2 CURVA DE POLARIZACIÓN (I-V), DEGRADACIÓN Y DURABILIDAD

Los componentes imprescindibles para poder caracterizar electroquímicamente el sistema son un horno con un sistema de control de temperatura, un porta muestras, un sistema de alimentación de flujo de gas con vaporizador de agua incorporado, una fuente de alimentación y un potencióstato o galvanostato para medir el rendimiento del sistema. Tanto el apilamiento como la elección y diseño del resto de componentes que conforman la SRU se estudian en un punto específico del capítulo 7. Las conexiones eléctricas del sistema se han realizado a través de hilos de platino. La curva de polarización y la degradación en el tiempo se ha medido sobre interconectores tipo botón de 2 cm de diámetro en la estación ProboStat de NorECSAS y $78 \times 78 \times 1.9 \text{ mm}$ en la estación MIR de IREC para el modo SOFC y en el prototipo electrolizador construido en esta tesis para el modo SOEC.

4. PROCESADO DEL MATERIAL

4.1 Introducción	91
4.2 Caracterización del análisis morfológico	92
4.3 Caracterización del análisis granulométrico en seco	93
4.4 Determinación de la fluencia y densidad aparente	95
4.5 Estudio de la fase de prensado	96
4.6 Estudio de la fase de sinterizado	98
4.6.1 Estudio del análisis dilatométrico	102
4.6.2 Estudio termogravimétrico del contenido y temperatura de eliminación del lubricante/ligante	103
4.6.3 Estudio del coeficiente de sinterización y grado de planicidad	104
4.7 Estudio de oxidación del material	105
4.8 Evaluación de las propiedades mecánicas	112
4.9 Conclusiones parciales	115

4.1 INTRODUCCIÓN

Tanto la caracterización de los diferentes polvos seleccionados en este estudio como el comportamiento y su viabilidad de procesamiento mediante pulvimetalurgia convencional se estudian en este capítulo. Se realiza una caracterización del polvo a nivel morfológico y de distribución de tamaño de partícula, así como un estudio de comportamiento en las fases del proceso de compactación y sinterizado. Las características del polvo son una consecuencia de su proceso de fabricación que marcará las propiedades posteriores del material. Los resultados del ensayo de CET como el comportamiento frente a oxidación del sinterizado en aire estático en el tiempo se presentan en este capítulo.

Si revisamos el diagrama binario del Fe-Cr (figura 54) con la composición en cromo que presentan cada uno de los materiales y teniendo presente las temperaturas de trabajo de los sistemas SOC ($>750^{\circ}\text{C}$) se observa que para contenidos del 35% cromo, caso del Fe35Cr, se deben alcanzar temperaturas de trabajo por encima de los 790°C para evitar la formación de fase σ que afecta a las propiedades del material y lo fragiliza. Este efecto se puede minimizar recociendo el material durante 1h a 900°C tras el sinterizado o realizando un enfriamiento rápido en el intervalo crítico de temperatura. Pero ambos procesos incrementan el coste de fabricación del interconector al requerir fases extra en el proceso.

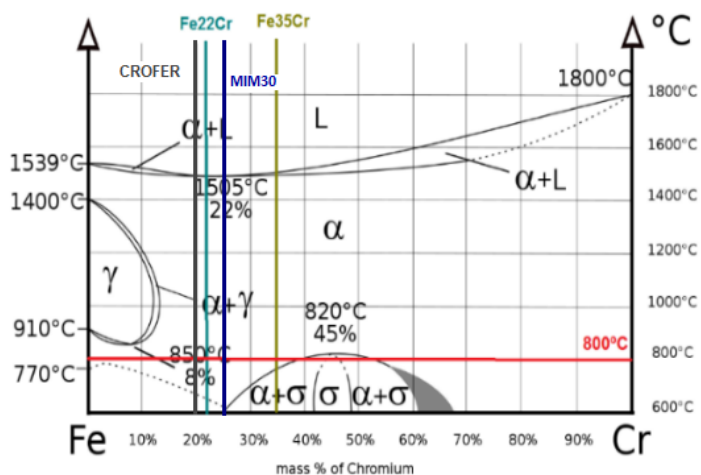


Fig. 54 Diagrama de fases Fe-Cr

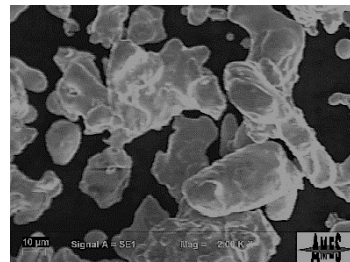
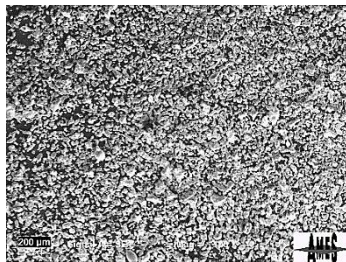
El resto de los materiales del estudio se encuentran con contenidos en cromo inferiores al 25%. Se ha incorporado el Fe35Cr siendo conocedores de este comportamiento para evaluar sus propiedades frente al resto de materiales con menor contenido el cromo ya que el hecho de incrementar el contenido en cromo

hace que el material presente mayor resistencia a la corrosión a temperatura por lo que su vida útil se podría alargar en el tiempo, pero debemos evaluar previamente sus características y comportamiento.

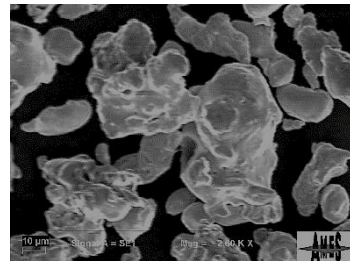
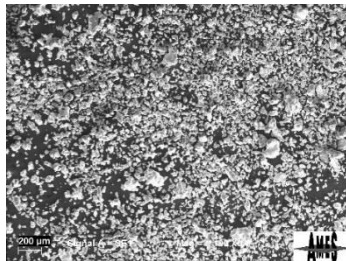
4.2 CARACTERIZACIÓN DEL ANÁLISIS MORFOLÓGICO

La morfología y tamaño al SEM de los polvos Fe22Cr, Fe35Cr, MIM30, 434LHC, 434 L y el polvo de Crofer<45 μm se muestran en la figura 55. Se aprecia que para el Crofer<45 μm , el 434LHC y 434 L las partículas de polvo son independientes, con formas irregulares y planas de entre 20 – 60 μm a diferencia del Fe22Cr, MIM30 y Fe35Cr que muestran, de forma evidente,

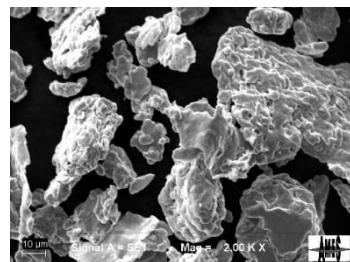
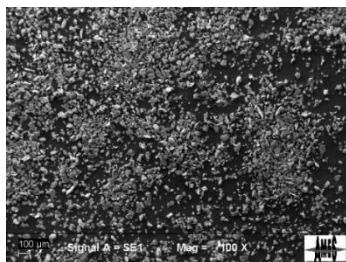
434 LHC



434 L



Crofer



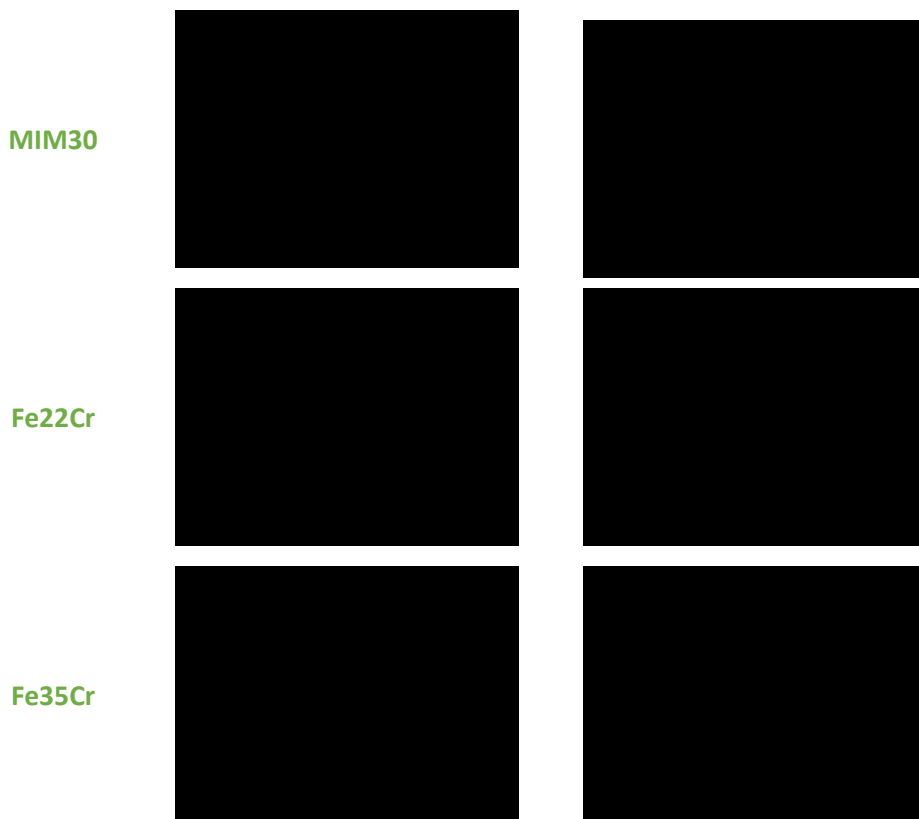
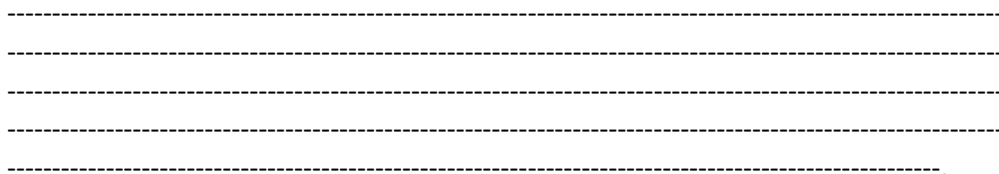


Fig. 55 Imagen SEM del polvo base a 100 y 2000 aumentos del Crofer < 45µm, Fe22Cr, Fe35Cr, MIM30, 434 LHC y 434 L



4.3 CARACTERIZACIÓN DEL ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO EN SECO

En la pulvimetalurgia convencional el tamaño de partícula normalmente es inferior 210 µm. Los polvos finos tienen una peor fluencia y más contracción tras el sinterizado por lo que la distribución de tamaño de partículas busca equilibrar las propiedades.

No se observan diferencias significativas en la distribución de tamaño de partículas entre las composiciones ----- de Fe22Cr y Fe35Cr ya que en ambos materiales el 90% de las partículas se encuentran por debajo de las 111 y 115 µm respectivamente. En el caso del polvo de Crofer<45µm el 90% de las partículas se encuentran por debajo de las 65 µm y un 76% de partículas inferiores a 45 µm que

justifican la falta de fluencia libre del material y confirman las especificaciones del proveedor. El resto de materiales, 434 LHC y 434 L difieren de los materiales ----- en el contenido de partículas finas y gruesas, que suponen un 10% de tamaño inferior a 27 μm y casi un 15% superior a las 150 μm (figura 56).

Para los materiales Fe22Cr y Fe35Cr el contenido en partículas < 45 μm se encuentra entre el 4-9% significativamente inferior que para el resto de materiales de estudio que se encuentran entre el 12 – 24%. El Fe22Cr y Fe35Cr tienen un 2% en contenido de partículas >150 μm del orden del MIM30 y el 14-15 % del 434 LHC y 434L. Tanto los materiales ----- como el 434 LHC y 434L parecen unas buenas opciones para el conformado mediante la tecnología de pulvimetalurgia convencional.

	Fe22Cr (μm)	Fe35Cr (μm)	Crofer<45 (μm)	MIM30 (μm)	434 LHC (μm)	434 L (μm)
>180	-----	-----	0	0.09	9.68	8.62
150–180	-----	-----	0	1.22	6.19	6.87
100–150	-----	-----	0.02	3.2	19.24	18.95
75–100	-----	-----	2.47	41.4	16.01	16.52
45–75	-----	-----	21.32	41.3	25.05	26.06
<45	-----	-----	76.19	12.8	23.84	22.98
Dx (10)	-----	-----	14.2	46.2	27.3	27.8
Dx (50)	-----	-----	35.4	76.7	73.3	74.2
Dx (90)	-----	-----	65.1	126	129	127

Fig. 56 Distribución de tamaños de partículas de Fe22Cr, Fe35Cr, 434 HLC, 434 L y MIM30

4.4 DETERMINACIÓN DE LA FLUENCIA Y DENSIDAD APARENTE

El material debe fluir libremente y ocupar el volumen de la matriz de forma rápida y homogénea durante la etapa de carga de la fase de prensado para asegurar formas planas, paralelas y densas con el menor grueso/espesor posible que afectará tanto al peso del *stack* como al coste final del componente. La tabla 23 muestra los valores de fluencia y densidad aparente de los -----, el Crofer<45µm y los 434 LHC y 434L. Las muestras de Fe22Cr, Fe35Cr y MIM30 ----- fluyen libremente y presentan valores dentro de lo habitual para la tecnología de la pulvimetalurgia convencional de entre 30-33 s/50g al igual que los materiales atomizados 434L y 434 LHC mientras que el polvo fino de Crofer<45 µm no fluye por lo que presenta un inconveniente para su uso en pulvimetalurgia convencional donde la carga del polvo en la matriz se realiza por gravedad. Al no fluir libremente podríamos tener una carga deficiente que comportaría defectos o diferencias de densidades entre las diferentes zonas de la pieza final o incluso entre las diferentes piezas prensadas. La fluencia disminuye, por lo que incrementa el tiempo necesario para fluir los 50 gramos de polvo, cuanto más finas sean las partículas del polvo y como consecuencia los tiempos de prensado son mayores y se verán afectadas tanto las velocidades de máquina como las productividades. Se decide continuar del Crofer<45µm ya que es la única muestra de la que se ha podido disponer en forma de polvo de esta composición habitualmente utilizada en la fabricación de interconectores.

Tabla 23 Fluencia y densidad aparente de las muestras Fe22Cr, Fe35Cr, Crofer<45µm, 434LHC y 434L

	FLUENCIA (s/50g)	DENSIDAD APARENTE (g/cm ³)
434 LHC	30.2 ± 0.2	3.03 ± 0.06
434 L	30.1 ± 0.2	3.02 ± 0.08
Crofer<45 µm	No fluye en Hall	
MIM30	30.2 ± 0.2	1.98 ± 0.08
Fe22Cr	-----	-----
Fe35Cr	-----	-----

La densidad aparente nos mide el peso de un determinado volumen de polvo antes de la compactación y es imprescindible en el cálculo de la cámara de la matriz para la posterior fase de compactación.

Cuando la finalidad es obtener componentes resistentes y fácilmente manipulables tras el prensado se busca materiales con partículas irregulares que incrementan la superficie de contacto o materiales con baja densidad aparente y sobre todo libres de contaminación u oxidación, por lo que de los materiales que fluyen libremente, el Fe22Cr, Fe35Cr y MIM30 son los que presentan una menor densidad aparente.

4.5 ESTUDIO DE LA FASE DE PRENSADO

De forma general la densidad y la resistencia de prensado o en verde incrementan con la presión de compactación. La compresibilidad es la densidad alcanzada después de compactar a una determinada presión. Cuanto más compresible sea un material requiere menos esfuerzos por parte de los utillajes por lo que cuando se requieren densidades elevadas, la compresibilidad del polvo es una propiedad importante para alargar la vida útil de los utillajes.

La tabla 24 muestra la presión mínima necesaria para que el compacto tenga suficiente resistencia en verde y pueda ser manipulable. Los materiales Fe22Cr, Fe35Cr y MIM30 en la fase de prensado requieren de presiones bajas (300 y 400 MPa respectivamente) para conseguir una buena resistencia en verde. En el caso de los materiales 434 LHC y 434L y sus variantes requieren de presiones elevadas (1000 MPa) para poder obtener compactos manipulables.

Tabla 24 Presiones y densidades de prensado obtenidas para cada una de los materiales planteados

	Aditivos al polvo base	Prensado (P1)	Densidad aparente	Densidad teórica – D.T	% D.T
		MPa	g/cm ³	g/cm ³	%
434 LHC	-	1000	7.35 ±0.02	7.44	99
	+ 2% FeCCS	1000	7.36 ±0.01	7.44	99
	+ 5% FeCCS	1000	7.40 ±0.03	7.44	99
	+ 5% Mn	1000	7.22 ±0.01	7.43	97
434L	-	1000	7.41 ±0.01	7.60	97
	+ 2%FeCCS	1000	7.41 ±0.01	7.60	97
	+ 5% FeCCS	1000	7.48 ±0.02	7.60	98
	+ 5% Mn	1000	7.40 ±0.02	7.57	98
Crofer<45µm	-	300	5.08 ±0.02	7.71	66
MIM30	-	300	5.54 ±0.03	7.82	71
Fe35Cr	-	400	5.24 ±0.02	7.55	69
Fe22Cr	-	300	5.24 ±0.03	7.68	68

La figura 57 muestra gráficamente el % DT en función de la presión de compactación aplicada para cada material. Los resultados obtenidos muestran que las diversas variantes del 434 LHC y 434 L logran densidades teóricas $\geq 97\%$ al ser compactadas a altas presiones (1000MPa) que suponen un incremento en el coste energético de la fase de producción que conlleva un esfuerzo mayor sobre el material de matricería y utillajes. Por otra parte, las elevadas presiones nos limitan a un posible escalado de dimensiones del interconector en función de las prensas de las que se dispone. Para el MIM30, se logran alcanzar valores del DT del 71% a 300 MPa y en el caso de los

materiales Fe22Cr, Fe35Cr y Crofer<45 μm sólo se alcanzan valores de DT $\geq 66\%$ a bajas presiones de compactación. Las adiciones de manganeso y FeCCS no afectan a la compresibilidad del polvo.

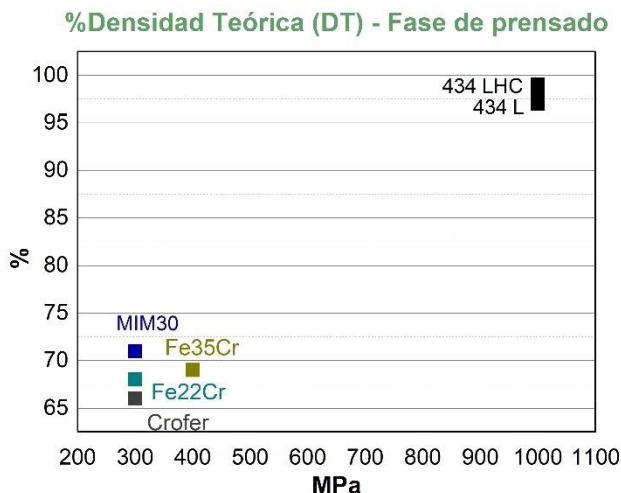


Fig. 57 Gráfica del % DT calculada en función de presión de compactación

La figura 58 muestra el % DT en función del material donde se observa claramente que no existen diferencias significativas entre las diferentes variaciones de 434L y 434 LHC, obteniendo todas ellas DT $\geq 97\%$.

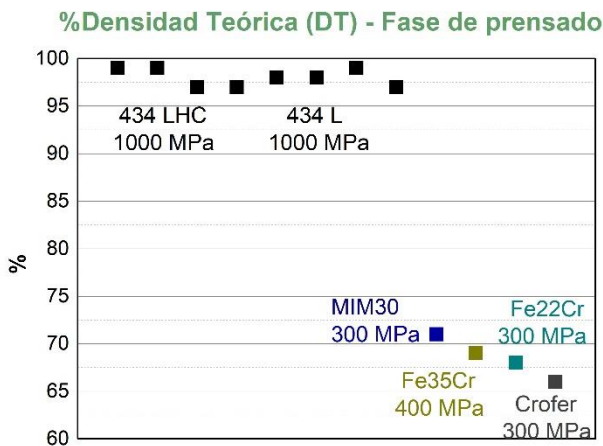


Fig. 58 Grafica del % DT en función de los materiales

------. Este efecto será analizado en el siguiente apartado. La gran ventaja de aplicar presiones bajas de compactación, con la consecuente reducción de costes energéticos, hace que podamos obtener en el escalado del interconector dimensiones mayores y no nos veamos limitados por la capacidad de la prensa. Interconectores más grandes comportan superficies efectivas mayores y en consecuencia la potencia del sistema o caudal de H₂ generado será mayor sin olvidar las distorsiones de medida que puede suponer la contracción del material al incrementar las dimensiones del compacto.

Aun requiriendo altas presiones de compactación para los materiales atomizados como 434LHC, 434L y sus variantes, se ha decidido continuar con los ensayos de procesado del material con todos ellos para conocer su comportamiento y propiedades tras la sinterización.

4.6 ESTUDIO DE LA FASE DE SINTERIZADO

Cada uno de los materiales de este estudio se ha sinterizado en condiciones industriales a las temperaturas de 1190 °C, 1285 °C y 1310 °C. El criterio de selección de las condiciones de sinterizado seleccionado es obtener una DT ≥ 96%. Para los materiales ----- como el 434 LHC y 434 L se han sinterizado a 1310°C ya que son las condiciones habituales de sinterización de este material a nivel industrial para obtener el mayor % DT. La tabla 25 muestra las densidades de sinterizado (g/cm³), los parámetros de proceso, el tiempo (min) en isoterma a alta temperatura, el % de densidad teórica (DT) y el coeficiente de sinterización (Ks) de cada uno de los materiales. Para los ----- y el Crofer<45 μm no existen diferencias significativas en el %DT entre las sinterizaciones a 1285°C y 1310°C, por lo que se descarta la sinterización a 1310°C para estos materiales por el coste energético que supone este incremento de la temperatura de sinterización de 25°C en el horno. El Ks nos indica el comportamiento del material en la fase de sinterización y es imprescindible conocerlo para el diseño y montaje de los diferentes componentes de matricería. El Ks evalúa el cambio dimensional de las probetas de ensayo (largo, alto y ancho) entre la fase de prensado y de sinterizado. Los valores obtenidos muestran unos Ks ≥ 1.37 para los materiales MIM30 y Fe35Cr lo que indica que dimensionalmente, tras el sinterizado, la contracción volumétrica es muy elevada. En el caso del Fe22Cr el Ks es de 1.12, también elevado respecto a los materiales ----- de la familia 434LHC y 434L que son de ≥1.06 que indican un cambio dimensional menor. El hecho de tener valores de Ks elevados supone una dificultad añadida en el comportamiento del material para controlar que estas contracciones no nos afecten a las dimensiones finales requeridas en el componente, por lo que es imprescindible conocerlos para el diseño de los utillajes.

Valores de $K_s \leq 1$ conllevan menores cambios dimensionales del componente en la fase de sinterizado.

Tabla 25 Condiciones de prensado (P1), sinterizado (S1) y densidad (g/cm³) en cada etapa de cada una de las composiciones seleccionadas

	P1	Sinterizado (S1)		Densidad (g/cm ³)		%DT	Ks
	MPa	T (°C)	t(min)	DT	S1 (real)	%	P1/S1
434LHC	1000	1310	70	7.44	7.41±0.03	99	1.07
434LHC+2%FeCCS	1000	1310	70	7.44	7.41±0.02	99	1.06
434LHC+5%FeCCS	1000	1310	70	7.44	7.42±0.04	99	1.06
434LHC+5%Mn	1000	1310	70	7.43	7.31±0.01	98	1.07
434L	1000	1310	70	7.60	7.46±0.01	98	1.07
434L+2%FeCCS	1000	1310	70	7.60	7.43±0.02	98	1.06
434L+5%FeCCS	1000	1310	70	7.60	7.51±0.01	98	1.06
434+5%Mn	1000	1310	70	7.57	7.43±0.03	98	1.07
MIM30	300	1285	80	7.82	7.55±0.01	96	1.37
		1310	70		7.58±0.02	97	1.37
Fe35Cr	400	1285	80	7.55	7.11±0.01	94	1.38
		1310	70		7.18±0.01	95	1.38
Fe22Cr	300	1285	80	7.68	7.46±0.02	97	1.12
		1310	70		7.49±0.01	97	1.12
Crofer<45µm	300	1285	80	7.71	7.41±0.02	96	1.12
		1310	70		7.45±0.02	97	1.12

Los resultados obtenidos tras la sinterización a 1310°C para los materiales ----- y 1285°C para los ----- y ----- se muestran en la figura 59. Estos valores muestran un comportamiento completamente diferente de los materiales ----- Fe35Cr, Fe22Cr y MIM30 y el polvo fino de Crofer respecto al resto de materiales. Tras el sinterizado a 1285°C se alcanza un 94% de DT para el Fe35Cr cuando partíamos del 69% en el prensado. Este mismo efecto se observa para el Fe22Cr y el MIM30 que alcanzan valores ≥96% cuando partíamos de valores de 66% y 71% DT respectivamente tras la fase de compactación. Los resultados obtenidos en los materiales ----- confirman que la densificación obtenida es debido a la rotura de los ----- en la fase de compactado----- ----- . Para el polvo fino de Crofer pasamos de un 66% DT del prensado a un 96% DT para sinterizaciones a 1285°C.

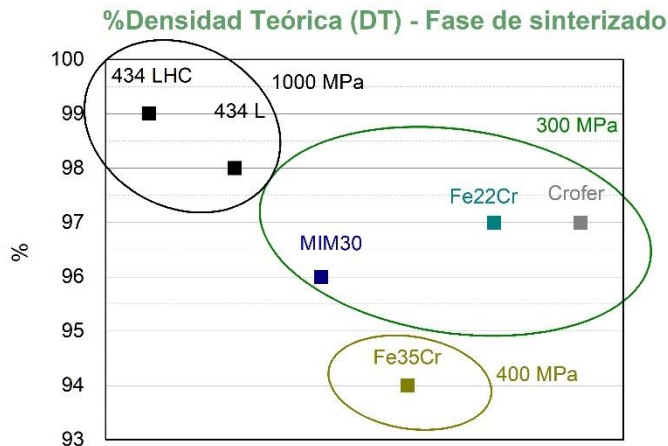


Fig. 59 Gráfica del % DT tras sinterizado con detalle de condiciones de P1

El efecto que provoca un incremento en la temperatura de sinterización de 1190 °C a 1285°C para el Fe22Cr, Fe35Cr y el Crofer se muestra en la figura 60.

En los materiales de Fe22Cr y Fe35Cr se consigue una densificación mayor a medida que se incrementa la temperatura de sinterizado, efecto mucho más evidente que la presión de compactación aplicada en el prensado. Para el material Fe22Cr no se observan diferencias significativas en la densidad del componente sinterizado con valores de entre 97 – 99% de la densidad máxima teórica en el rango de presiones estudiado a la temperatura de sinterización de 1285°C, lo que indica que el compactar a altas presiones, a parte de las desventajas en las limitaciones del escalado industrial, nos supone un coste energético mayor en la fase de prensado sin obtener ningún tipo de beneficio significativo en la densidad final del interconector.

Por el contrario, con temperaturas de sinterización de 1190°C, para el Fe22Cr, sí que se observa un efecto significativo en la densidad final en función de la presión de compactación con valores de entre 77 – 93% en el rango de presiones estudiado, pero sin lograr alcanzar valores $\geq 97\%$. El comportamiento del Crofer <45 μm es muy semejante al del Fe22Cr obteniendo valores del 95 – 98% tras la sinterización a 1285°C en el rango de presiones.

En el caso del Fe35Cr sólo se alcanzan valores del 96% para presiones de compactación del 800 MPa y sinterizaciones a alta temperatura.

Para el MIM30 sólo existen diferencias significativas por efecto de la temperatura a bajas presiones pasando de un 93% DT a un 97% a 1285°C, aunque a altas presiones

este efecto no se observa ya que se obtiene 98% DT para 1190 °C y 99% al incrementar la temperatura de sinterización.

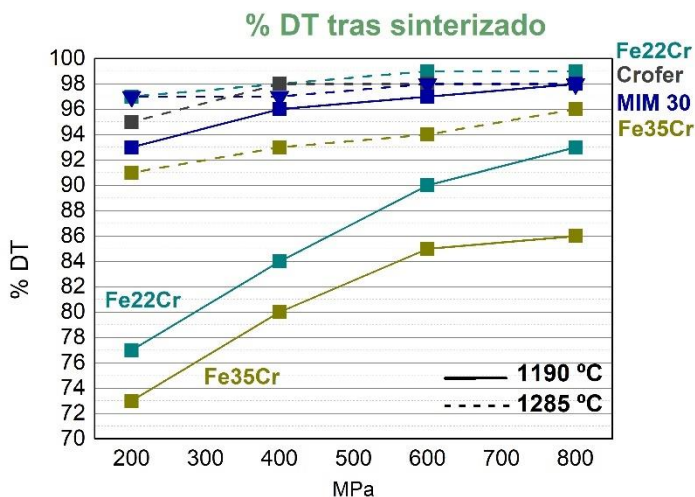


Fig. 60 Gráficas %DT de los materiales en función de la presión de compactación y la temperatura de sinterización

En el Fe22Cr y Fe35Cr se han detectado defectos en la superficie sinterizado compactado a altas presiones provocadas por la eliminación del lubricante y/o ligante de la mezcla. Este efecto se podría eliminar incorporando una fase térmica previa al sinterizado para eliminar el componente orgánico presente en el material. Al compactar el material a bajas presiones no requiere esta fase extra previa que incrementa los costes de producción y consumos energéticos a la vez que baja las productividades en la fase de fabricación del interconector.

El coste energético que supone incrementar la temperatura de sinterizado aporta un beneficio en la densidad final del material mejorando la impermeabilidad a los gases cuando compactamos a menores presiones. Las bajas presiones, en el escalado industrial nos permite obtener componentes de mayores dimensiones y con mayor superficie específica, aunque supone un menor control dimensional en la fase de sinterizado que puede dificultar el control del grado de planicidad y paralelismo del componente final.

Como se ha comentado con anterioridad, el compactar a altas presiones supone un mayor coste energético y la aplicación de mayores presiones hace acortar la vida útil de los utillajes de compactación por lo que los materiales 434 LHC y 434 L no se consideran adecuados para la fabricación de interconectores desde un punto de vista de costes, productivo ni energético.

Tras los resultados obtenidos se decide continuar sólo con los materiales Fe22Cr, Fe35Cr, MIM30 y el Crofer <45 µm. En el caso del Fe35Cr es el que requerimos de

mayor presión y obtenemos menor %DT respecto al resto de materiales -----, por otra parte, su mayor contenido en cromo requiere temperaturas de trabajo $\geq 800^{\circ}\text{C}$ comparándolo con el polvo de Crofer $<45\mu\text{m}$. Añadir fases extra al proceso hace que se incremente el coste de fabricación del interconector, el consumo energético y en consecuencia la huella de carbono (HdC) del proceso de fabricación del interconector y el *stack* final.

4.6.1. ESTUDIO DEL ANÁLISIS DILATOMÉTRICO

Tal y como muestra la figura 61 el coeficiente de expansión térmica (CET) hasta 1000°C a una velocidad de $1^{\circ}\text{C}/\text{min}$ en aire estático del material MIM30 queda muy alejado de los materiales típicos utilizados como electrolito o electrodos (Ej: $12 - 13 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ para el Ni-YSZ o $10.8 \cdot 10^{-6} \text{K}^{-1}$ para la YSZ a 800°C), por lo que queda descartado definitivamente en este estudio ya que podría comprometer la funcionalidad del sistema.

Coeficiente de Expansión Térmica - 1000°C , aire

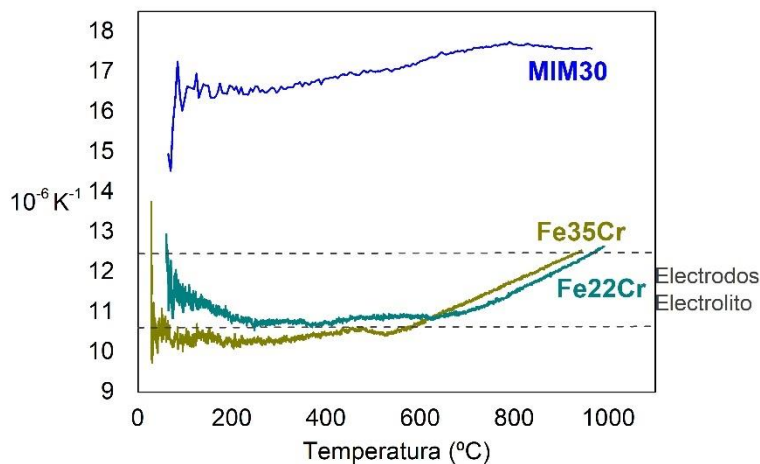


Fig. 61 Coeficiente de Expansión Térmica (CET) hasta 1000°C en aire estático del MIM30, Fe22Cr y Fe35Cr

El Fe22Cr presentan valores de CET semejantes a los del resto de componentes habituales de tipo cerámico que conforman la celda del *stack* y muy semejantes a los valores publicados para el Crofer 22H y Crofer 22APU tal y como muestra la figura 62.

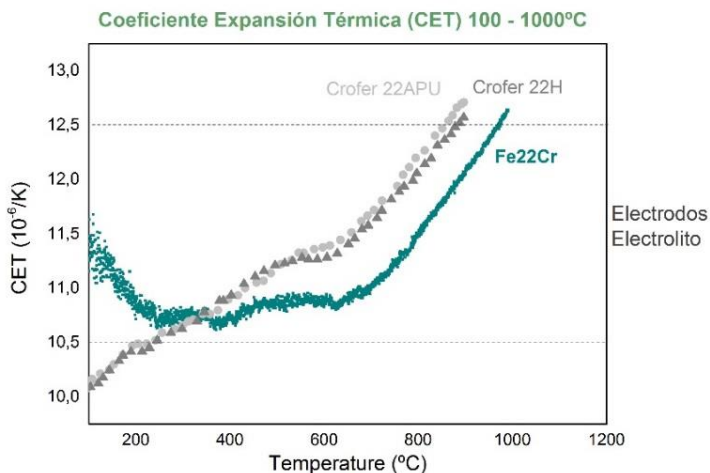


Fig. 62 Coeficiente de Expansión Térmica (CET) hasta 1000°C en aire estático del Fe22Cr, Crofer 22APU [135], Crofer 22H [136]

Valorando los resultados obtenidos en el estudio del CET, los materiales Fe22Cr y Fe35Cr pueden ser unos candidatos óptimos para fabricar interconector por pulvimetalurgia convencional.

4.6.2 ESTUDIO TERMOGRAVIMÉTRICO DEL CONTENIDO Y TEMPERATURA DE ELIMINACIÓN DEL LUBRICANTE/LIGANTE

El estudio termogravimétrico en aire estático del polvo de Fe22Cr y Fe35Cr hasta 800°C muestra que ambos materiales requieren temperaturas entre 230 – 298°C para eliminar contenido orgánico de la mezcla. La figura 63 muestra el detalle hasta los 400°C indicando un contenido entre 0.85 – 0.76% presente en los materiales. Para el Fe22Cr se requieren 267°C para iniciarse la eliminación (ligeramente superior a los 231°C necesarios para el Fe35Cr).

Los resultados obtenidos muestran que, si queremos eliminar el componente orgánico en una fase previa a la sinterización con la finalidad de minimizar o eliminar los problemas de bufado detectados tras la sinterización de compactos a altas presiones, el tratamiento térmico a aplicar sería de 400°C durante 1h en aire estático. Este tratamiento se puede aplicar en el propio horno de sinterización ajustando la velocidad de la cinta o la rampa al ciclo indicado, así como la atmósfera o de forma más simple, aunque con incremento de costes y tiempo por la manipulación que supone, en una estufa previa a la fase de sinterizado. Uno de los objetivos es obtener un interconector económicamente viable por lo que incrementar fases de proceso generan un incremento de costes. En este punto se

decide continuar el estudio con presiones bajas de compactación donde no se han detectado problemas de eliminación de lubricante i/o ligante en la etapa de sinterización.

TERMOGRAVIMETRÍA - 150 - 400°C en aire estático

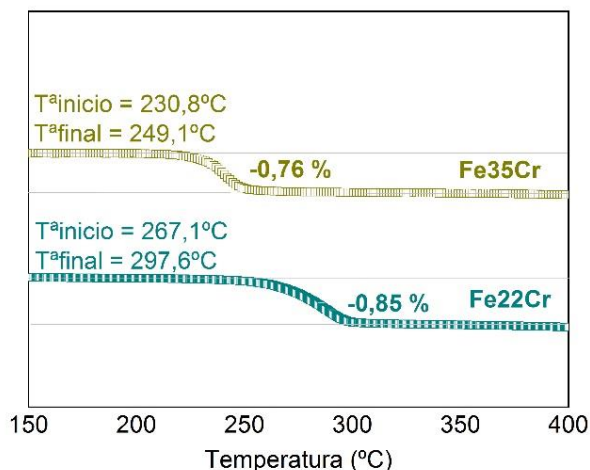



Fig. 63 Gráfico termogravimétrico entre 150 - 400°C de Fe22Cr y Fe35Cr en aire estático

Las condiciones para el resto de estudios realizados en esta tesis se fijan en el Fe22Cr y Crofer<45µm compactado a 300MPa y Fe35Cr compactado a 400 MPa, sinterizados a temperatura de 1285°C en atmósfera 100%H₂ manteniendo una isoterma de 80 minutos a la máxima temperatura en un horno eléctrico industrial de viga galopante a alta temperatura.

4.6.3 ESTUDIO DEL COEFICIENTE DE SINTERIZACIÓN Y GRADO DE PLANICIDAD

Los resultados de la tabla 26 indican que el Fe22Cr presenta una gran contracción lineal tanto en diámetro como en altura, pero no afecta al grado de planicidad del componente. Por lo que si se utilizara para la fabricación del proyecto industrial cumpliría perfectamente el grado de planicidad requerido. Con esta prueba de producción hemos confirmado la Ks del Fe22Cr de un modo industrial, parámetro imprescindible para el posterior diseño, fabricación y montaje de utillajes de matricería.

Tabla 26 Medidas de diámetro, densidad y grado de planicidad con Fe22Cr para determinación de Ks.

		P1 (prensado)			Ks	
		$\Phi_1(\text{mm})$	$\Phi_2(\text{mm})$	Planicidad	g/cm^3	$K_{S1}(P1/S1)$
		63.6 ± 0.004	63.6 ± 0.003	0.04 ± 0.006	5.49 ± 0.03	1.12 ± 0.006
		S1 (sinterizado)			Ks	
		$\Phi_1(\text{mm})$	$\Phi_2(\text{mm})$	Planicidad	g/cm^3	$K_{S2}(P1/S1)$
		56.9 ± 0.29	56.9 ± 0.12	0.13 ± 0.02	7.54 ± 0.005	1.12 ± 0.002

4.7 ESTUDIO DE OXIDACIÓN DEL MATERIAL

Los resultados del ensayo de oxidación a temperatura durante largos períodos de tiempo para el Fe22Cr, Fe35Cr y el Crofer<45 μm se muestran en este apartado. La imagen 64 muestra el análisis termogravimétrico tras 99h de isoterma a 800°C y 900°C en aire estático del Fe22Cr sinterizado. Se observa un incremento de un 1.57% a 800°C frente a un 2.94% a 900°C, lo que supone un 87% del incremento de la masa debido al efecto de la temperatura. La pendiente de variación de masa para los 900°C es mucho más pronunciada que para los 800°C por lo que la velocidad de oxidación para un mismo material está afectada por la temperatura.

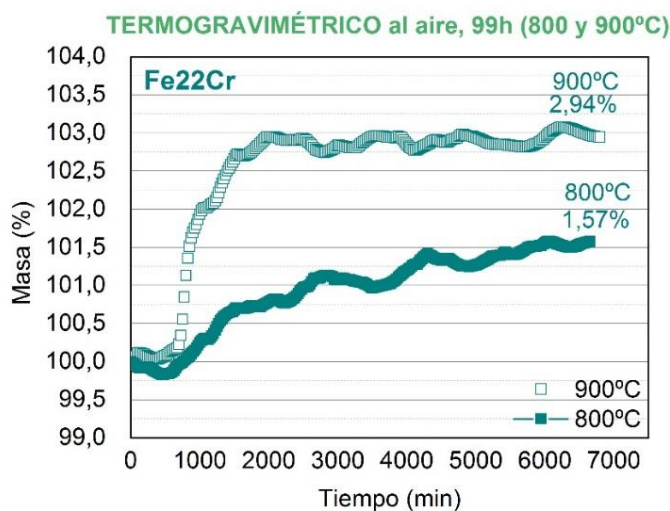


Fig. 64 Ganancia de masa tras 99h a 800 y 900°C en aire del Fe22Cr

Los resultados obtenidos para el Fe35Cr y el polvo de Crofer<45 μm a 800°C (figura 65) muestran claramente una ganancia de masa del 7.08% para el Fe35Cr tras 99h a 800°C frente al 1.57% del Fe22Cr. Este efecto se debe a la menor densidad (94% DT) del Fe35Cr que conlleva un incremento en la porosidad del material sinterizado que

hace que se incremente la superficie específica frente al oxígeno y este efecto sumado al mayor contenido en cromo hace que el incremento de masa sea mayor para el Fe35Cr que para el Fe22Cr con un 97% DT aun estando compactado a una menor presión. En el caso del polvo de Crofer<45µm el incremento de masa es del 2.24% ligeramente superior al 1.57% del Fe22Cr.

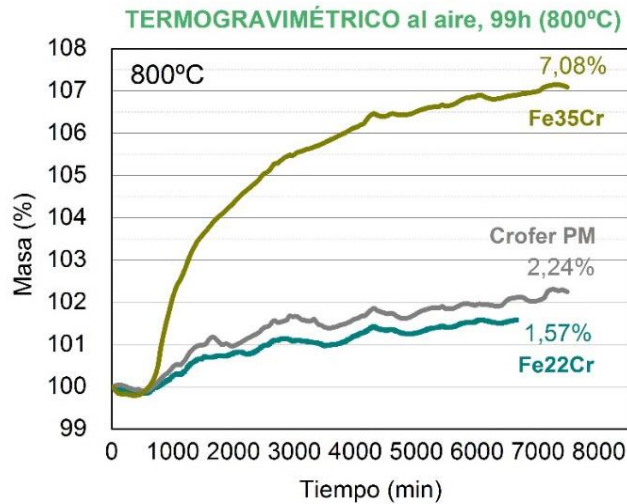


Fig. 65 Ganancia de masa tras 99h a 800°C en aire del Fe22Cr y Fe35Cr frente al polvo de Crofer

Cuando los tiempos de corrosión a 800°C en aire estático se incrementan hasta ≥ 3000 h, la variación de masa por cm^2 comparados con los valores publicados de láminas de Crofer 22APU y Crofer 22H se muestra en la gráfica 66. Para el Fe35Cr se ha incrementado en 5 mg/cm^2 frente a los 0.5 mg/cm^2 del Crofer<45µm y 1.5 mg/cm^2 de las láminas del Crofer 22APU y Crofer 22H. En el caso del Fe22Cr sólo ha incrementado en 1.06 mg/cm^2 . Cabe destacar el efecto asintótico de la curva que se evidencia tras 1200h para el Fe22Cr.

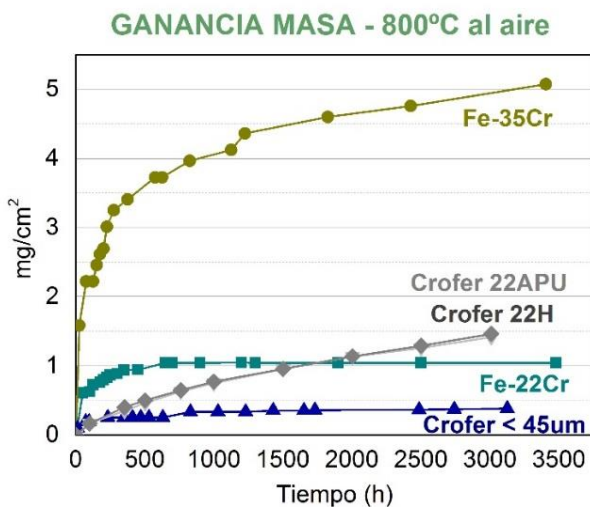


Fig. 66 Gráficas de variación de masa respecto el área en el tiempo a 800°C en aire estático: a) Fe22Cr, Fe35Cr, Crofer <45µm, Crofer 22APU [128], Crofer 22H [128]

La figura 67 muestra la comparativa de comportamiento a oxidación entre 800°C y 900°C tras 2000h en aire estático para el Fe22Cr y Fe35Cr donde se ve un incremento en masa del 56% para en Fe22Cr y del 63% para el Fe35Cr al pasar de 800 a 900°C.

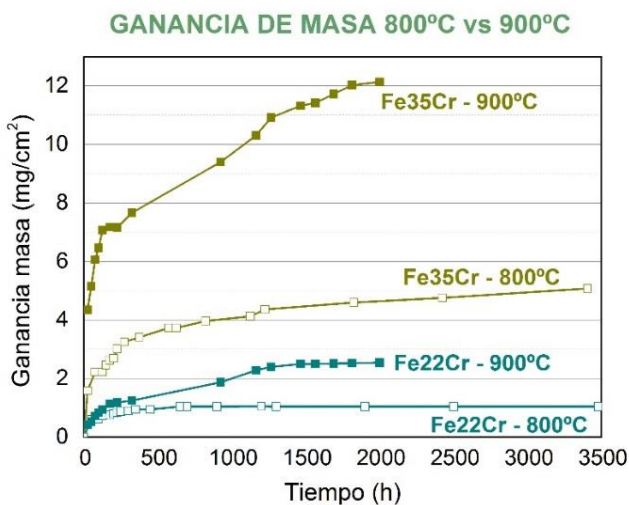


Fig. 67 Gráficas de variación de masa respecto el área en el tiempo a 800°C y 900°C en aire estático del Fe22Cr y Fe35Cr

El interconector requiere velocidades de oxidación lo más bajas posibles, ya que la generación de la capa, poco conductora, del Cr₂O₃ penaliza en la resistencia eléctrica del material. La cinética de la reacción de oxidación del cromo se modifica drásticamente cuando se incrementa la temperatura ya que la forma oxidada del metal se convierte en la forma predominante lo que puede provocar que en

determinadas aplicaciones de metales con condiciones de trabajo sometidos a temperaturas elevadas puede llegar a provocar una pérdida de material [20], para evitar este efecto se deben aplicar medidas de protección frente a la corrosión del metal como recubrimientos. Tal y como muestra la figura 68 el aplicar un recubrimiento de MnCo_2O_4 sobre el material sinterizado reduce el incremento de la masa en 0.4 mg/cm^2 para el Fe22Cr y 3.4 g/cm^2 en el caso del Fe35Cr, tras 3500h a 800°C en aire estático.

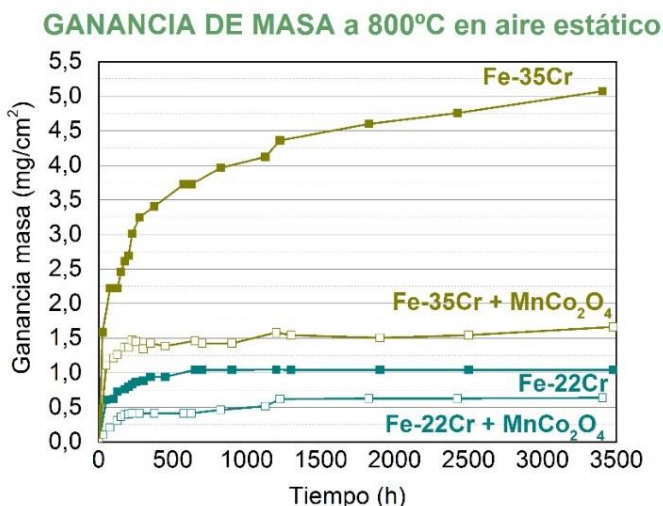


Fig. 68 Gráficas de variación de masa respecto el área en el tiempo a 800°C y 900°C en aire estático del Fe22Cr y Fe35Cr

Tras el sinterizado, valores de densidad menores del Fe35Cr frente al resto de materiales estudiados tienen como efecto una mayor porosidad en el material con el consecuente incremento de superficie efectiva susceptible de oxidación con la presencia de aire que sumado al mayor contenido de cromo justifican el incremento de masa en el estudio de oxidación. Basándonos en los resultados obtenidos podemos excluir de este estudio el Fe35Cr ya que no se han logrado valores $\geq 96\%$ DT que han promovido incrementos de masa en el ensayo de oxidación mucho mayores que los evaluados para el Fe22Cr o el Crofer $<45 \mu\text{m}$, por lo que llegados a este punto se decide descartar del estudio y continuar sólo con el Fe22Cr y el Crofer $<45\mu\text{m}$.

El análisis microestructural del Fe22Cr tras 2600h a 800°C en aire estático muestra una evolución en el crecimiento del tamaño de grano y el espesor de la capa de óxido. Los valores presentados son el promedio de 100 granos medidos mediante microscopía óptica (figura 69). El Fe22Cr sinterizado presenta un tamaño medio de grano de $35 \pm 3\mu\text{m}$ que tras 2600h incrementa a $56 \mu\text{m} \pm 3\mu\text{m}$. Esto significa un

aumento del 57% del tamaño de grano que puede afectar a las propiedades mecánicas del material en el tiempo.

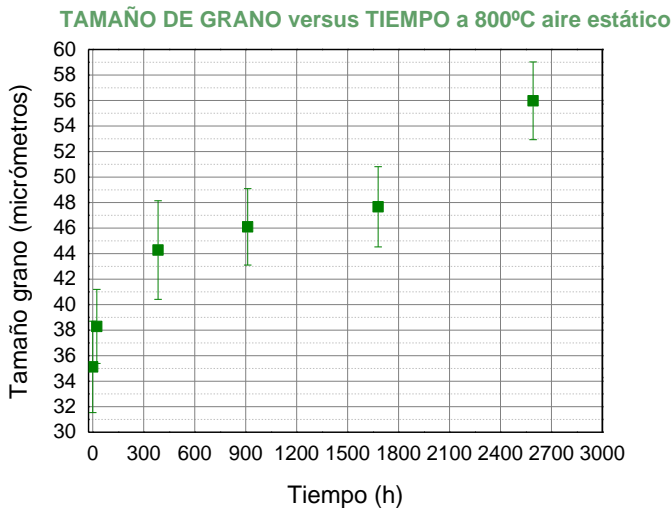


Fig. 69 Gráfica de la evolución del tamaño de grano en el tiempo del Fe22Cr a 800°C en aire estático

La figura 70 recoge las imágenes de las diferentes microestructuras del Fe22Cr obtenidas en el microscopio óptico tras el ataque con *gliceregia* de cada uno de los tiempos de envejecimiento a 800°C en aire estático.

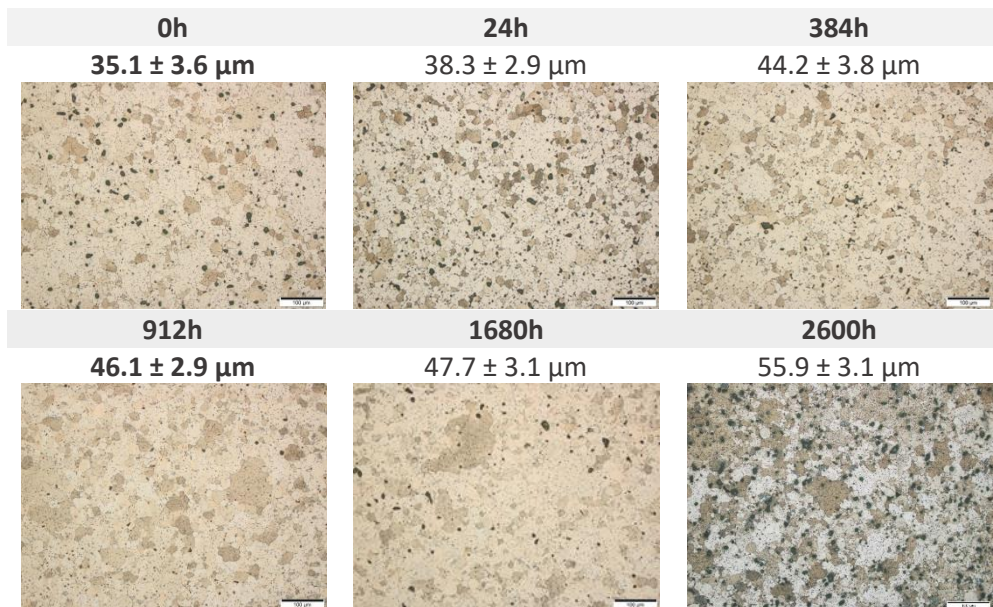


Fig. 70 Imágenes de la evolución de las microestructuras del Fe22Cr sinterizado y tras 24, 384, 912, 1680 y 2600 h a 800°C en aire estático

Con la finalidad de limitar el crecimiento del tamaño de grano se han hecho pruebas de adición de óxido de itrio o itria micronizada. La adición de la itria de 3 μm se ha realizado mediante mezcla en bicono en el rango entre 0.1-1% en peso. Los resultados obtenidos tras el ensayo de oxidación a temperatura han demostrado que adiciones del 0.5% Y_2O_3 limitan notablemente el crecimiento de tamaño de grano tras 2600h a 800°C en aire estático sin diferencias significativas en la variación de masa respecto al Fe22Cr sin aditivar.

El espesor de la capa de óxido, densa y sin signos de delaminación, en las muestras envejecidas tras 2600h a 800°C de Fe22Cr es de entre 1.9 – 2.3 μm . Los resultados del análisis puntual EDS (tabla 27) confirman la presencia de manganeso sobre la capa de Cr_2O_3 en el lado expuesto al aire justificado por la rápida velocidad de difusión de este elemento en el Cr_2O_3 .

Tabla 27 Contenido mediante EDS en superficie de Fe22Cr sinterizada y tras 2750h a 800°C en aire estático

	% Cr	% Fe	% Mn	%Mo	%O
Sinterizada	22.1	76.1	0.6	1.1	0.1
2750h a 800°C en aire	54.1	4.5	3.7	-	37.7

La imagen 71 muestra la distribución en la sección transversal de los diferentes elementos mediante en el *mapping* realizado por EDX en el SEM.

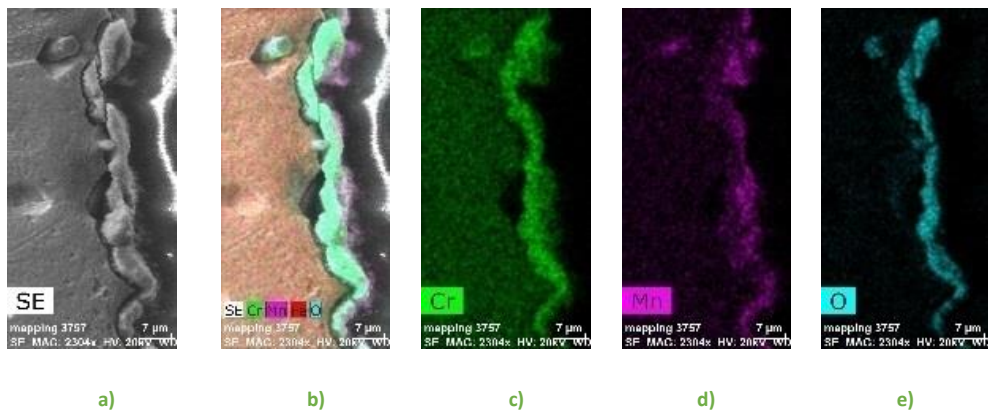


Fig. 71 Imagen de la sección transversal al SEM tras 2750 h al aire: a) capa de óxido generada, b) Mapping de Fe, Cr, O, Mn y Mo, c) cromo, d) manganeso, e) oxígeno

El termodifractograma que se muestra en la figura 72 de una muestra ensayada a 800°C con isoterma de 50h en aire estático del Fe22Cr detecta Fe_2O_3 , Cr_2O_3 y $(\text{Cr, Mn})_3\text{O}_4$. Se requieren 2h a 800°C para poder detectar la nueva fase de $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ generada sobre el Cr_2O_3 .

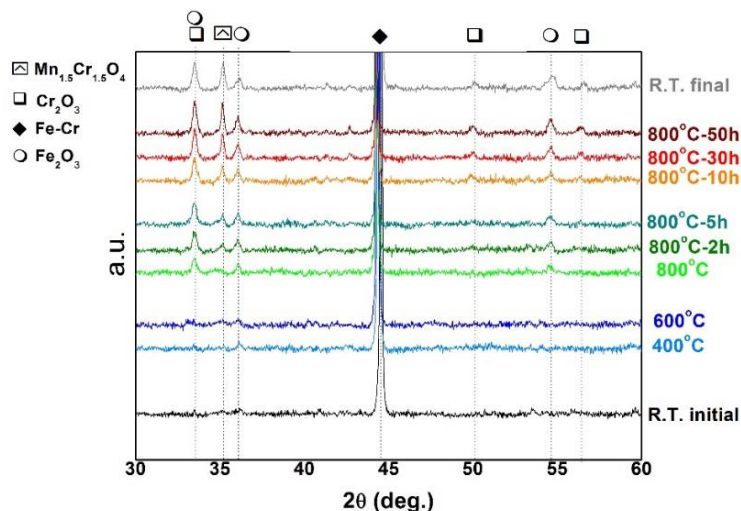
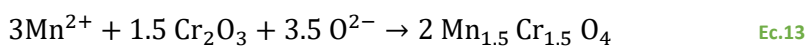


Fig. 72 Termodifractograma de rayos X de Fe22Cr de muestra sinterizada y evolución en aire estático hasta 50h a 800°C

La formación de la espinela $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ en la parte exterior de la capa de Cr_2O_3 es eficaz para reducir la tasa de volatilización del cromo aunque no suficiente para evitar el envenenamiento del electrodo de oxígeno por cromo [231–233]. Una vez que los cationes de Mn llegan a la superficie, reaccionan con el óxido de cromo que se había formado previamente, entonces los aniones de oxígeno difundidos hacia el interior forman la fase de espinela, de acuerdo con la ecuación 13, debido a que las velocidades de difusión de los iones metálicos en el Cr_2O_3 disminuyen en el orden $D_{\text{Mn}} > D_{\text{Fe}} > D_{\text{Ni}} > D_{\text{Cr}}$, asumiendo que los metales difunden como iones a través de los sitios de red de Cr^{+3} en el Cr_2O_3 .



La presencia de hierro en los óxidos de cromo es el resultado de la solubilidad de las fases Cr_2O_3 y Fe_2O_3 a 800°C que también se promueve a partir de su estructura hexagonal análoga con parámetros de red similares [234].

La formación de la espinela de óxido de cromo manganeso también se ha detectado mediante termodifractografía de rayos X en una muestra de Fe22Cr sinterizada tras 2750h de ensayo en aire estático a 800°C. Los resultados obtenidos vuelven a confirmar la formación de la espinela $(\text{Mn,Cr})_3\text{O}_4$ en forma de $\text{Mn}_{1.5}\text{Cr}_{1.5}\text{O}_4$ y MnCr_2O_3 tal y como muestra la figura 73.

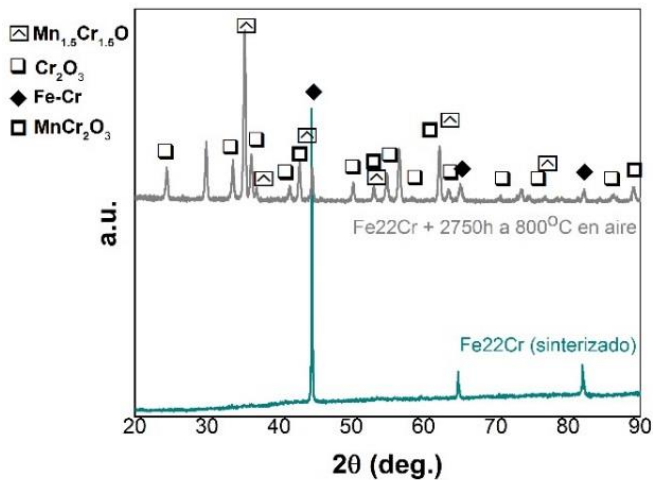


Fig. 73 Difractograma de rayos X de Fe22Cr sinterizado y tras 2750h a 800°C al aire

4.8 EVALUACIÓN DE LAS PROPIEDADES MECÁNICAS

Las propiedades mecánicas como el alargamiento, módulo elástico y resistencia a rotura a partir de microprobetas de tracción para el Fe22Cr sinterizado se muestran en la tabla 28. Los resultados se han comparado con datos publicados de láminas de materiales comerciales como el SUS430 [133], AISI 430 [235], Crofer 22APU [130], Crofer 22H [236], Sanergy HT [237] y Ducrolloy. Los valores obtenidos para el Fe22Cr sinterizado en este estudio son muy semejantes a los obtenidos por el Crofer 22H o Crofer 22APU en formato de lámina. Los valores de resistencia a tracción incluso son superiores, aunque estas propiedades tampoco son críticas en la funcionalidad del interconector ya principalmente trabaja sometido a compresión.

Tabla 28 Resumen de propiedades mecánicas, densidad y CET de diversas láminas de materiales comercial comparadas con el Fe22Cr obtenido PM tras el sinterizado

	Proceso	Módulo elástico	CET 20-1000°C)	Densidad	Resistencia tracción	Alargamiento
		GPa	10 ⁻⁶ /°C	g/ cm ³	MPa	%
Fe22Cr	PM	202	12.6	7.48	558	17
SUS 430	lámina	205	-	7.70	420	22
AISI 430	recocido	200	5.8 (300°C)	7.74	450	22
Crofer 22 APU	lámina	220	12.7	7.70	370	30
Crofer 22 H	lámina	208	12.8	7.80	450	18
Sanergy HT	bobina	-	12	-	-	-
Ducrolloy	lámina	260	11.3	7.20	-	-

Tal y como se ha visto, el envejecimiento del material promueve el crecimiento del tamaño de grano que puede fragilizar el material por lo que se han evaluado las propiedades mecánicas del Fe22Cr en tres condiciones:

- Tras fase de sinterizado
- Tras 300h a 800°C en aire estático
- Tras 2750h a 800°C en aire estático

Los valores se han comparado con los publicados de láminas de Crofer 22H [236] y Crofer 22APU [130]. Las gráficas de la figura 74 muestran que no existe un efecto significativo en las propiedades mecánicas evaluadas tras someter el Fe22Cr sinterizado a 2750h a 800°C al aire.

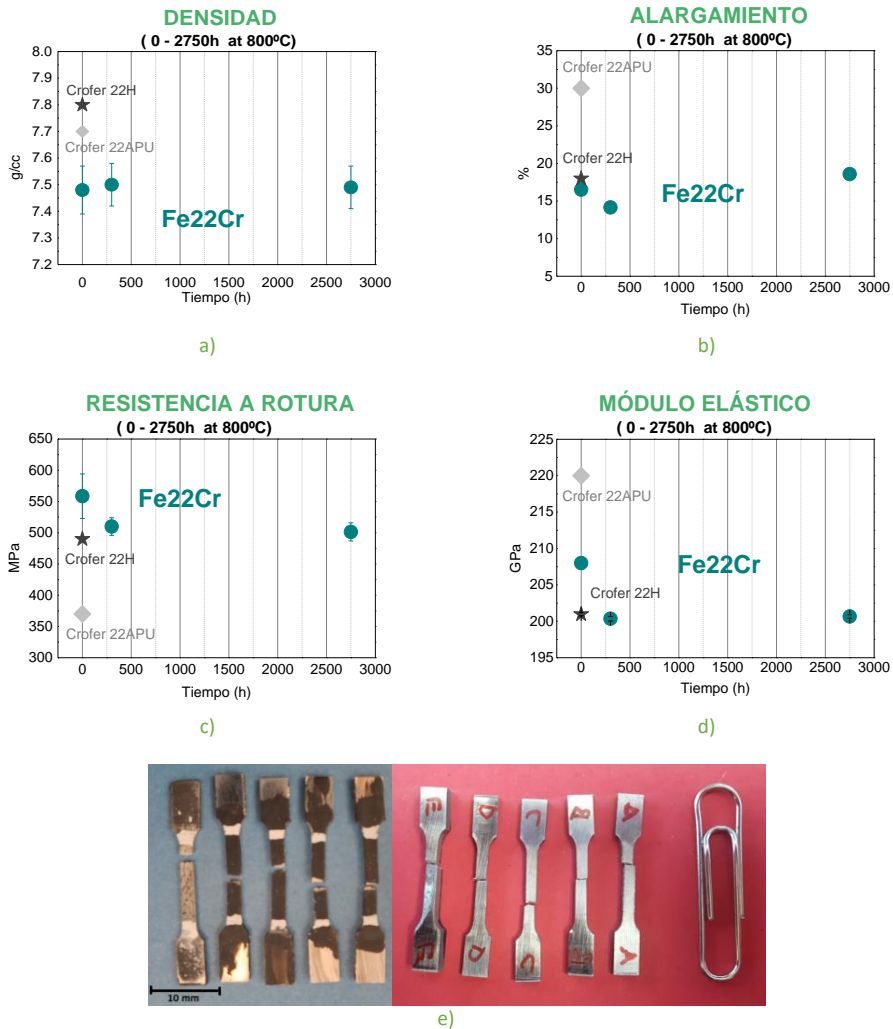


Fig. 74 Caracterización propiedades mecánicas del Fe22Cr tras el sinterizado, 300h y 2750h a 800°C en aire: a) densidad, b) alargamiento, c) resistencia a rotura, d) módulo elástico y e) probetas ensayadas

Para el Fe22Cr con adiciones de Y_2O_3 tampoco se han visto diferencias significativas en sus propiedades mecánicas.

El estudio de la zona de fractura del Fe22Cr al SEM (figura 75) muestra un alto grado de sinterización con gran número de cuellos de soldadura por lo que las condiciones de sinterización seleccionadas reflejan un buen comportamiento a rotura.

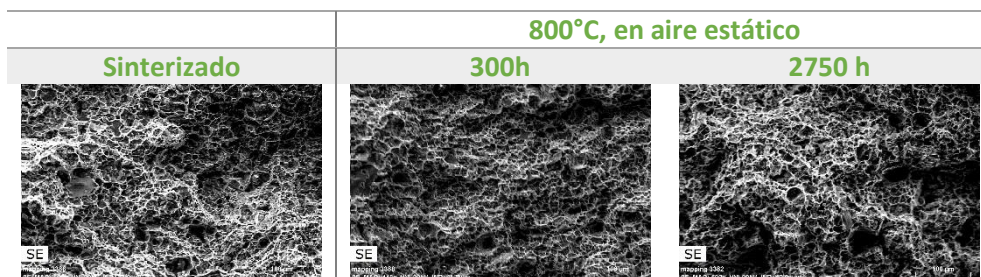


Fig. 75 Imágenes al SEM de la zona de rotura del Fe22Cr

4.9 CONCLUSIONES PARCIALES

Los resultados obtenidos han descartado al **MIM30** y al **Fe35Cr** como posibles candidatos para la fabricación de interconectores. El **MIM30** se ha descartado debido a que el valor del CET medido podría comprometer la funcionalidad del sistema debido a que su valor es mayor a los del resto de los componentes que conforman el *stack*. Para el **Fe35Cr**, las densidades relativas obtenidas no superan el 94% lo que conlleva un incremento en la porosidad. La superficie específica, susceptible de ser oxidada, es mayor cuanto mayor sea la porosidad del sinterizado, por lo que los resultados de los ensayos de oxidación muestran un incremento de masa de 5 mg/cm² frente a 1 mg/cm² del Fe22Cr a 800°C tras >3000h. Cuando se incrementa en 100°C la temperatura del ensayo, la ganancia de masa para el Fe35Cr alcanza los 12 mg/cm² frente a los 5.1 mg/cm² del Fe22Cr. Por otra parte, el elevado contenido en cromo podría comprometer la funcionalidad mecánica del interconector por presencia de fase σ generada en la fase de sinterizado o por los diferentes enfriamientos/calentamientos que sufre el sistema en funcionamiento.

Los materiales atomizados de **434 LHC y 434 L** se descartan ya que requieren de elevadas presiones y elevadas temperaturas de sinterización que encarecen económica y energéticamente la obtención del componente, aunque se obtienen %DT del 99% a la vez que limitan el escalado a dimensiones mayores del interconector.

Los resultados obtenidos en los análisis y ensayos llevados a cabo en este capítulo sobre el estudio de los diferentes materiales confirman que la aleación de **Fe22Cr** es un material que puede cumplir con los requerimientos de funcionalidad de un interconector en un *stack* de sistema SOC. El polvo de Fe22Cr se puede utilizar en la tecnología de **pulvimetalurgia convencional** ya que fluye libremente y presenta unos adecuados valores de densidad aparente. Las partículas de polvo que la conforman aseguran la **homogeneidad** de la carga y de la composición química del interconector final.

5. FABRICACIÓN DEL INTERCONECTOR POR PULVIMETALURGIA CONVENCIONAL

5.1 Introducción	119
5.2 Estudio y evaluación del diseño del interconector	119
5.3 Validación de la fabricación por PM convencional del interconector.....	125
5.3.1 Estudio de la fase de prensado	125
5.3.2 Estudio de la fase de sinterizado	128
5.4 Estudio de los recubrimientos barrera de óxido de manganeso cobalto	134
5.4.1 Caracterización de las tintas desarrolladas.....	134
5.4.1.1 Desarrollo de las tintas basadas en polvo comercial de óxido de manganeso cobalto	134
5.4.1.2 Desarrollo de la tinta basada en óxido de manganeso cobalto sintetizado	135
5.4.2 Estudio del recubrimiento por <i>roll coating</i>	137
5.4.3 Estudio del recubrimiento barrera obtenido mediante la técnica de deposición electroforética (EPD).....	143
5.4.4 Estudio del recubrimiento por impresión de chorro tinta a demanda (DOD).....	147
5.5 Caracterización electroquímica del óxido de manganeso cobalto	152
5.6 Conclusiones parciales	153

pueden dar lugar a desprendimientos de material o defectos por pérdidas de material y/o agrietamientos. -----el diseño del componente evitan defectos en la etapa de expulsión del compacto a la vez que eliminamos los cantos angulosos.

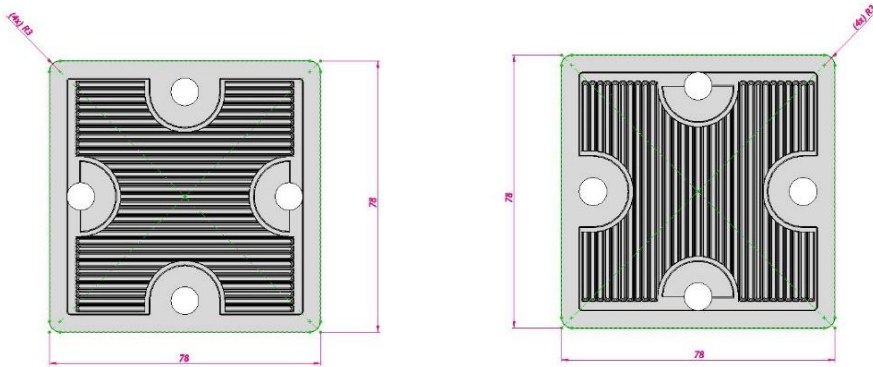


Fig. 77 Plano del interconector final diseñado en esta tesis de ambas caras donde se aprecia el diseño perpendicular de los canales

Las zonas más críticas de estos canales son la superficie de contacto con la celda, que es donde se da el contacto eléctrico, y la superficie en contacto entre el flujo de gas y la celda (los canales) que es la zona donde se facilitarán las reacciones. Aunque la literatura no especifica la relación que debe existir entre estas zonas para que el diseño sea funcional, parte de este trabajo ha sido estudiar los distintos casos existentes viendo que en su mayoría esta relación se encuentra entre 1 a 1 y 1 a 2 del área de contacto eléctrico versus la superficie de reacción química. Basandonos en los resultados preliminares tanto experimentales como de modelado, se ha optado por la relación **1 a 1.3** de la superficie de reacción química. La figura 78a muestra una imagen de la sección transversal del diseño del interconector y un esquema de las dos superficies funcionales (figura 78b). Este diseño logra alcanzar una superficie total de contacto eléctrico de **1368 mm²** y **1746 mm²** de contacto entre el gas y la celda.

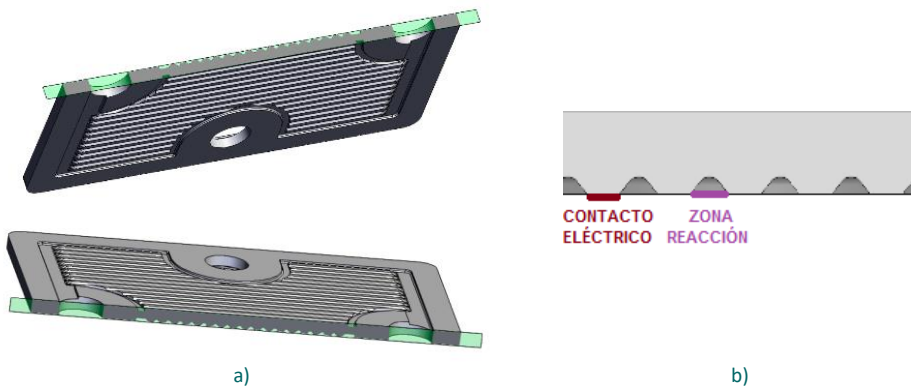


Fig. 78 Esquemas del interconector: a) sección transversal de zona dentada con canales de flujo de gases, b) esquema de la superficie de contacto eléctrico y superficie de flujo de gases

A partir del diseño realizado se ha llevado a cabo el estudio fluidodinámico (CFD), sin tener en cuenta la electroquímica. El estudio CFD simula el comportamiento de los gases a través de los canales diseñados del interconector. Para ello se ha colaborado con el Centro Nacional del Hidrógeno (CNH2) utilizando el programa ANSYS FLUENT v16 y con AMES CMA con el módulo *Flow Simulation* de *SolidWorks*. En ambos estudios se han utilizado condiciones de flujo utilizadas en ensayos de laboratorio de 5 l/min H₂ con un 100% de uso del flujo (FU). Se han resuelto las ecuaciones de mecánica de fluidos con la modelización RANS (*Reynolds-averaged Navier-Stokes*) con el modelo de turbulencias *k-ε* y también se ha tenido en cuenta en la modelización la capa límite (zona del fluido en contacto con la pared). Como es habitual en las simulaciones CFD se asume que la presión de salida es 0 Bar (relativo) como condición de partida para los cálculos de las pérdidas de carga.

La primera etapa del estudio de CFD consiste en definir el espacio por donde circula el flujo (como si se realiza un 'vaciado' de la pieza original), seguido del mallado o división en nodos para construir una malla. Una malla demasiado gruesa permite obtener resultados rápidos, pero con baja precisión, mientras que una discretización muy densa implica un elevado coste computacional, pero resultados más precisos. En este trabajo se ha utilizado una malla de 1243000 nodos en el cálculo con ANSYS Fluent v16 con elementos triangulares y un refinado para recoger los efectos de la capa límite junto a las paredes y 1355728 nodos en el cálculo con *Flow Simulations* de *Solidworks*. Una vez realizado el mallado de la zona de interés, se aplican las condiciones iniciales y de contorno específicas del sistema:

- Condiciones estacionarias: $t \rightarrow \infty$
- Resto de contornos: efecto pared
- Especies: sólo se consideran H₂ y H₂O
- Temperatura de operación 800°C
- Presión (referencia): 101.325 Pa
- Gravedad: 9.81 m/s²

La imagen 79 muestra la distribución de flujo (hidrógeno) calculada con ANSYS Fluent v16. Tal y como se aprecia, existen zonas puntuales en algún canal donde hay un flujo ligeramente deficiente al resto de zonas lo que indica un menor aprovechamiento de la superficie de la membrana en estos puntos.

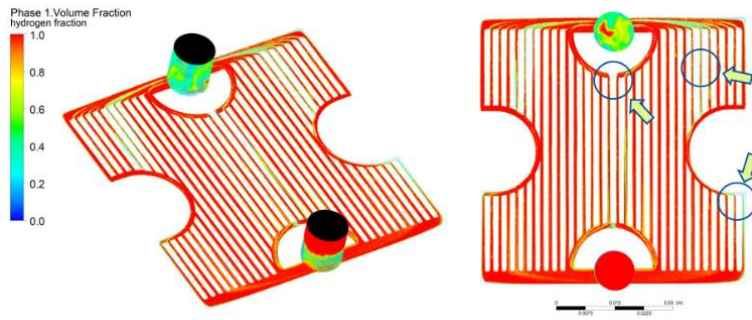


Fig. 79 Imagen de distribución de flujo con ANSYS Fluent v16) para un caudal de 5 l/min.

Al realizar el perfil de corrientes de flujo en cada uno de los canales del interconector se aprecia una distribución no completamente uniforme, aunque justificado por el propio diseño (figura 80a). También se muestra la velocidad del flujo de gas en una sección determinada (línea roja), siendo los canales más lejanos a los colectores de entrada y salida los que presentan una menor velocidad de flujo (figura 80b).

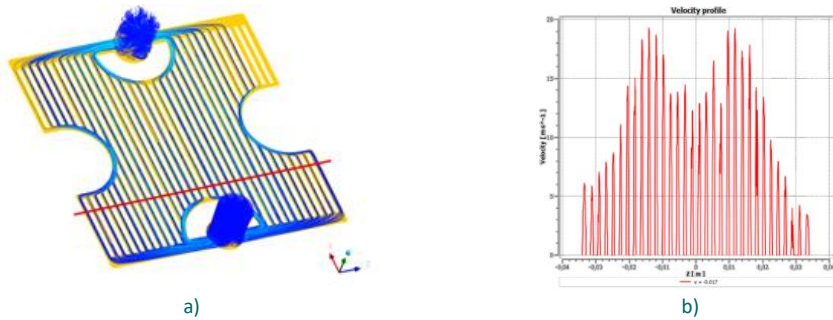


Fig. 80 Imágenes de: a) Líneas de corriente de flujo en el interconector, b) Perfil de velocidades en cada uno de los canales del interconector de una sección determinada



La figura 81 muestra la distribución del flujo de velocidades de gases con *Flow Simulations* en diferentes secciones del interconector diseñado.

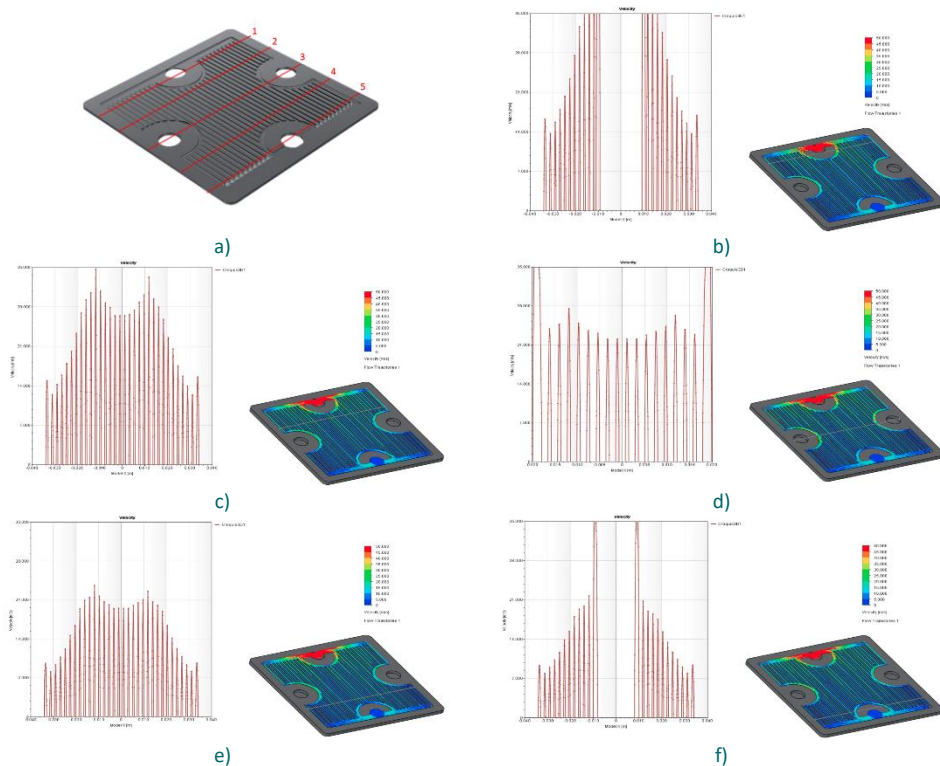


Fig. 81 Esquema del perfil de velocidades del flujo de gases en diferentes zonas: a) Esquema del interconector, b) Sección 1, c) Sección 2, d) Sección 3, e) Sección 4, f) Sección 5

Los resultados obtenidos en cuanto a distribución y velocidad de flujo de gases muestran que salvo algunos puntos críticos del diseño donde se observa que no es completa la distribución del flujo de gases, de forma general el gas llega a fluir libremente por toda la superficie del interconector. Los resultados obtenidos indican que el diseño y forma de los canales escogido es adecuado para una correcta movilidad del gas.

En paralelo al estudio CFD del diseño del interconector se ha realizado el análisis fluidodinámico sobre un *stack* o apilamiento de cinco interconectores (figura 82). Para estos cálculos se ha utilizado una malla de 2.8 millones de nodos para obtener simulaciones más precisas en tiempos razonables de cálculo. Los resultados muestran un ligero descenso de la velocidad en el segundo nivel del interconector respecto al primero que se mantiene hasta el último interconector del *stack*. La distribución de flujos es homogénea en toda la sección de estudio en los cinco niveles del *stack*. El estudio de simulación muestra que al incrementar el caudal de masa de

gas de entrada el efecto sólo se observa en la variación de velocidad del gas en los canales que incrementan de forma proporcional al incremento de caudal másico de gas.

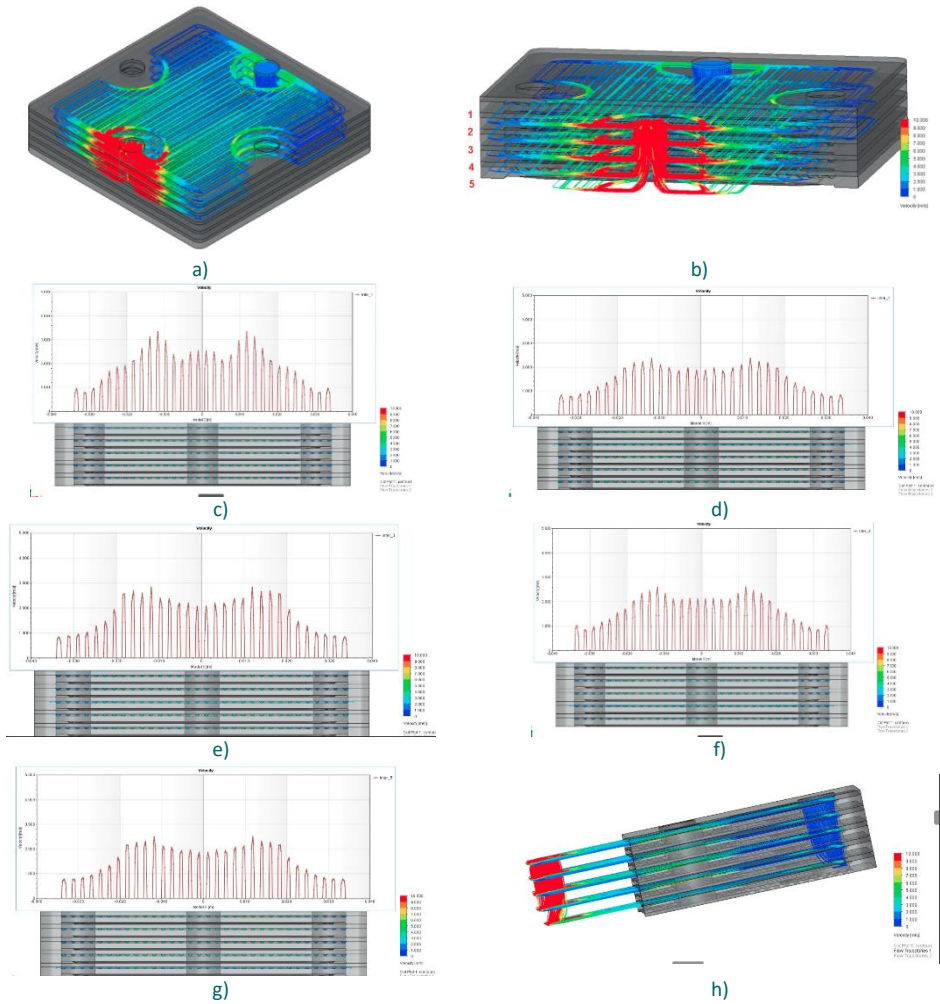


Fig. 82 Simulación fluidodinámica con *Flow simulation de Solidworks* de un apilamiento o *stack* de cinco interconectores: a) distribución de flujo en el apilamiento, b) sección transversal del flujo, c) Nivel 1, d) Nivel 2, e) Nivel 3, f) Nivel 4, g) Nivel 5, h) Sección transversal con detalle de la zona de salida del gas

5.3 VALIDACIÓN DE LA FABRICACIÓN POR PM CONVENCIONAL DEL INTERCONECTOR DISEÑADO

El diseño escogido debe ser válido para la fabricación mediante la tecnología de PM convencional. En este capítulo se valida tanto el diseño como, como la procesabilidad y el comportamiento del Fe22Cr en dimensiones mayores y fabricado con maquinaria industrial.

5.3.1 ESTUDIO DE LA FASE DE PRENSADO

El diseño final presenta unas dimensiones de 78*78 mm de sinterizado, pero tal y como se ha presentado en este estudio el Fe22Cr presenta un coeficiente de sinterización (K_s) o cambio dimensional en las condiciones optimizadas de sinterizado (1285°C, 100% H_2 , 80 minutos) de 1.12 lo que supone que el interconector tras la fase de prensado tiene unas dimensiones de 87*87mm. Se aplican 300 MPa de presión, que para dimensiones de 87*87 mm requiere aplicar 250 Tm. Se ha utilizado una prensa de 600 Tm ubicada en la planta de AMES Montblanc (figura 83).



Fig. 83 Imagen de la prensa hidráulica de 600 Tm ubicada en AMES Montblanc con la que se han prensado los interconectores de 87*87 mm diseñados en este estudio

Con la finalidad de simplificar la fase de prensado se ha optado por fabricar el interconector sin los orificios de entrada/salida de gases ya que estos multiplicarían el número de utillajes a diseñar y complicarían su montaje. Obtener los orificios de entrada/salida de gases en la fase de prensado dificultan tanto el proceso de prensado como la posterior sinterización debido al control de cotas y distorsiones. Por estas razones, se ha optado por realizarlos en un centro de mecanizados una vez sinterizados.

Es imprescindible, para poder prensar los interconectores, diseñar y fabricar el resto de componentes y utillajes específicos para la prensa. Estos utillajes son: el soporte

del punzón superior, la sufridera del punzón superior e inferior, la base del punzón inferior, la brida del punzón superior e inferior, el soporte del punzón superior y la base del punzón inferior todos de -----¹⁰, el soporte del punzón inferior y zuncho de -----¹¹ pretratado de punzón superior e inferior de -----¹² y la anilla matriz de -----¹³. Los diferentes componentes que conforman el conjunto superior e inferior se han dibujado en la oficina técnica de AMES PM Tech y fabricado en AMES Tooling. La figura 84 muestra una imagen de los punzones fabricados con el negativo de la geometría del interconector.

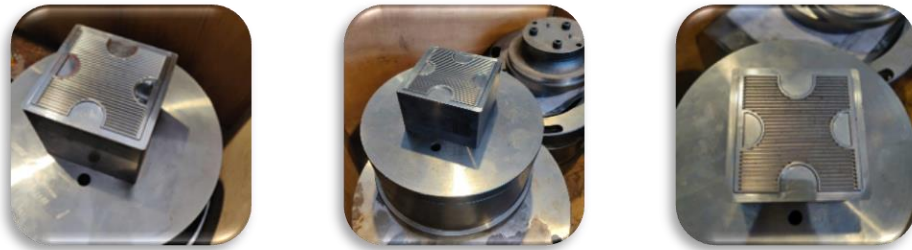


Fig. 84 Imágenes punzones diseñados y fabricados para la prensa de 600 Tm

La carga del polvo de Fe22Cr y el enrase del material a la cámara¹⁴ de la matricería se ha realizado de forma manual. En el caso de compactación de piezas de poco espesor como el interconector y para prevenir la formación de posibles grietas se ha realizado una expulsión positiva¹⁵ del compactado tipo *sándwich* (cuando el punzón superior se mantiene en contacto con la pieza compactada durante la expulsión). La figura 85 muestra un esquema de las diferentes etapas requeridas en la fase de prensado del interconector: la carga de la cámara con el Fe22Cr, la compactación y la expulsión.

¹⁰ -----
¹¹ -----
¹² -----
¹³ -----

¹⁴ Cavidad dónde se ubicará el polvo metálico que queremos compactar. El espesor del componente final dependerá del tamaño de esta cavidad y la presión de compactación aplicada, así como de la compresibilidad del propio material

¹⁵ Cuando el punzón inferior es quien aplica la fuerza para extraer del interior de la matricería el compactado y no la matriz la que se desplaza

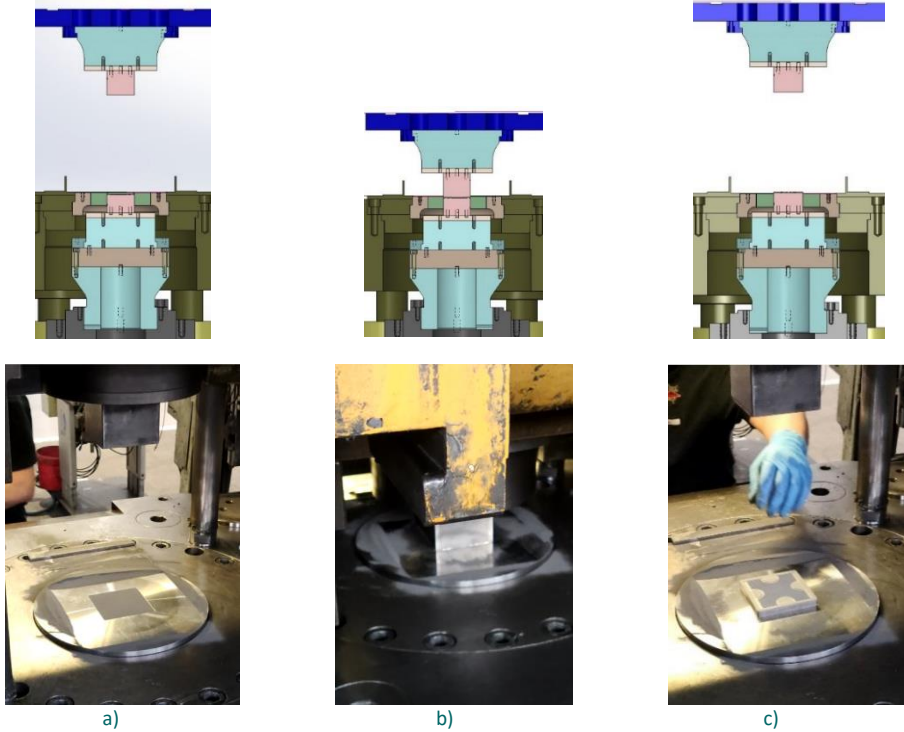


Fig. 85 Esquema e imágenes de las etapas de la fase de prensado del interconector: a) Carga de la cámara de la matriz por enrase, b) Compactado, c) Expulsión/extracción del interconector compactado

Los interconectores obtenidos en esta fase de prensado (figura 86a) demuestran que el diseño del interconector se puede prensar para la tecnología de PM convencional. El Fe22Cr prensado a 300 MPa presenta una resistencia en verde adecuada para poder ser manipulado sin romperse. La figura 86b muestra un detalle de falta de material o desprendimiento durante el compactado o expulsión de la matriz que se ha solventado con un mejor pulido del punzón fabricado y una expulsión positiva tipo *sándwich*.



Fig. 86 Imágenes del interconector prensado en la prensa de 600 Tm: a) Interconector prensado en condiciones óptimas, b) Detalle del defecto por falta de pulido del punzón superior

La altura del compacto viene determinada por la cámara de la matriz de llenado de polvo que es función de la densidad aparente del material y de la densidad requerida en el compacto. La cámara de la matriz se ha regula de forma manual con la finalidad de obtener el compacto lo más fino posible y otro compacto de altura o espesor un 25% mayor para estudiar su efecto tras la fase de sinterizado. En este estudio se han prensado interconectores de 87*87 mm a 300 MPa a 2.5 y 3.1 mm de altura con expulsión positiva tipo *sándwich* sin defectos y con buena resistencia en verde, en etapas posteriores se ha evaluado el comportamiento en la fase de sinterizado.

Puesto que el coste del interconector supone el 46% del coste del *stack* cuanto menor sea el peso de interconector menor será el peso del *stack* final y menor será el coste del interconector al requerir menos cantidad de polvo (siempre que mantengamos un mismo proceso de fabricación).

5.3.2 ESTUDIO DE LA FASE DE SINTERIZADO

Los interconectores prensados de 2.5 y 3.1 mm de espesor o altura se han colocado sobre placas cerámicas de cordierita-mullita y se han sinterizado a 1285°C en atmósfera 100% H₂ con una isoterma de 80 minutos. La figura 87 muestra las gavetas con los interconectores prensados previo a la entrada del horno de sinterización. Con la finalidad de mejorar el grado de planicidad y el paralelismo final del interconector sinterizado se han pasado interconectores con peso encima de 350 gramos simulando una doble capa de sinterización que incrementa la productividad en la fase de sinterizado.



Fig. 87 Imágenes de las gavetas metálicas con las placas cerámicas de cordierita-mullita con los interconectores prensados sobre ellas a punto entrar en el horno de sinterizado de alta temperatura

Tras la sinterización se ha medido el grado de planicidad, el paralelismo, el largo y el ancho en una máquina de tres coordenadas (tabla 29). Los valores de ancho y largo se han traducido en la tabla como la diferencia entre el valor máximo y mínimo de

cinco puntos de medida en un mismo componente y son la media de 25 interconectores, lo que nos dará valores de distorsión del diámetro exterior tras el sinterizado. Analizando los resultados obtenidos podemos resaltar que los valores del grado de planicidad y paralelismo, tanto en el marco como en los dientes, son menores reduciéndose más de un 50% a valores de entre 70-110 μm de nivel de planicidad y 90-140 μm en el valor de paralelismo al sinterizar a dos niveles o con peso encima (350gr) tanto para la altura de 2.5 mm como 3.1 mm.

Tabla 29 Dimensiones de los interconectores sinterizados a 1285°C en atmósfera 100% H_2 medidos con máquina de tres coordenadas

ALTURA mm	PESO g	PLANICIDAD (mm)		PARALELISMO (mm)		LARGO ≠máx-min (mm)	ANCHO
		MARCO	CRESTA	MARCO	CRESTA		
2.5	-	0.22	0.18	0.21	0.28	0.69	0.68
	350	0.10	0.11	0.10	0.09	1.04	0.90
3.1	-	0.34	0.68	0.38	0.64	1.02	0.98
	350	0.11	0.07	0.14	0.10	0.97	0.98

La sinterización a doble nivel o con un peso hace que se controlen las distorsiones del material en la fase de sinterizado. La mejora se aprecia para ambas alturas de prensado del interconector por lo que por tema costes y peso final del *stack* se decide continuar el estudio con interconectores prensados a **2.5 mm** de altura.

En paralelo se ha realizado un estudio de densidades con sinterizaciones a uno, dos (350gr) y tres niveles (700gr). Se ha diferenciado entre la zona dentada y la zona plana (figura 88) para ver el efecto de la densidad en función del tipo de geometría.



Fig. 88 Detalle de las diferentes zonas obtenidas tras el corte con hilo para el estudio de densidades tras el sinterizado del interconector a uno, dos y tres niveles

La sinterización a más de un nivel supone un incremento de productividades con la consecuente reducción de costes y de consumo energético reduciendo la huella de

carbono del producto. En la sinterización a tres niveles se obtienen densidades de 7.01 g/cm³ que representan en 91 %DT tal y como muestra la tabla 30. El peso que soporta el interconector en esta sinterización (700 gr) provoca un control excesivo de las propias contracciones del material. Los bajos valores de densidad obtenidos hace que se descarte esta opción. La zona dentada presenta una significativa menor densidad que las zonas planas sin canales por el efecto del movimiento del polvo en la fase de compactado debido a la geometría de los canales.

Tabla 30 Valores de densidad de las diferentes zonas del interconector sinterizado a uno, dos y tres niveles

DENSIDAD (g/cm ³)									
	SIN PESO			350 gr			700 gr		
	ZONAS	X	%DT	ZONAS	X	%DT	ZONAS	X	%DT
CANALES	7.18	7.18	93	7.01	7.25	94	7.25	7.25	94
Luna 1	7.40			7.28			7.01		
Luna 2	7.25	7.36	96	7.32	7.31	95	6.89	7.00	91
Luna 3	7.42			7.36			6.95		
Luna 4	7.36			7.27			7.17		
*	-			-			-		
**	7.20			7.19			7.04		
***	7.16	7.20	94	7.31	7.23	94	6.96	7.01	91
****	7.14			7.19			7.09		
*****	7.30			7.27			6.78		
*****	-			-			-		
*****	-	-	-	-	-	-	6.94		

La tabla 31 muestra los resultados del estudio de densidades por zonas del interconector sin diferenciar texturas y cortadas con cortadora de precisión (figura 89).

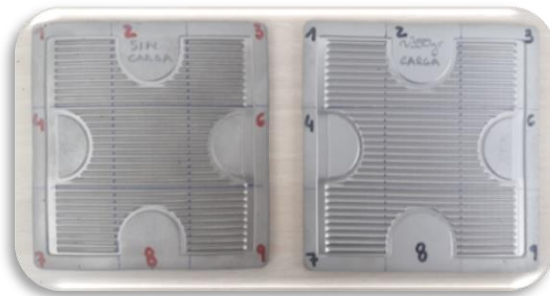


Fig. 89 Imagen de las diferentes zonas del interconector sinterizado a uno y dos niveles con los valores de densidad obtenidos por Arquímedes.

Los valores no muestran una diferencia significativa en la densidad global obtenida, pero si ligeras variaciones no significativas entre la sinterizada a uno y dos niveles para una misma zona de muestra debido a la buena compacidad obtenida ya en el primer caso.

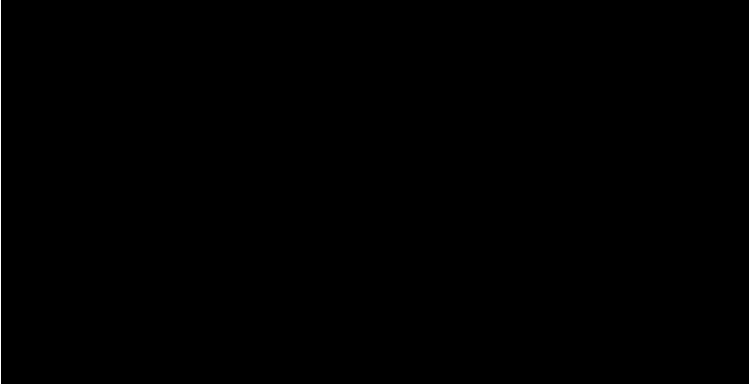
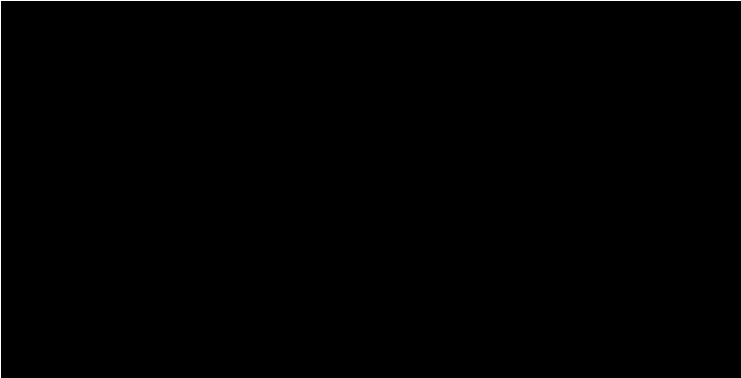
Tabla 31 Densidades por zonas de interconector sinterizado a uno y dos niveles

DENSIDAD (g/cm ³)						
	SIN CARGA (un nivel)			350 gramos (dos niveles)		
	g/cm ³	Promedio densidades	% DT	g/cm ³	Promedio de densidades	% DT
1	7.36			7.32		
2	7.35			7.32		
3	7.26			7.33		
4	7.36			7.33		
5	7.37	7.34 ± 0.051	96	7.37	7.33 ± 0.047	95
6	7.36			7.33		
7	7.37			7.34		
8	7.36			7.34		
9	7.26			7.33		

Con los resultados obtenidos se decide continuar el estudio con sinterizaciones a **dos niveles** debido a que no se han apreciado diferencias significativas en la densidad global de 7.34 g/cm³ (96%) y si mejoras en los valores del grado de planicidad y paralelismo del interconector sinterizado reduciéndose en más de un 50%.

Con la finalidad de obtener un óptimo grado de planaridad y el paralelismo final, se ha rectificado el interconector. Los valores de paralelismo, grueso total y altura del canal de los interconectores sinterizados versus los rectificadas, así como los resultados analizados en el perfilómetro de una zona de diecisiete dientes, donde se muestra la homogeneidad del perfil, se muestran en la tabla 32. El paralelismo se ve notablemente mejorado tras la fase de rectificado fino en ambas caras pasando de 73 µm a 9.7 µm reducción del 85% tras el rectificado. Las imágenes muestran el perfil de 17 canales tanto en la fase de sinterizado como tras el rectificado quedando evidente la uniformidad en sus dimensiones (amplitud canal, espesor del diente y altura).

Tabla 32 Comparativa de medidas de interconector sinterizado versus rectificado de paralelismo, grueso total y altura del diente

IC	GRUESO TOTAL (mm)	ALTURA DIENTE (mm)	PARALELISMO (μm)
Sinterizado	2.217 ± 0.041	-----	73 ± 5
			
Rectificado	1.941 ± 0.002	-----	9.7 ± 0.4
			

La figura 90 muestra una imagen del interconector rectificado de caras y con los taladros realizados en el centro de mecanizados para la entrada/salida de gases. La tabla 33 muestra los valores de densidad para cada una de las zonas del interconector rectificado. Tras el rectificado se elimina la zona menos densificada del diente obteniendo una densidad promedio entre las diferentes zonas de 7.39 g/cm^3 que representa el 96% DT.



Fig. 90 Imagen del interconector sinterizados a dos niveles y rectificado por ambas caras y con los taladros de la entrada/salida de gases

DENSIDAD (g/cm ³) - 350 gr (2 niveles)			
	g/cm ³	% DT	Promedio (g/cm ³)
1	7.38	96	7.39 ± 0.046
2	7.39	96	
3	7.40	96	
4	7.40	96	

Tabla 33 Valores de densidad

La fase de rectificado conlleva una reducción del espesor de un 14%, una mejora en planicidad del 85% y un incremento de la densidad global del interconector del 0.8%. Aunque esta fase extra incrementa los costes de producción y medioambientalmente sea menos respetuosa al generar un residuo de viruta metálica, la funcionalidad del interconector al mejorar la zona de contacto se verá incrementada y el peso final del *stack* se verá reducido tanto en peso como en volumen.

Llegados a este punto y tras los resultados obtenidos en el estudio de densidades se decide fijar las siguientes condiciones de fabricación:

- Espesor o altura de prensado de **2.5 mm** para no incrementar los costes del consumo de material ni peso del interconector
- **Sinterización a dos niveles o con peso de 350gr** que mejora las distorsiones frente al sinterizado simple o a un nivel e incrementa la productividad y % de aprovechamiento del horno
- **Rectificado** tras el sinterizado de ambas caras para asegurar el grado de planicidad y el paralelismo del interconector.

5.4 ESTUDIO DE LOS RECUBRIMIENTOS BARRERA DE ÓXIDO DE MANGANESO COBALTO

En este apartado se estudian diferentes técnicas de deposición del recubrimiento barrera de MnCo_2O_4 , condición indispensable para evitar el envenenamiento por cromo proveniente del interconector en el electrodo de oxígeno de la celda.

5.4.1 CARACTERIZACIÓN DE LAS TINTAS DESARROLLADAS

En este estudio se han utilizado dos tipos de tinta de MnCo_2O_4 . Una de ellas es la obtenida a partir de un polvo comercial en suspensión con terpineol y la otra es una tinta sintetizada a partir de nitratos metálicos.

5.4.1.1 DESARROLLO DE LAS TINTAS BASADAS EN POLVO COMERCIAL DE ÓXIDO DE MANGANESO COBALTO

Los resultados obtenidos en el análisis de la distribución de tamaño de partículas en seco para el polvo comercial de óxido de manganeso cobalto (MC12) muestran una doble curva de distribución de tamaño de partícula tal y como muestra la figura 91 que se justifica debido a que el MC12 es un polvo tan fino que se aglomera y se contabilizan como gránulos de mayor tamaño que los realmente existentes. Se han detectado un 10% de las partículas más pequeñas de $0.220 \mu\text{m}$ y un 50% por debajo de $0.799 \mu\text{m}$. El análisis por EDS de la composición y el contenido en cobalto, manganeso y oxígeno del MC12 se muestra en la tabla de la figura 91.

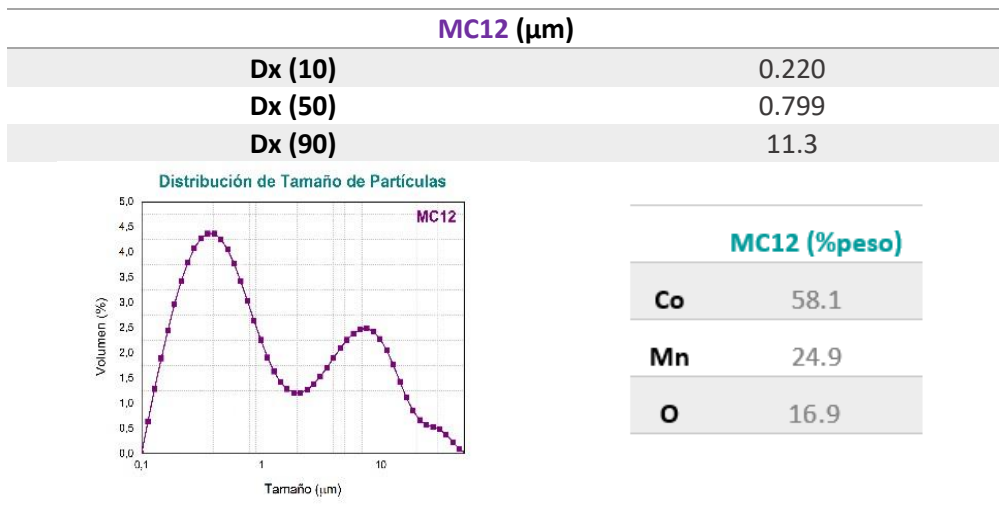


Fig. 91 Distribución de tamaño de partícula del MC12 y composición química en EDS del MC12

La figura 92 muestra el difractograma obtenido para el polvo de MC12 comercial y tras el proceso térmico a 1120°C en un horno de cinta a 10m/h bajo atmósfera ligeramente reductora (95%N₂/5%H₂) con una isoterma de 20min. Los picos que aparecen en el MC12 comercial se corresponden exactamente con el patrón del óxido de manganeso cobalto. En el caso del MC12 reducido está compuesto de cobalto metálico y óxido de manganeso que tras el posterior tratamiento de oxidación se transformará en la espinela de óxido de manganeso cobalto. Esta etapa previa de reducción del polvo comercial es imprescindible para obtener una densificación y buena adherencia tras la sinterización del recubrimiento de óxido de manganeso cobalto al sustrato.

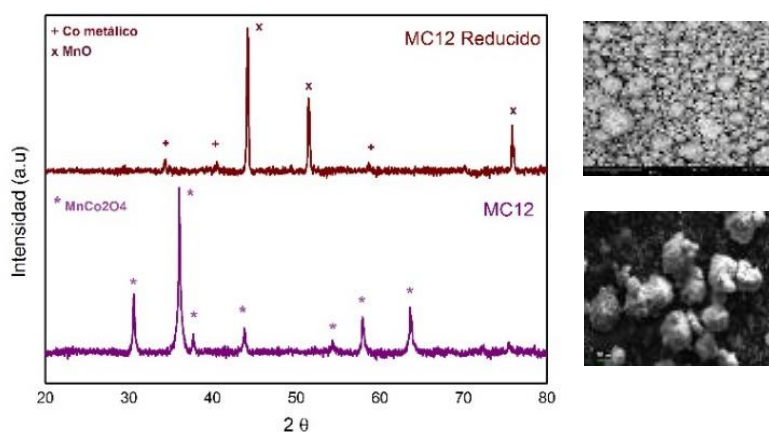


Fig. 92 Difractograma XRD del MC12 comercial: a) Suministrado por el proveedor frente patrón de MnCo₂O₄, b) MC12 reducido (1120°C, 95%N₂/5%H₂) frente a los patrones de Co metálico y MnO

5.4.1.2 DESARROLLO DE LA TINTA BASADA EN ÓXIDO DE MANGANESO COBALTO SINTETIZADO

La distribución del tamaño de las partículas en ensayo en húmedo de las tintas sintetizadas de concentración 0.3M y 0.5M obtenidas por el método Pechini se muestran en la figura 93. Los datos obtenidos revelan que son en gran medida de tipo gaussiano y no presentan una distribución del tamaño de partículas divergentes en función de la concentración. Las tintas con la concentración más baja (0.3M) presentaban un tamaño de partícula D50 de 65-72 nm, mientras que en concentraciones mayores de 1M la partícula media D50 es de 95 nm. La distribución remanente del tamaño de las partículas para D90 se debe a posibles aglomeraciones o a la detección de burbujas durante el ensayo debido a la propia agitación de las muestras.

Concentración tinta	D (10) nm	D (50) nm	D (90) μm
0.3 M	21.0 \pm 0.7	72.0 \pm 9.1	14.5 \pm 2.1
0.5 M	21.0 \pm 0.5	65.8 \pm 3.7	22.3 \pm 7.8
1 M	36.0 \pm 1.4	95.3 \pm 4.9	22.4 \pm 4.4

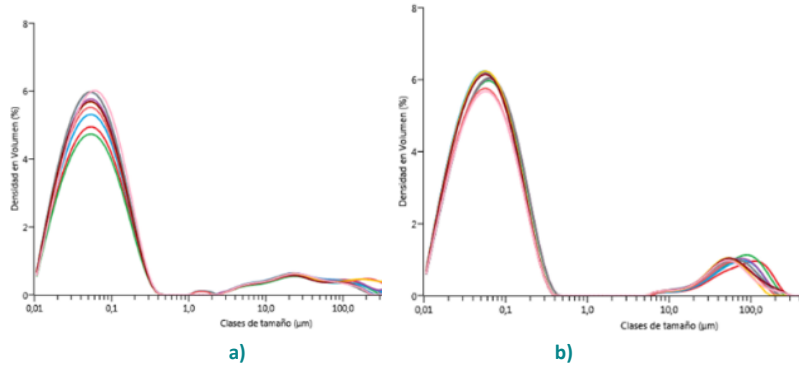


Fig. 93 Distribución de tamaño de partículas de tinta sintetizada por Pechini: a) 0.3 M, b) 0.5 M

El XRD de la ceniza obtenida tras la calcinación de la tinta sintetizada se muestra en la figura 94. El difractograma confirma la detección de la espinela de óxido de manganeso cobalto y el EDX confirma la existencia de cobalto, manganeso y oxígeno en su composición.

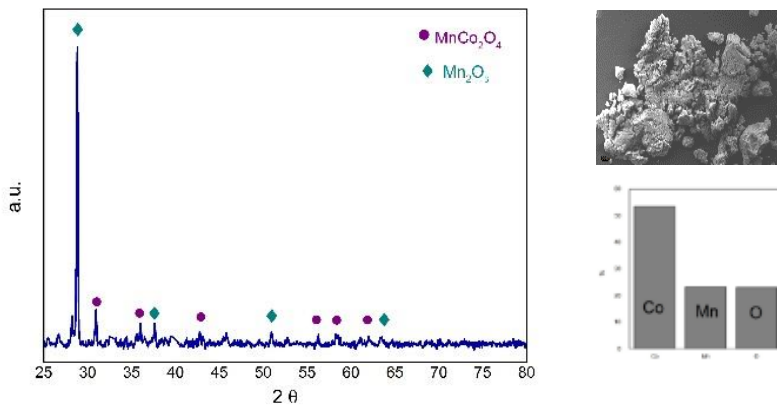


Fig. 94 Difractograma XRD de la ceniza obtenida tras calcinación tinta sintetizada 4M

Mediante análisis termogravimétrico, tal y como se muestra en la figura 95, se ha cuantificado la cantidad de polvo de ceniza de la tinta sintetizada en función de la concentración después de someter la tinta durante 5h a 800°C en aire estático. La tinta 4M muestra un residuo de 2,16% comparado con el 1,56% a 1M y 1,12% de la tinta 0.5M. Aunque es evidente que la carga incrementa con el aumento de la

concentración de la tinta cabe resaltar que la estabilidad de la suspensión disminuye con el aumento de la concentración.

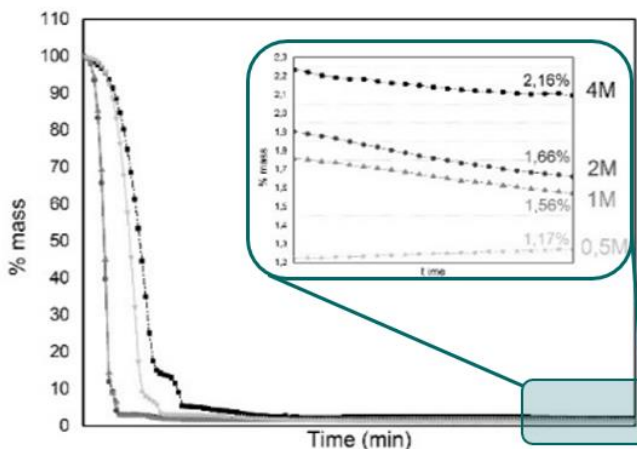


Fig. 95 Gráfica del análisis termogravimétrico de las tintas sintetizadas con detalle de carga en función de la concentración de la tinta para 0,5, 1, 2 y 4M tras 5h al aire a 800°C

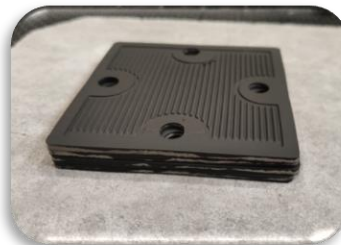
Las partículas obtenidas mediante síntesis son de tamaño ínfimamente menor que las del polvo comercial lo que conlleva que el método de aplicación sea diferente. En el caso del **MC 12 comercial se aplica por roll-coating** y la **tinta sintetizada por inyección por chorro de tinta bajo demanda (DOD)**. En el caso de la técnica de aplicación por DOD el tamaño de partícula cumple el requisito de ser dos veces menor que el tamaño de la boquilla de inyección de la impresora, evitando saturaciones de la boquilla y problemas en la inyección.

5.4.2 ESTUDIO DEL RECUBRIMIENTO POR *ROLL COATING*

Se han recubierto interconectores con diferentes números de deposiciones (2, 4 y 6 capas) y se han sinterizado en atmósfera ligeramente reductora a 1120°C, 95%N₂/5%H₂ e isoterma de 20 min. La figura 96 muestra un detalle de la entrada de las muestras recubiertas al horno de cinta y del apilamiento (asegurar el grado de planicidad de las muestras tras el sinterizado del recubrimiento).



a)



b)

Fig. 96 Fase de sinterización del recubrimiento por *roll coating*: a) Detalle de la entrada de las muestras al horno, b) Detalle del apilamiento de tres muestras

La figura 97 muestra las diferentes micrografías obtenidas en el SEM de la sección transversal en la zona del diente y del valle de la muestra recubierta. Con dos capas depositadas se obtienen 5 μm de espesor del recubrimiento (tanto en la zona del diente como del valle). A partir de cuatro deposiciones es cuando obtenemos más de 10 micrómetros de espesor de la capa de recubrimiento. En ambas zonas de las muestras, teniendo presente la peculiaridad del perfil, incluso con sólo dos capas de deposición se observa una homogeneidad en toda la superficie del recubrimiento y una buena adherencia al sustrato de Fe22Cr. La intercara entre el recubrimiento depositado y el sustrato de Fe22Cr es $<1 \mu\text{m}$ y corresponde al Cr_2O_3 . El incremento del espesor de la capa de recubrimiento es de sólo 3 μm cuando pasamos de 4 a 6 capas de deposición, por lo que se decide seguir el estudio con **cuatro capas de deposición** y optimizar el proceso de recubrimiento.

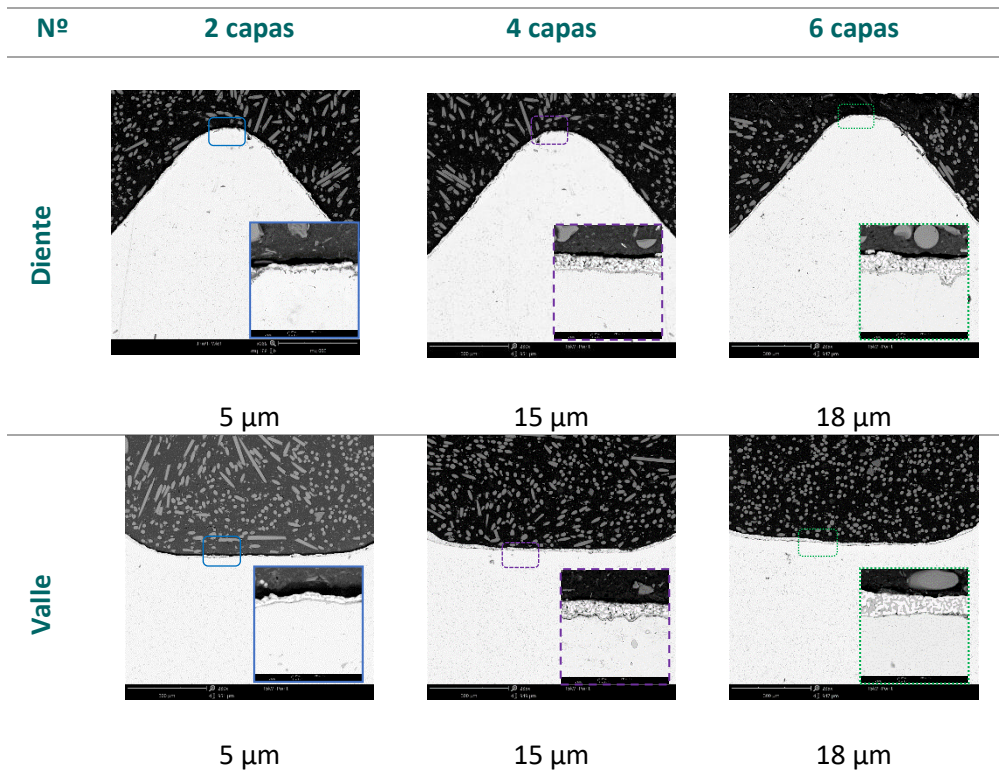


Fig. 97 Imágenes de la sección transversal al SEM de diferentes deposiciones (2, 4 y 6) mediante *roll painting*

La figura 98 muestra las micrografías de la sección transversal a diferentes temperaturas de sinterización: **1030, 1050 y 1120°C** bajo atmósfera ligeramente reductora de 95% N_2 /5% H_2 con isoterma de 20 min. Se observa una buena reducción de la espinela de óxido de manganeso cobalto coincidiendo con otros estudios publicados [238,239] para formar el cobalto metálico (zonas más claras) así como una muy buena continuidad y adherencia al sustrato de Fe22Cr en todo el rango de

temperaturas estudiadas. Se evidencia una mayor densificación al incrementar la temperatura obteniendo espesores finales de capa 17 μm frente 19 – 21 μm cuando se sinteriza a temperaturas inferiores debido a la presencia de mayor porosidad y menor densidad final que queda evidente en las imágenes que se muestran en la figura 98.

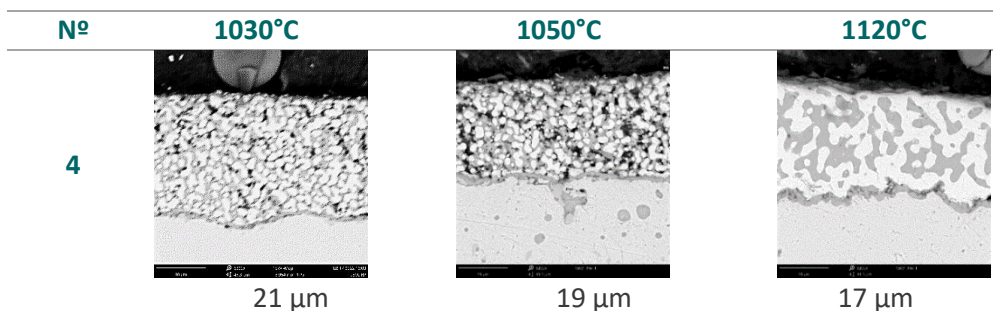


Fig. 98 Sección transversal SEM de 4 capas de deposición sinterizadas a diferentes temperaturas 1030, 1050 y 1120°C bajo atmósfera reductora de 95%N₂/5H₂

A la vista de los resultados, se decide seguir el estudio con cuatro capas de deposición sinterizadas en **atmósfera ligeramente reductora a 1120°C** debido a la mayor densificación obtenida frente a la sinterización en temperaturas inferiores.

Los resultados obtenidos en análisis EDX en diferentes puntos del recubrimiento, evidencian una reducción completa a cobalto metálico y MnO tal y como se muestra en la figura 99. Tras las sinterizaciones se observa una fina capa de óxido (Cr₂O₃ y (Mn,Cr)₃O₄) inferior a 1 μm entre el recubrimiento y el material base de Fe22Cr.

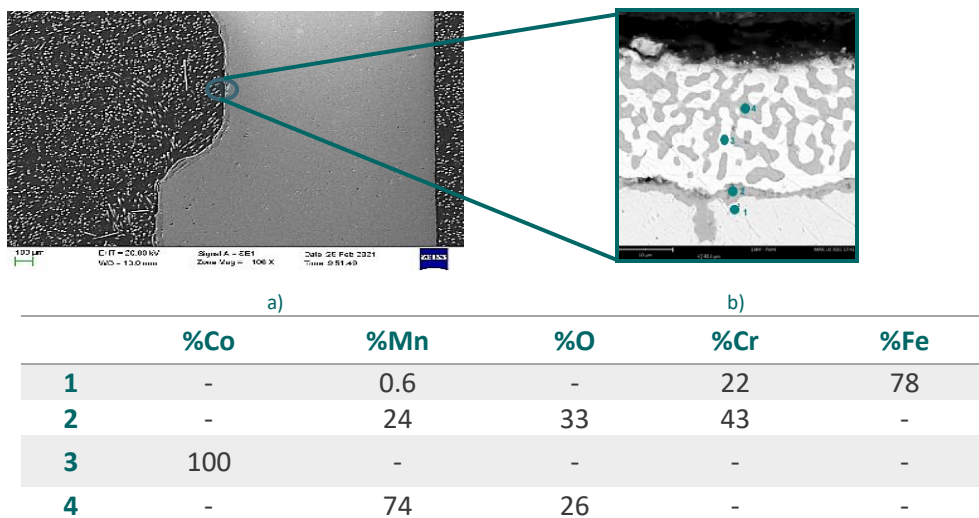


Fig. 99 Imágenes sección transversal al SEM a) recubrimiento, b) 4 capas de recubrimiento sinterizadas a 1120°C, en atmósfera 95%N

La figura 100 muestra las imágenes del resultado del interconector tras las cuatro capas de deposición de la espinela de manganeso cobalto y tras el sinterizado del recubrimiento aplicado mediante *roll coating*.



Fig. 100 Imagen del interconector recubierto mediante *roll-coating*: a) Cuatro capas de suspensión al 50% en terpineol, b) Interconector recubierto y sinterizado

Tras el tratamiento térmico de reducción (donde sinterizamos y densificamos el recubrimiento aplicado) es imprescindible realizar un tratamiento térmico de oxidación para volver a obtener la espinela $MnCo_2O_4$ a partir del óxido de manganeso y el cobalto. Los resultados de la evaluación morfológica superficial mediante SEM del aspecto superficial de las muestras recubiertas y oxidadas a **800, 900 y 1050°C** en aire estático durante 10h se muestran en la figura 101.

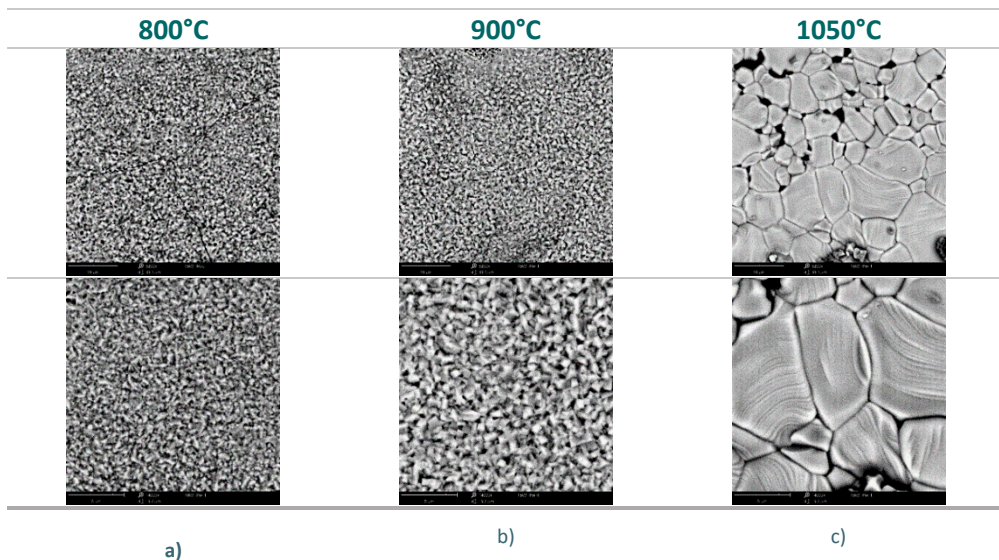


Fig. 101 Imagen al SEM de la superficie recubierta y sinterizada con posterior tratamiento de oxidación de 10h en aire estático a) 800°C, b) 900°C y c) 1050°C

Existe un evidente crecimiento del tamaño de grano (7 – 14 μm) tras 10h a 1050°C. Este crecimiento no se observa con el tratamiento a 900°C ni a 800°C y en ambos casos se detectan tamaños de grano < 1 μm . Los sistemas SOC trabajan a temperaturas por encima de 750°C, por lo que se ha optado en este estudio por los **800°C como temperatura para el tratamiento de oxidación** tanto por temas de reducción del consumo energético como por la posibilidad de realizar este mismo tratamiento en el propio sistema de medida minimizando tanto los tiempos de proceso como la manipulación de los componentes con la consecuente reducción del consumo energético y de la HdC del producto.

El estudio de optimización del tiempo de oxidación a 800°C se ha realizado a **2, 5 y 10h**. Las imágenes de la sección transversal al SEM de las muestras recubiertas se muestran en figura 102 donde queda evidente que tras sólo **2h a 800°C** se ha transformado prácticamente todo el Co metálico y MnO en la espinela de MnCo_2O_4 . Transcurridas 10h a 800°C, se observa una ligera oxidación en la intercara con el sustrato de Fe22Cr y un incremento en el tamaño de grano superficial. En el análisis superficial con EDX se detectan elementos como el manganeso, cobalto y oxígeno de la espinela de óxido de manganeso cobalto.

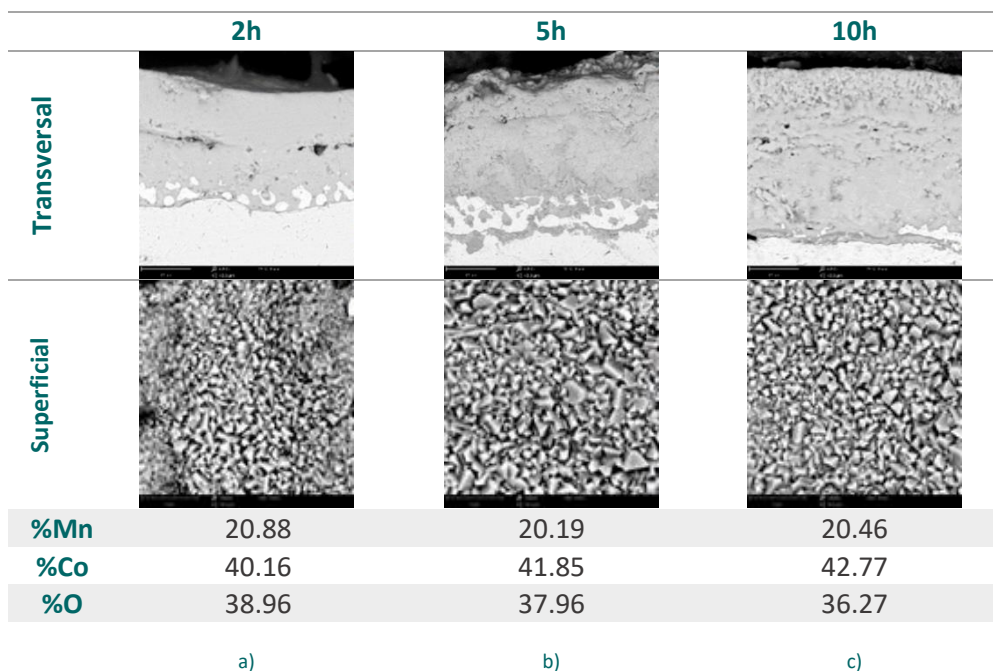


Fig. 102 Imágenes al SEM con análisis EDX superficial y sección transversal del interconector recubierto tras el tratamiento a 800°C en aire estático: a) 2h, b) 5h y c) 10h

Los resultados tras el análisis de XRD de la muestra recubierta, reducidas y tras 2, 5 y 10h de oxidación en aire estático a 800°C se muestran en la figura 103. Mediante

XRD se confirma que tras **2h a 800°C en aire estático** se empieza a detectar la formación de la espinela de MnCo_2O_4 .

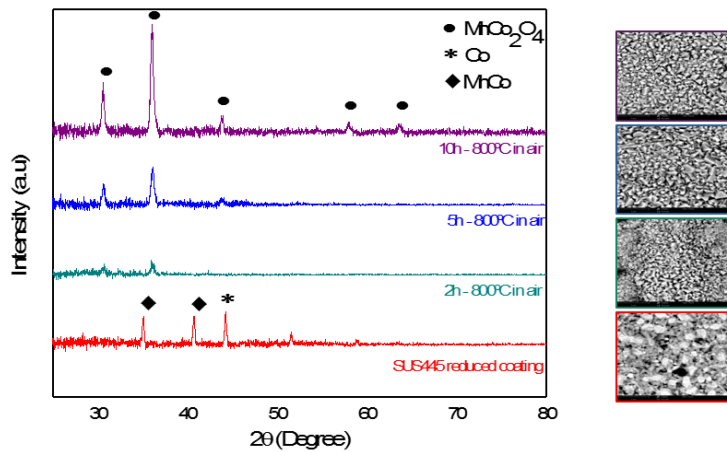


Fig. 103 Difractograma XRD de muestra Fe22Cr recubierta, reducida y tras 2, 5 y 10 h a 800°C en aire estático

El efecto en el tiempo del recubrimiento se ha estudiado mediante análisis de XRD en continuo a temperatura hasta los 800°C con la finalidad de poder identificar la evolución de las fases cristalinas presentes y se muestra en la figura 104. Se ha registrado el XRD a temperatura ambiente, 400°C, 600°C y 800°C. Alcanzados los 800°C, se ha medido la muestra tras una isoterma de 50h. En ninguno de los análisis se detecta cromo libre en la superficie de la muestra recubierta, resultados que confirman la eficiencia del recubrimiento aplicado frente a la retención de especies de cromo volátil.

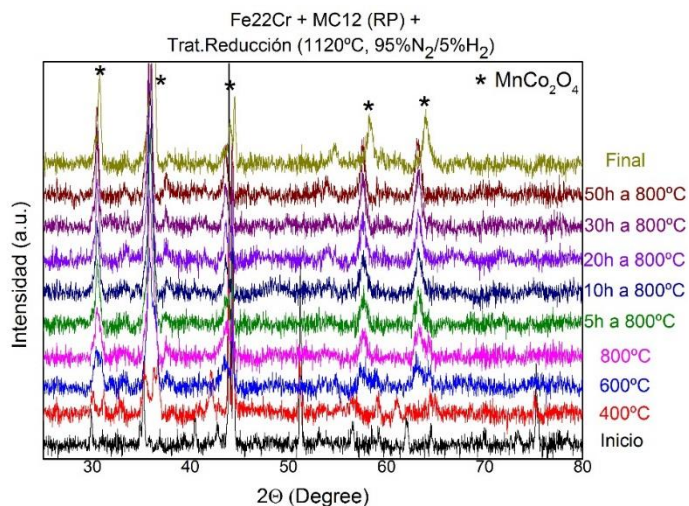


Fig. 104 Espectro de XRD continuo a temperatura del Fe22Cr recubierta y sinterizado en atmósfera a temperatura ambiente, 400 °C, 600 °C, 800 °C e isoterma de 50h en aire estático

Los resultados obtenidos confirman que las muestras de Fe22Cr recubiertas y sinterizadas requieren un mínimo de **2h a 800°C en aire estático** para la formación de espinela de óxido de manganeso cobalto.

A modo resumen la tabla 34 muestra las condiciones optimizadas del recubrimiento de óxido de manganeso cobalto que se aplicarán en los estudios posteriores de esta tesis donde sólo variará la técnica de aplicación. La composición química, las temperaturas y los tiempos de los tratamientos térmicos aplicados serán los optimizados en este punto.

Tabla 34 Condiciones optimizadas del recubrimiento barrera de óxido de manganeso cobalto

Número capas		4
Espesor capa (µm)		15 - 17
Tratamiento reducción	Atmósfera	95% N₂ / 5% H₂
	Temperatura (°C)	1120
Tratamiento oxidación	Temperatura (°C)	800
	Tiempo mínimo (h)	2

En este capítulo se ha desarrollado y optimizado el proceso de *roll-coating* como método de aplicación de un recubrimiento barrera de óxido de manganeso cobalto a partir de un polvo comercial obteniendo recubrimientos continuos y densos de 15-17 µm.

5.4.3 ESTUDIO DEL RECUBRIMIENTO BARRERA OBTENIDO MEDIANTE LA TÉCNICA DE DEPOSICIÓN ELECTROFORÉTICA (EPD)

Se han recubierto interconectores de 78*78*1.9 mm mediante deposición electroforética (EPD) ----- en colaboración con el Politécnico de Torino. El recubrimiento obtenido es continuo en todo el perfil del interconector, con un espesor de entre 12 - 15 µm y bien adherido. El tratamiento térmico de sinterización es el optimizado en la técnica de *roll coating* bajo atmósfera ligeramente reductora a 1120°C, 95%N₂/5%H₂ a 10m/h en un horno de cinta. El IC recubierto se ha caracterizado mediante el uso del SEM tanto en la superficie recubierta como la sección transversal tal y como muestran las micrografías de la figura 105. Se ha detectado algún pequeño defecto en los cantos de los dientes. El aspecto superficial presenta gran porosidad, con granos conectados de tamaños <1 µm. La sección transversal muestra un recubrimiento homogéneo y con buena adherencia reproduciendo la geometría del interconector.

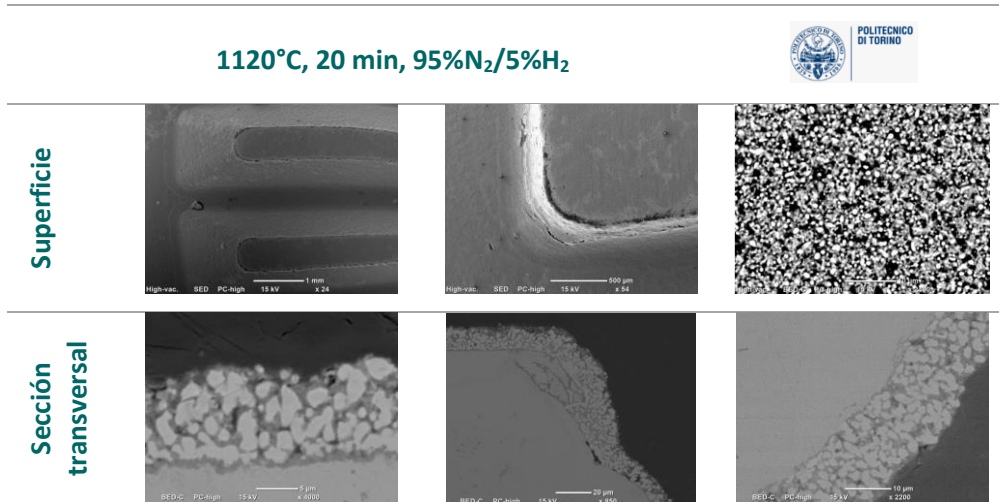


Fig. 105 Imágenes al SEM del interconector recubierto por EPD en Politécnico de Torino tras tratamiento de reducción: aspecto superficial y sección transversal

El XRD del interconector recubierto por EPD y tras los tratamientos térmicos posteriores vuelven a confirmar la formación de la espinela de MnCo_2O_4 tras 5h a 800°C en aire estático tal y como se muestra en la figura 106.

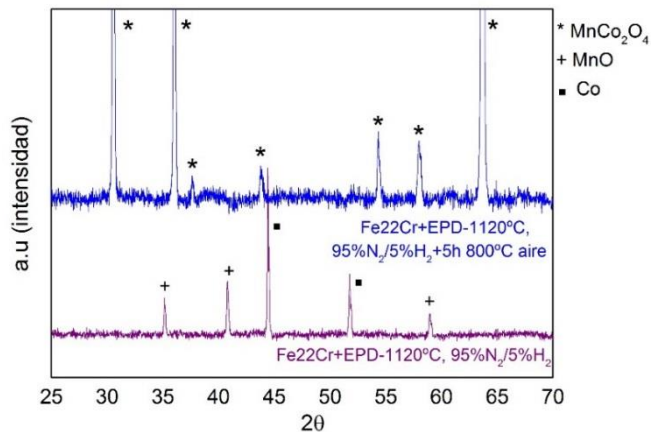


Fig. 106 Difractograma del interconector de Fe22Cr recubierto por EPD tras la fase de sinterizado con atmósfera ligeramente reductora y tras la oxidación a 800°C al aire

Con el objetivo de eliminar los pequeños defectos de los cantos de los dientes se han realizado pruebas a temperaturas de sinterización inferiores. Al reducir la temperatura a 1000°C se ha decidido incrementar el tiempo de la isoterma a 2h en atmósfera 95%Ar/5%H₂ frente a los 20 minutos que se aplicaban a 1120°C con el consecuente incremento que se supone en el coste energético al incrementar los tiempos, aunque la temperatura disminuya en 120°C . El incremento de tiempos de sinterización supone un empeoramiento de productividad, un incremento del coste

de producción y un empeoramiento de la HdC del producto. Tras el estudio al SEM de la superficie y la sección transversal que se muestran en la figura 107, no se detectan grietas en los dientes ni defectos. Al igual que con el tratamiento a 1120°C, el aspecto superficial es poroso con granos conectado de <math><1\ \mu\text{m}</math>. La sección transversal sigue mostrando una buena adherencia y un recubrimiento homogéneo que reproduce la geometría del interconector. Los espesores se mantienen en espesores de 12-15 μm .

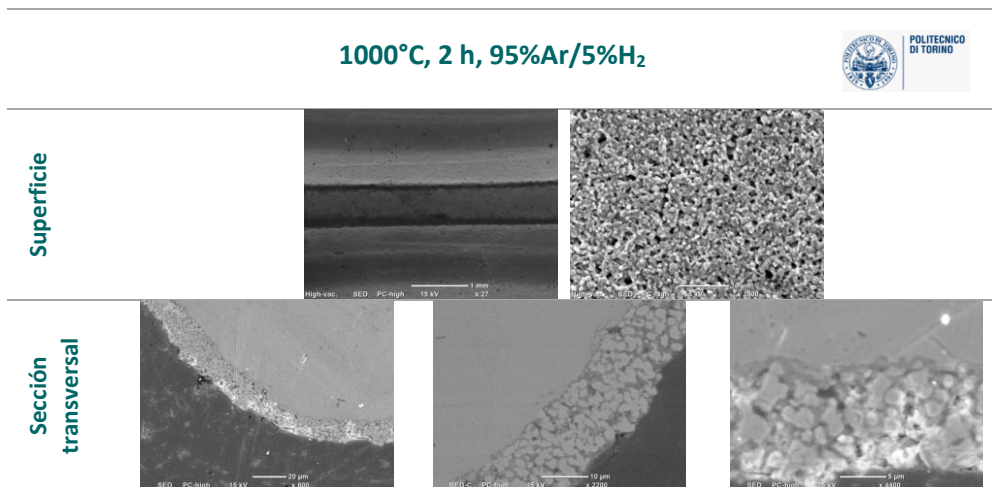


Fig. 107 Imágenes al SEM del interconector de Fe22Cr recubierto por EPD en Politécnico de Torino y tratado térmicamente a 1000°C, 2 h, 95%Ar/5%H₂: aspecto superficial y sección transversal

Con la finalidad de verificar que la porosidad superficial detectada mediante la técnica de EPD no penaliza la funcionalidad del recubrimiento barrera frente a la retención de las especies de cromo volátiles se somete durante 150h a 800°C un interconector recubierto con EPD, sinterizado a 1000°C durante 2h en atmósfera de 95%Ar/5%H₂. La imagen de la sección transversal del recubrimiento al SEM tras el ensayo planteado se muestra en la figura 108a y la distribución de los diferentes elementos mediante EDX en FIB a través del recubrimiento se muestran en la figura 108b. Mediante ambas tecnologías se detecta un espesor de recubrimiento de entre 13 – 14 μm . La adherencia al sustrato en la imagen al SEM no parece tan buena como en el recubrimiento por *roll coating*, pero desconocemos si es un problema de adhesión o simplemente de preparación de la muestra ya que en el caso de la imagen FIB este defecto no se aprecia, pero si queda evidente una zona de alta porosidad. En la figura 108b se aprecia una grieta longitudinal en el recubrimiento posiblemente provocada por el montaje del propio ensayo debido al *endplate* metálico y el tipo de sello utilizado. El análisis EDX realizado en sección transversal en el microscopio de haz de electrones detecta cromo en la intercara entre el sustrato y el recubrimiento correspondiente a la capa de Cr₂O₃. En el transcurso del recubrimiento no vuelve a detectarse cromo salvo a nivel superficial debido a la composición química del propio

material del *endplate*. Por lo que tras 150h a 800°C en aire estático la porosidad del recubrimiento detectada tras el proceso de sinterización se minimiza debido a la propia oxidación y no afecta a la funcionalidad del recubrimiento como capa barrera. Tras este ensayo se decide recubrir los *endplates* con MnCo_2O_4 la cara en contacto con el interconector para evitar contaminarlo con el cromo de la propia composición química del *endplate*.

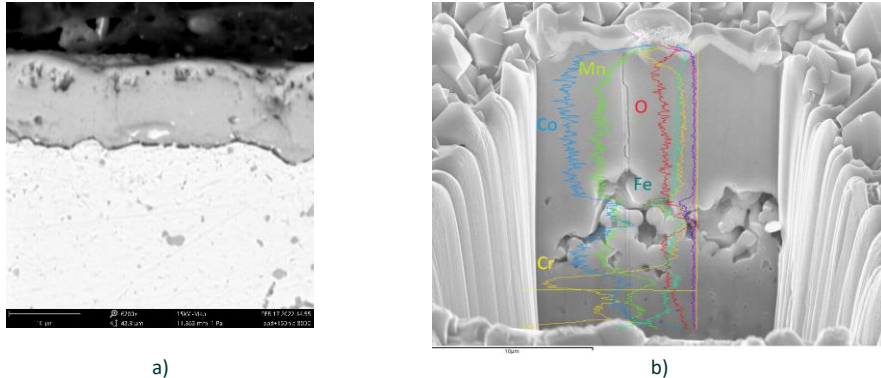


Fig. 108 Sección transversal del recubrimiento por EPD tras 150h a 800°C en aire estático: a) SEM, b) EDX en microscopio de haz de iones

La versatilidad de la técnica de deposición puede ser aprovechada para diseñar y procesar composiciones diferentes de espinela aprovechando el procedimiento de dopaje por codeposición y la posterior sinterización en dos pasos. Esta técnica es rápida y fácilmente industrializable por lo que es una opción muy ventajosa a nivel industrial. La EPD incrementa las productividades a la vez que reduce el consumo energético al no requerir de temperatura ni calentamiento de la muestra para el proceso de recubrimiento lo que conlleva a una reducción de la HdC del producto.

5.4.4 ESTUDIO DEL RECUBRIMIENTO POR IMPRESIÓN DE CHORRO TINTA A DEMANDA (DOD)

La superficie de las muestras recubiertas tras veinte pasadas y sinterizadas en atmósfera reductora se han analizado en el SEM. El efecto denominado "anillo de café" se ha detectado en la superficie recubierta de Fe₂₂Cr tal y como muestra la figura 109. La detección del efecto '*coffee ring*' confirma que las propiedades reológicas de la tinta no son óptimas para su aplicación con esta tecnología, siendo necesario optimizarlas.

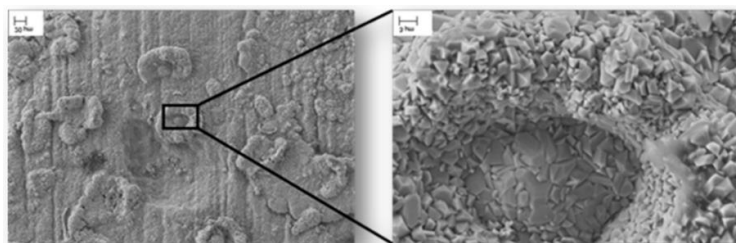


Fig. 109 Imagen al SEM con detalle del efecto '*coffee ring*' sobre la superficie recubierta tras 20 pasadas con tinta 4M

Se ha medido la viscosidad y tensión superficial de la tinta original del cartucho y se ha comparado con la tinta sintetizada de concentración 4M (figura 110). Los resultados de la curva de flujo muestran un comportamiento no newtoniano.

La tinta que contiene el cartucho comercial reutilizado tiene un comportamiento pseudoplástico¹⁶ con un ángulo de 59° que muestra un carácter hidrófilo con buena mojabilidad sobre la superficie. La tinta sintetizada obtenida en este estudio, aparte de presentar un valor de densidad muy bajo, tiene un comportamiento de fluido dilatante¹⁷ y un ángulo de gota de 92.7° lo que muestra un carácter hidrófobo. Los resultados obtenidos en el análisis de la tinta sintetizada indican que se requieren adiciones de modificadores como Natrosol 250 (hidroxietil celulosa)¹⁸, polivinilpirrolidona (PVP)¹⁹ o el etilenglicol (EG)²⁰ para llegar a obtener un comportamiento pseudoplástico.

¹⁶ Pseudoplástico: cada vez es más fluido, la viscosidad se reduce al incrementar la velocidad de cizalla

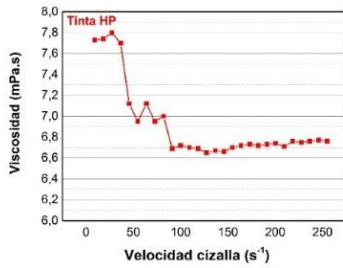
¹⁷ Dilatante: cada vez es más viscoso, la viscosidad va incrementando a medida que se incrementa la velocidad de cizalla

¹⁸ Hidroxietilcelulosa: es un espesante no iónico en forma de polvo granular soluble en agua para soluciones con un comportamiento pseudoplástico muy eficaz y modificador de las propiedades reológicas en soluciones y recubrimientos superficiales de base acuosa

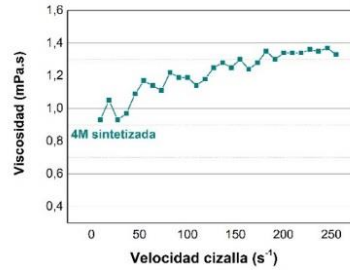
¹⁹ PVP: Polímero higroscópico sintético de vinilpirrolidinona, que actúa como tensioactivo no iónico que modifica la humectabilidad y la tensión superficial de la tinta manteniendo su estabilidad que además mejora la tensión superficial

²⁰ Etilenglicol: Tensioactivo no iónico que modifica la humectabilidad o la tensión superficial de la tinta

Tinta HP



Tinta sintetizada



Tensión superficial (mN/m)	487.5	647.1
Ángulo de gota	58.9°	92.7°

Fig. 110 Gráfico de comportamiento reológico: a) Tinta comercial del cartucho de HP, b) Tinta sintetizada

Los resultados obtenidos de ángulo de gota y tensión superficial obtenidos en el rango de concentraciones de los aditivos adicionados (PVP, EG o Natrosol) sobre tinta sintetizada 4M se muestran en la figura 111.

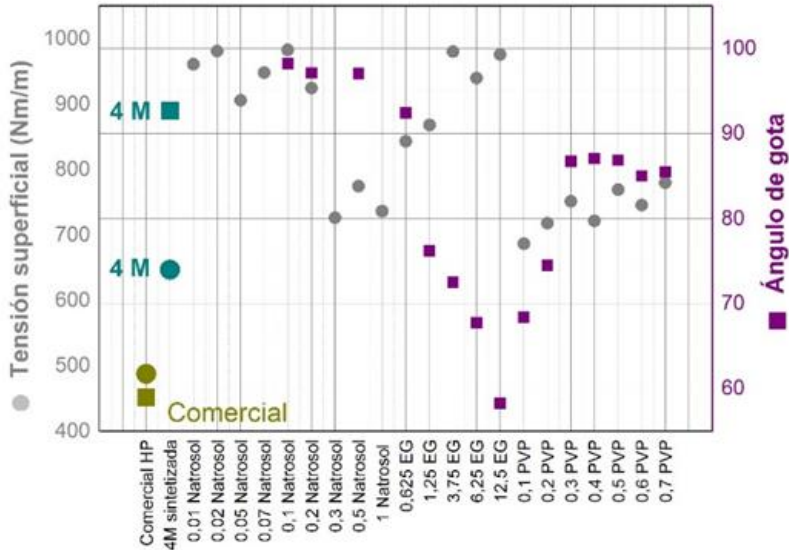
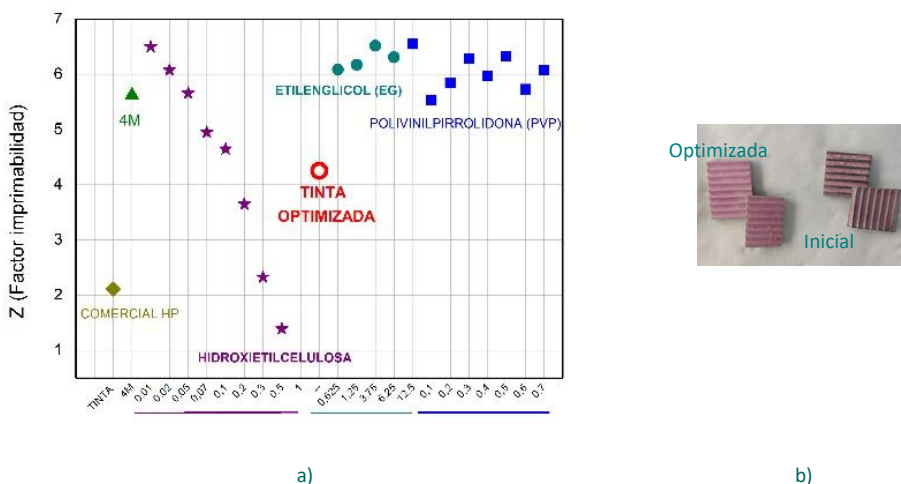


Fig. 111 Gráfico de tensión superficial versus ángulo de gota en función del aditivo y el porcentaje

La gráfica muestra que la adición de Natrosol 250 no modifica significativamente el ángulo de gota, pero si altera ligeramente la tensión superficial al incrementar el % adicionado al igual que el EG que lo hace de forma más evidente. El PVP afecta a la

tensión superficial de la tinta al incrementar el % y al ángulo de gota. Por otra parte, se ha detectado que un aumento en la adición de hidroxietilcelulosa o Natrosol 250 reduce el factor de imprimibilidad de la tinta 4M sintetizada afectando a la viscosidad y convirtiéndola en pseudoplástica. En el caso de la polivinilpirrolidona (PVP), su adición de modifica significativamente la humectabilidad y la tensión superficial al igual que el etilenglicol. Con la tinta sintetizada, se ha añadido un 0,2% de hidroxietilcelulosa para aumentar la viscosidad de la tinta y un 0,1% de polivinilpirrolidona obteniendo un factor de imprimibilidad de 4,25 óptimo para la técnica DOD. Los resultados obtenidos del cálculo del factor de imprimibilidad (Z) a partir de los resultados obtenidos en cada uno de los estudios reológicos se muestran en la figura 112.



Con la tinta 4M optimizada se ha recubierto con 20 pasadas el interconector fabricado de 78*78*1.9 mm, se ha sinterizado a 1120°C, por 20 min en atmósfera 95%N₂/5%H₂ en un horno de cinta industrial. La figura 113 muestra una imagen del interconector recubierto y del interconector tras la sinterización del recubrimiento.



El difractograma de XRD del interconector de Fe22Cr sinterizado y recubierto se muestra en la figura 114 donde se detecta sustrato de Fe-Cr en el interconector recubierto y la espinela de óxido de manganeso cobalto junto con el óxido de manganeso. La detección del sustrato de Fe-Cr es indicativo que el recubrimiento o no es completamente homogéneo en toda la superficie o que el número de capas no son suficientes para recubrirla completamente.

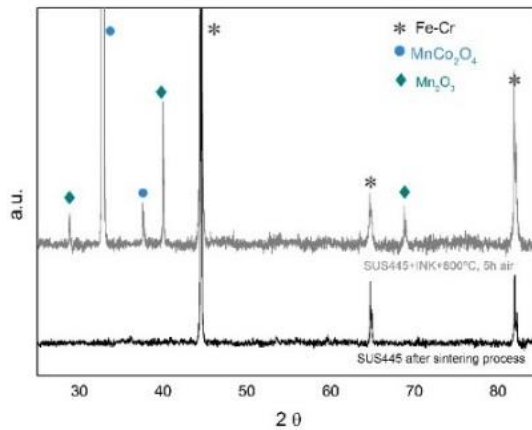


Fig. 114 Difractograma de XRD del Fe22Cr recubierto por DOD con la tinta comparado con el material sinterizado sin recubrir

Las micrografías obtenidas al SEM de la superficial del recubrimiento tras 5h a 800°C en aire estático se muestran en la imagen 115 donde se observa porosidad superficial. Tras el análisis EDX se detectan contenidos de elementos como el cobalto, manganeso y oxígeno propios del recubrimiento de $MnCo_2O_4$.

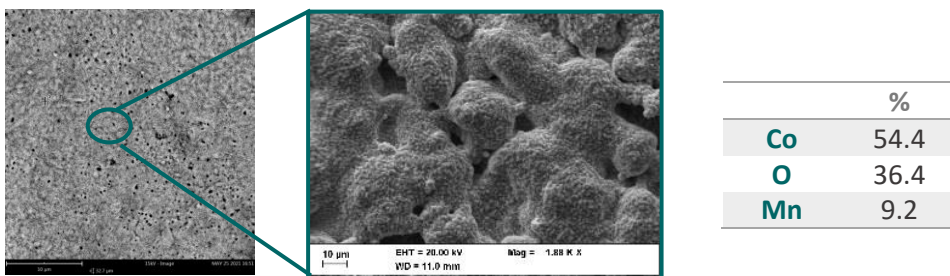


Fig. 115 Imagen y análisis superficial del recubrimiento tras 5h a 800°C en aire estático DOD

Para ver el efecto en el tiempo bajo condiciones de temperatura de trabajo a 800°C se ha realizado DRX en continuo a temperatura ambiente, 400°C, 600°C y 800°C. Para la temperatura de 800°C también se ha medido la muestra después de 2h. El DRX a temperatura se muestra en la figura 116. La detección de sustrato de Fe-Cr en todos los resultados de DRX confirma que no toda la superficie está completamente

recubierta o que el espesor del recubrimiento es tan fino que ha penetrado por la DRX. Desde otro punto de vista, la DRX a temperatura también ha confirmado que el recubrimiento obtenido es espinela de óxido de manganeso y cobalto y el efecto de la temperatura hasta 800°C en aire no lo altera.

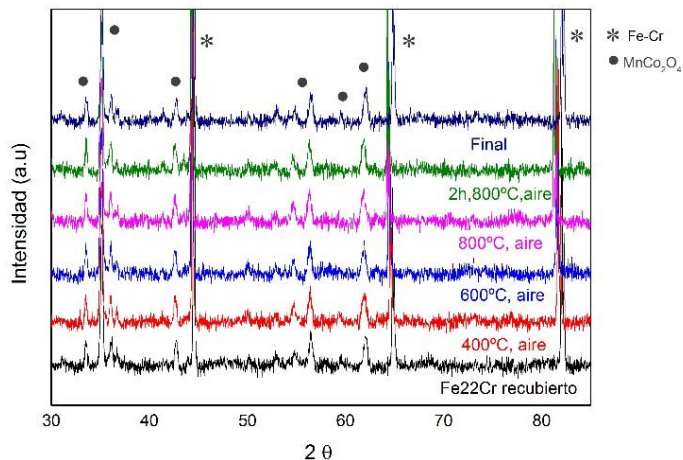


Fig. 116 Espectro de XRD continuo a temperatura ambiente, 400 °C, 600 °C y 800 °C en aire estático de Fe22Cr recubierto durante 2 h

La sección transversal del recubrimiento depositado y el *mapping* de distribución de los diferentes elementos tras 150h a 800°C en aire estático se muestra en la imagen 117. El espesor del recubrimiento no es homogéneo en la superficie del interconector detectando espesores de entre 3 – 13 μm. Por el contrario, la funcionalidad de la capa barrera de MnCo₂O₄ vuelve a demostrar su eficacia frente a la retención de cromo volátil.

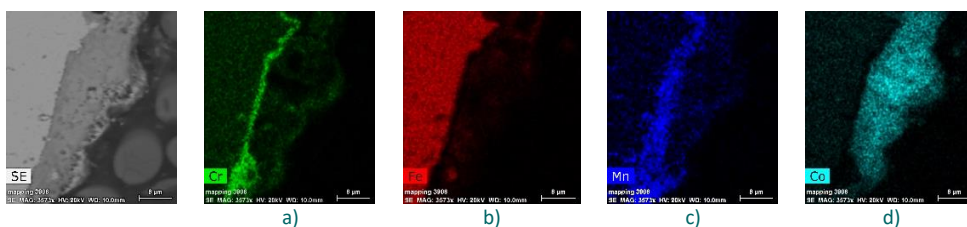


Fig. 117 Sección transversal y *mapping* de distribución elementos tras 150h a 800°C en aire estático: a) cromo, b) hierro, c) manganeso, d) cobalto

Con los resultados obtenidos podemos afirmar que los interconectores de Fe22Cr se pueden recubrir mediante la técnica de impresión por chorro de tinta a demanda o DOD con una tinta acuosa 4M de Mn-Co sintetizada a partir de nitratos metálicos mediante el método Pechini. Aunque la técnica parece ser una opción adecuada para la aplicación de este tipo de recubrimientos en muestras texturizadas, tras 20

pasadas sobre un interconector de 78*78*1.9 mm se ha visto que no son suficientes para recubrir completamente la superficie o con una buena homogeneidad del espesor a lo largo de toda la superficie ya que se detectan espesores de entre 3 y 14 μm . Por otra parte, aunque es una técnica fácilmente automatizable es de procesamiento lento y difícilmente industrializable para producciones a gran escala.

5.5 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA DE LA ESPINELA DE ÓXIDO MANGANESO COBALTO

Tras los buenos resultados obtenidos, la facilidad y la practicidad del método, para evaluar las medidas electroquímicas de la espinela de óxido de manganeso cobalto depositada se ha decidido seleccionar el método de *roll coating* para la caracterización electroquímica. Se han recubierto interconectores circulares tipo botón con canales mediante *roll-coating* con suspensión de polvo comercial de MnCo_2O_4 al 50% en terpineol. El interconector tipo botón se ha sinterizado a 1120°C , $95\%\text{N}_2/5\%\text{H}_2$ por 20 minutos en horno de cinta industrial y tratado térmicamente durante 2h a 800°C en aire estático. Se ha apilado una SRU compuesta de dos interconectores tipo botón recubiertos y una celda botón soportada en el ánodo (LSCF-CGO-YSZ) de 1.54 cm^2 de área activa. Para asegurar el contacto eléctrico entre los electrodos y el interconector en la cara del electrodo de oxígeno se ha pintado con pasta de platino y con pasta de níquel en la cara del electrodo de combustible. El análisis electroquímico de la SRU se ha realizado en las instalaciones de IREC en modo SOFC con hidrógeno como combustible y aire sintético en la cara del electrodo de oxígeno. La imagen 118a muestra las dos caras del interconector de medida botón tras el ensayo realizado en SOFC y la imagen 118b el sistema montado para medir la curva de polarización.



Fig. 118 Imagen de muestra con canales: a) recubierta con MnCo_2O_4 , b) Diferentes vistas del sistema (Fe22Cr/MC12 – celda – Fe22Cr/MC12) como SRU

La figura 119 muestra la curva de polarización I-V del sistema a 750°C y 800°C . Los valores de resistencia óhmica son normales para una celda soportada en el ánodo,

lo cual se debe a la buena conductividad eléctrica que presenta el interconector y al buen contacto eléctrico entre los electrodos e interconectores probablemente favorecido por el uso de pasta de platino y níquel. Para 750°C se obtiene densidades de corriente de 0.45 A/cm² a 0.35V frente a 0.45 A/cm² a 800°C con 0.45V obteniendo potencias resultantes de 0.15 W/cm² a 750°C y 0.22 W/cm² a 800°C.

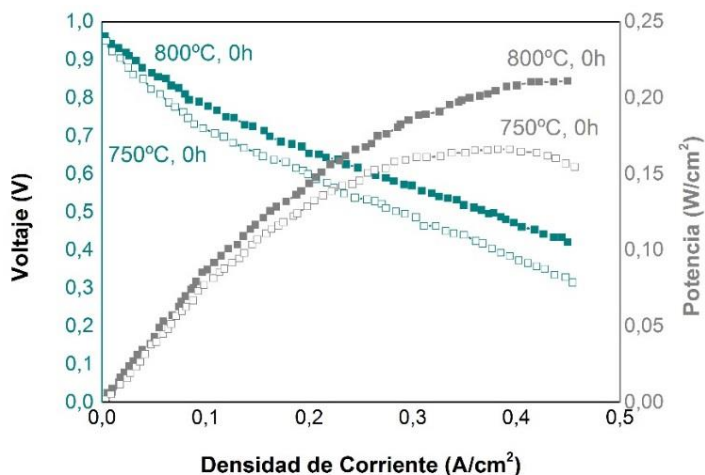


Fig. 119 Gráfica de medidas I-V y potencia a 750°C y 800°C al inicio y tras 18h a 800°C

Después del análisis electroquímico, se ha realizado la caracterización estructural mediante XRD del interconector botón en contacto con la celda (zona del electrodo de oxígeno) tras estar sometido durante 18 h a 800 °C en las condiciones de ensayo. El XRD muestra que no ha habido difusión de cromo en la superficie del interconector por lo que el recubrimiento de MnCo₂O₄ ha sido efectivo como capa barrera a las especies de cromo volátiles.

5.6 CONCLUSIONES PARCIALES

En el capítulo de fabricación del interconector se muestra como se ha **diseñado, validado y fabricado un interconector** de Fe22Cr funcional de **78*78*1.9 mm** mediante la tecnología de pulvimetalurgia. Se ha validado la funcionalidad del diseño escogido, mediante un **estudio fluidodinámico**, verificando la buena distribución del flujo de gases, una funcionalidad imprescindible de un interconector. La tecnología de pulvimetalurgia convencional se ha validado para el material de Fe22Cr con el diseño seleccionado a bajas presiones de compactación (300MPa).

Se ha **sintetizado** en forma de **tinta** una suspensión de MnCo₂O₄ a partir de nitratos metálicos por el método de Pechini. En esta ocasión se ha aplicado mediante tecnología de impresión aditiva como es la **inyección por chorro de tinta a demanda**

o **DOD**. El recubrimiento de MnCo_2O_4 obtenido tras la **optimización reológica** de la tinta sintetizada con la finalidad de evitar posibles defectos en su aplicación mediante DOD, muestra que el proceso es demasiado lento para ser industrializable ya que tras veinte pasadas se obtienen recubrimientos demasiado finos y con espesores heterogéneos. Por el contrario, tras la calcinación de la tinta sintetizada se obtiene un polvo de MnCo_2O_4 que podría utilizarse en otras técnicas de aplicación.

A partir de polvo comercial de MnCo_2O_4 , y mediante las técnicas de **roll-coating** y **deposición electroforética** se han obtenido recubrimientos funcionales de **entre 13-15 μm** . Para la técnica de *roll-coating* se han optimizado cuatro capas de deposición de MnCo_2O_4 al 50% en terpineol sobre sustrato calentado previamente a 120°C . La optimización de los tratamientos térmicos reducción y oxidación posteriores, se ha llevado a cabo con muestras recubiertas por *roll-coating*, estas condiciones son las que se han aplicado en el resto de técnicas con la misma composición química del recubrimiento. Las condiciones optimizadas en la fase de reducción y sinterización de la espinela **son 1120°C , $95\%\text{N}_2/5\%\text{H}_2$ durante 20 minutos y un mínimo de 2h a 800°C en aire estático** para obtener una buena densificación del MnCo_2O_4 .

En el caso del recubrimiento de MnCo_2O_4 y tras los ensayos de **medidas electroquímicas** sobre un recubrimiento aplicado por *roll-coating* queda evidente su funcionalidad como barrera de las especies de cromo volátil que se generan a alta temperatura.

De entre las técnicas de aplicación estudiadas en esta tesis, el *roll-coating*, aunque con buena densificación y adherencia, no muestra un espesor completamente uniforme en todo el perfil del sustrato (entre 13 y 15 μm) a diferencia de la **deposición electroforética** (EPD) que reproduce completamente todo el perfil del interconector con espesores **homogéneos**. La EPD aplicada en el Politécnico de Torino es una técnica **eficaz, versátil** y fácilmente **industrializable** para la deposición de este tipo de recubrimientos barrera en geometrías complejas como la del interconector.

En este capítulo se ha demostrado la viabilidad y funcionalidad del diseño seleccionado como interconector y su fabricación por pulvimetalurgia convencional. Se han estudiado diversas técnicas de deposición de recubrimientos barrera seleccionando la espinela de óxido de manganeso cobalto como composición prometedora de un recubrimiento barrera de especies volátiles de cromo generadas a alta temperatura.

6. DESARROLLO DE UN EFICIENTE EQUIPO BASADO EN TECNOLOGIA SOEC

6.1 Introducción	157
6.2 Desarrollo y evolución del diseño del equipo electrolizador	157
6.3 Diseño y optimización del balance de planta del electrolizador	162
6.4 Construcción, estudio y validación del equipo electrolizador	164
6.4.1 Estudios sobre la zona de calentamiento y optimización de la ubicación del stack	164
6.4.1.2 Estudio del sistema de apriete de <i>stack</i>	166
6.4.2 Estudios sobre la zona de alimentación de gases	167
6.4.2.1 Estudios y optimización en la línea de alimentación de aire	168
6.4.2.2 Estudio y optimización de la línea de regulación del nitrógeno	169
6.4.2.3 Estudio de la línea de alimentación de vapor de agua y el depósito de almacenamiento	170
6.4.2.4 Estudio sobre la línea de regulación del hidrógeno	171
6.5 Estudio sobre el sistema de control y plan de actuación en caso de emergencias	172
6.6 Validación del prototipo	175
6.7 Conclusiones parciales	177

6.1 INTRODUCCIÓN

En este capítulo de la tesis se describe el estudio y desarrollo de un equipo basado en la tecnología de electrolizador de alta temperatura diseñado y construido durante esta tesis, como sistema de generación de hidrógeno. Se incluyen los estudios realizados como proceso de validación del equipo desarrollado mediante el testeado de un *stack* comercial. Parte de los trabajos presentados, así como el equipo desarrollado, forman parte del proyecto COSIN (COMRDI15-1-0037) de la comunidad RIS3CAT Energía²¹. El electrolizador desarrollado es el primer equipo a nivel Nacional que se ha validado en un entorno industrial real (EDAR Riu Sec de Sabadell) y que ha estado operando en modo SOEC de forma continua. El diseño permite medir durabilidad y tiene una gran autonomía, automatización y flexibilidad entre los diferentes modos de trabajo tanto en modo SOEC y Co-SOEC.

6.2 DESARROLLO Y EVOLUCIÓN DEL DISEÑO DEL EQUIPO ELECTROLIZADOR

El principal objetivo de este equipo es obtener un sistema de elevada eficiencia, robusto a la vez que compacto y de fácil movilidad que ha estado operando en continuo conectado a una instalación industrial. Una vez estudiada, planteada y desarrollada la tecnología en colaboración con el grupo de investigadores especialistas en tecnología SOC de IREC, la etapa de diseño del prototipo ha sido clave para cumplir con los requisitos planteados inicialmente. En esta etapa, la participación en esta tesis del equipo de AMES CMA ha sido imprescindible para llevar a cabo el desarrollo de este equipo. Se han valorado diversos diseños de hornos, de generadores de vapor, de componentes y ubicaciones de los componentes siempre valorando un coste de desarrollo y construcción competitivo. Los principales partes de las que debe componerse el equipo son:

- Cavidad de un horno con volumen definido para un *stack* comercial
- Sistema de compresión necesario para el sellado del stack
- Sistema de calentamiento del horno o de los gases entrantes
- Sistema de regulación de flujos entrantes
- Sistema de control del equipo
- Fuente de alimentación con protecciones eléctricas

El diseño inicial es el que se muestra en la figura 120a donde el sistema de calentamiento se realiza mediante un horno de apertura vertical (figura 120b y c). El

²¹ creada a través de ACCIÓ por la Generalitat de Catalunya cofinanciado por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional de la Unión Europea en el marco del programa operativo FEDER de Catalunya 2014-2020.

panel de gases se encuentra en la parte posterior de la zona de control con PC y montaje eléctrico (figura 120d), la generación del vapor y mezcla se realiza mediante un CEM²² comercial y el sistema de apriete es el existente en equipos de laboratorio de IREC. Este diseño fue descartado debido a la poca capacidad del depósito de agua que nos permitía lo que suponía ciclos de ensayos cortos y limitados. Por otra parte, se detectó que era difícil asegurar que los gases entraran al *stack* con la suficiente temperatura al igual que era complicado no evitar condensaciones de agua en el propio recorrido del sistema que serían fatales. El tema costes también ha sido decisivo debido al uso de *massflow*²³ comerciales de alta precisión para cada una de las líneas de gases (nitrógeno, hidrógeno, dióxido de carbono) así como el elevado coste del CEM.

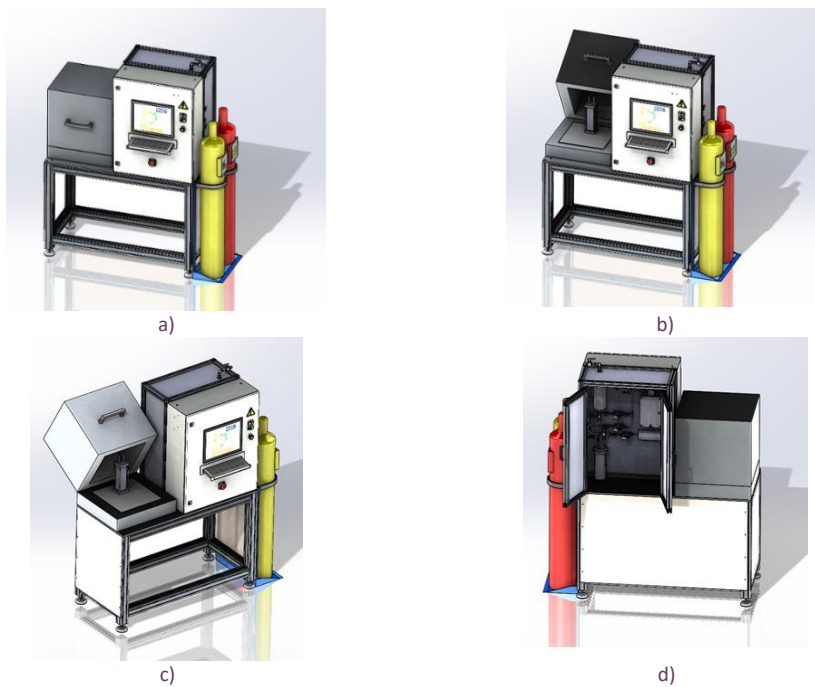


Fig. 120 Diseño inicial del electrolizador: a) Parte frontal con PC, b y c) detalle del horno y ubicación del stack, c) parte trasera con sistema de gases

El diseño inicial, ha sufrido, como resultado de los estudios realizados durante este trabajo, una evolución importante, con la finalidad, entre otras, de reducir costes de construcción. La optimización de coste de fabricación, conjuntamente con la experiencia ganada durante la operación y validación de diseños anteriores, concluye en el sistema mostrado en la figura 121a donde el sistema de

²² CEM: sistema de generación de vapor que consta de un controlador de flujo de líquido, un *mass flow* para el gas portador y un dispositivo de evaporación y mezcla de temperatura controlada

²³ Indican lectura másica del gas que no varía en función de la temperatura ni la presión

calentamientos es el mismo que en el diseño inicial (figura 121b) pero el panel de gases se encuentra en la parte inferior para poder ubicar un depósito de agua de mayores dimensiones (figura 121c). Otra gran evolución conseguida durante el estudio y optimización del diseño ha sido el sistema de generación del vapor de agua. Los sistemas de laboratorio iniciales se han visto substituidos por equipos de carácter más industrial como un equipo de generación de vapor comercial (figura 121d). Este cambio supuso una reducción de los costes considerable, aunque se demostró poco fiable en el control de la entrada de vapor. También se decidió ubicar dentro del horno un serpentín para cada uno de los gases de alimentación del *stack* (nitrógeno, hidrógeno y vapor de agua) para asegurar que estos alcanzaban la temperatura de trabajo antes de entrar al *stack* evitando así problemas de condensación (figura 121e) o posible choqué térmico con la celda cerámica. El sistema de apriete se decidió realizar mediante barras de acero inoxidable pasantes con muelles de constante elástica conocida (figura 121f).

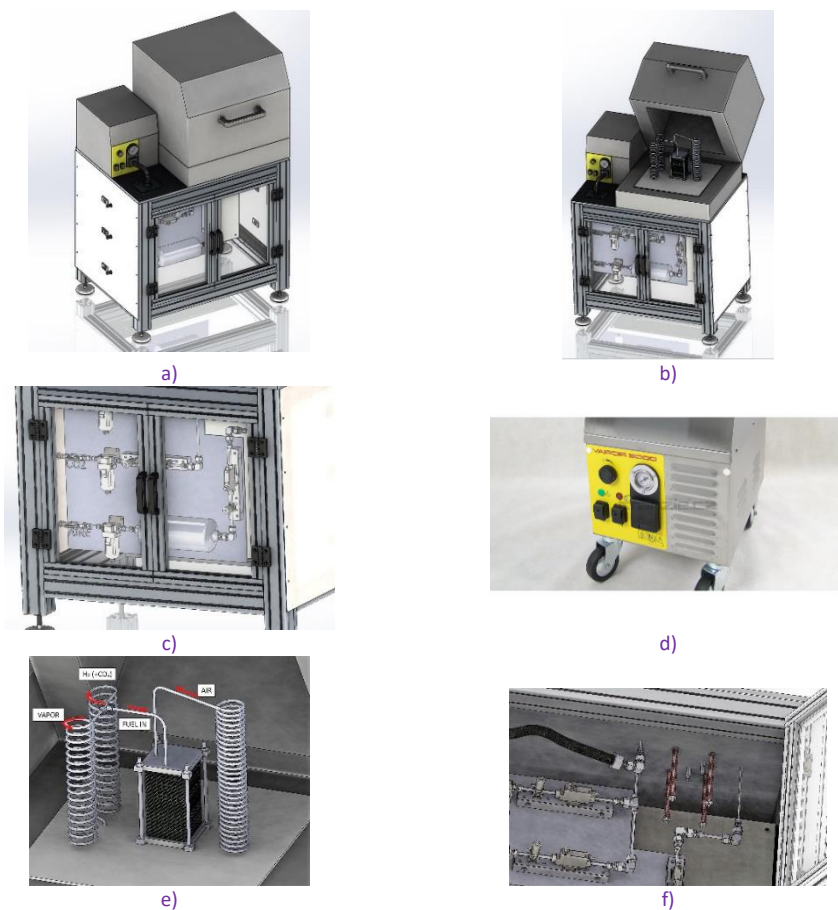


Fig. 121 Diseño electrolizador: a) Parte frontal, b) detalle apertura del horno y ubicación del *stack*, c) panel de gases, d) detalle serpentines de gases en el horno, e) generador de vapor comercial, f) sistema de apriete de barras pasantes y muelles

Valorando los diferentes diseños planteados, el coste, la funcionalidad y la ubicación del equipo se ha diseñado una nueva versión más avanzada que se muestra en la figura 122. Este nuevo diseño más avanzado está más protegido de las condiciones atmosféricas adversas que los diseños planteados inicialmente. Se ha mantenido el CEM para asegurar la óptima mezcla de los gases de entrada y vaporización del agua. La optimización en costes se realizó con la compra independiente de cada uno de los componentes de acero inoxidable que conforman el equipo (tubos, raconería, válvulas, etc) y la internalización de su construcción y ensamblaje así como la validación de cada uno de los componentes. Se ha incorporado al equipo un caudalímetro de alta precisión denominado *mass flow*²⁴ de Bronkhost para las línea más crítica como es la del hidrógeno y la salida del CEM. Para el resto de líneas de gases se han utilizado caudalímetros digitales básicos y válvulas proporcionales. El caudalímetro con válvula proporcional es un sistema más sencillo que los *massflow* mucho más económico. Se obtienen lecturas de NI/min trabajando como si se tratara de un gas ideal. La masa de gas en un volumen es función del volumen y la temperatura, por lo que el caudalímetro nos controla el volumen y el *massflow* la masa. El disponer de una zona de gases de mayores dimensiones ha permitido ubicar un depósito de agua de 10 litros lo que permite ensayos más duraderos sin necesidad de rellenar el depósito presurizado. También se ha ubicado un testigo de nivel exterior que permite conocer el volumen disponible de agua.

Una peculiaridad de este diseño es que el horno comercial de Hoberal se ha adaptado para que el montaje del *stack* con todo el sistema de alimentación y salida de gases se realice de forma frontal facilitando esta tarea a diferencia del sistema de IREC, por lo que el diseño de los circuitos de gases están todos en un mismo plano. El equipo se puede adaptar fácilmente a la medida de diferentes dimensiones de *stack* mediante la colocación de bloques refractarios.

La figura 122a muestra la imagen frontal y trasera, más compacto y protegido que los diseños anteriores. El detalle del sistema de alimentación de gases se muestra en la imagen 122 b y c. El horno de apertura frontal con la ubicación del *stack* y el sistema de serpentines de entrada de gases se muestra en la figura 119d. El sistema de apriete mediante barras transversales con sistema de muelle y rosca para el apriete está ubicado en la zona inferior al horno (a igual que el segundo diseño presentado) y se muestra en la imagen 119e.

²⁴ *Massflow*: dispositivos no miden una masa por unidad de tiempo, sino un caudal volumétrico que se ha corregido a las condiciones estándar de temperatura y presión. Los dispositivos de flujo másico se utilizan como soluciones para muchas aplicaciones de flujo, ya que miden y controlan los flujos de gas con alta precisión y precisión.

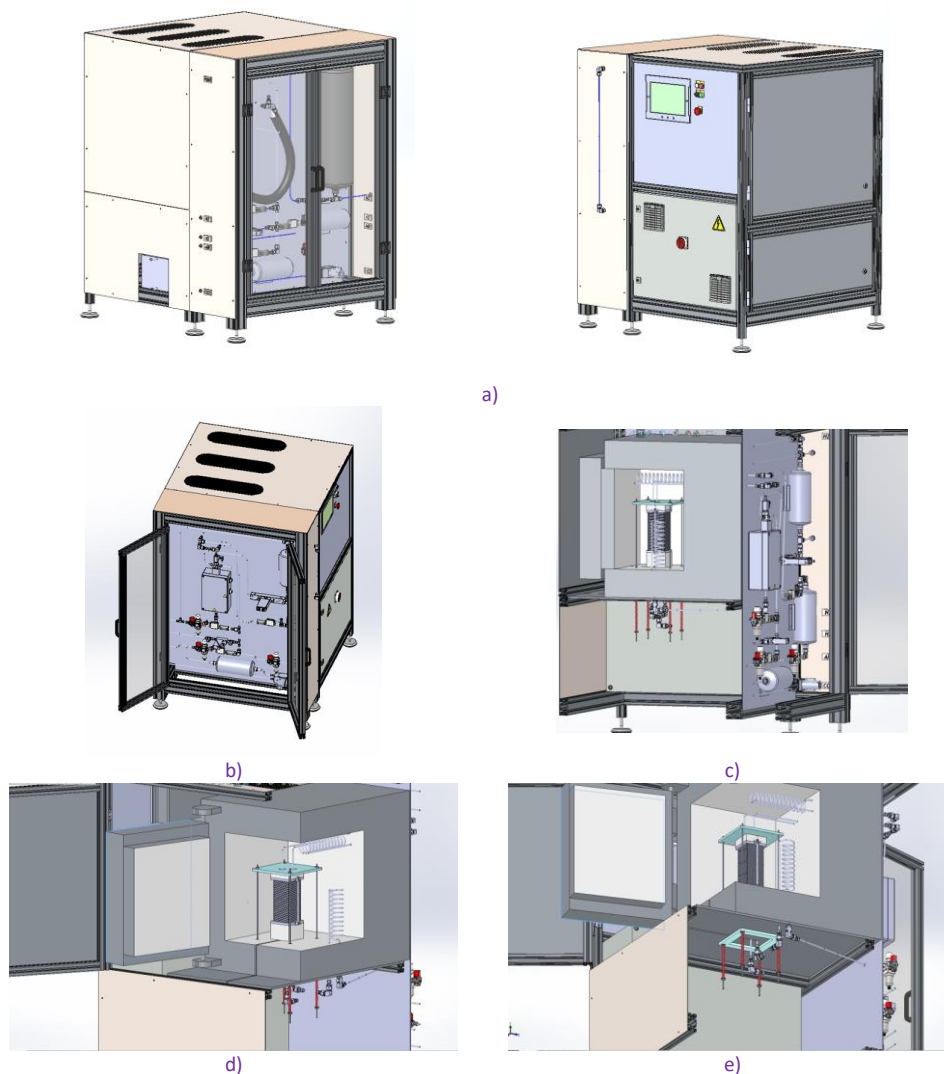


Fig. 122 Diseño fina del equipo electrolizador con detalles de las diferentes zonas: a) frontal y trasero, b) líneas de gases, c) detalle línea gases y ubicación *stack*, d) horno apertura frontal y zona calentamiento, e) ubicación *stack* y sistema de apriete

Los avances en el diseño han permitido desarrollar un equipo compacto, protegido, de fácil movilidad mediante traspalees, con patas regulables, mayor capacidad de almacenamiento de agua, fácilmente adaptable a diferentes dimensiones de *stack* y con un simple montaje frontal minimizando los costes de construcción planteados inicialmente. La flexibilidad que ha supuesto el internalizar el ensamblaje y validación de las diferentes líneas de gases ha permitido asegurar un servicio técnico óptimo e interno en el grupo AMES, próximo y rápido para las diferentes adaptaciones que se han requerido para solucionar los problemas que han ido surgiendo.

6.3 DISEÑO Y OPTIMIZACIÓN DEL BALANCE DE PLANTA DEL ELECTROLIZADOR

Durante el proceso de diseño del electrolizador, se ha prestado especial atención en la optimización del balance de planta (BoP) pensando en los requerimientos para un correcto funcionamiento del sistema. La figura 123 muestra el BoP del prototipo fabricado donde se puede observar con detalle el esquema neumático e hidráulico. Se muestran las líneas de gases (aire, nitrógeno, hidrógeno) así como la entrada de agua al vaporizador. En este diseño se ha incorporado un sistema de mezcla y de evaporación controlada (CEM).

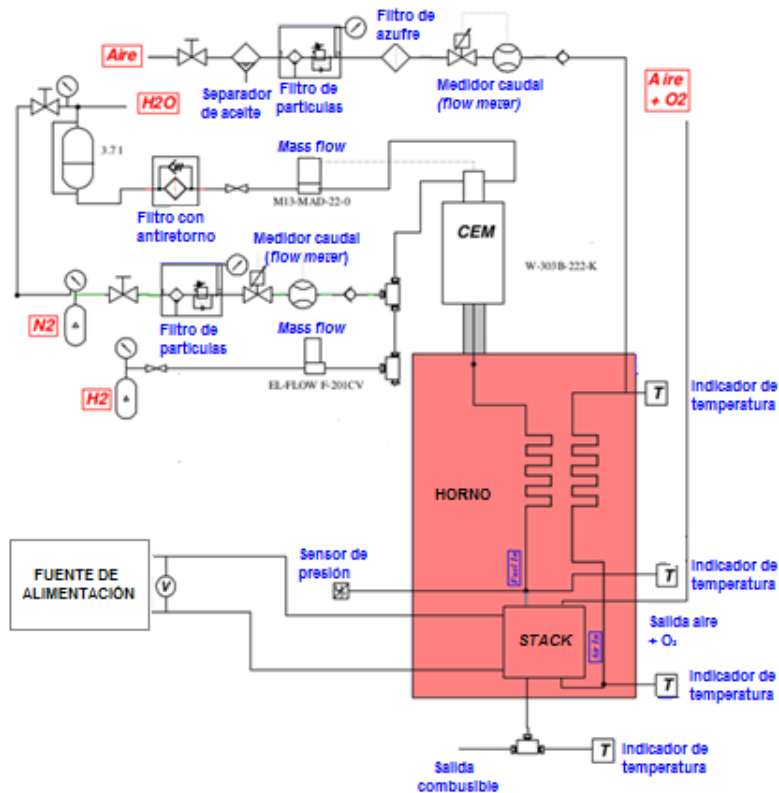


Fig. 123 BoP del prototipo electrolizador

Dentro del diseño del equipo se ha decidido incorporar la línea de control y medida de CO_2 para estudiar en un futuro los procesos de coelectrólisis (reducción simultánea de CO_2 y H_2O para la obtención de gas de síntesis)²⁵. El BoP se muestra en la figura 124.

²⁵ La metanación o hidrogenación catalítica de CO_2 se conoce comúnmente como reacción de Sabatier.



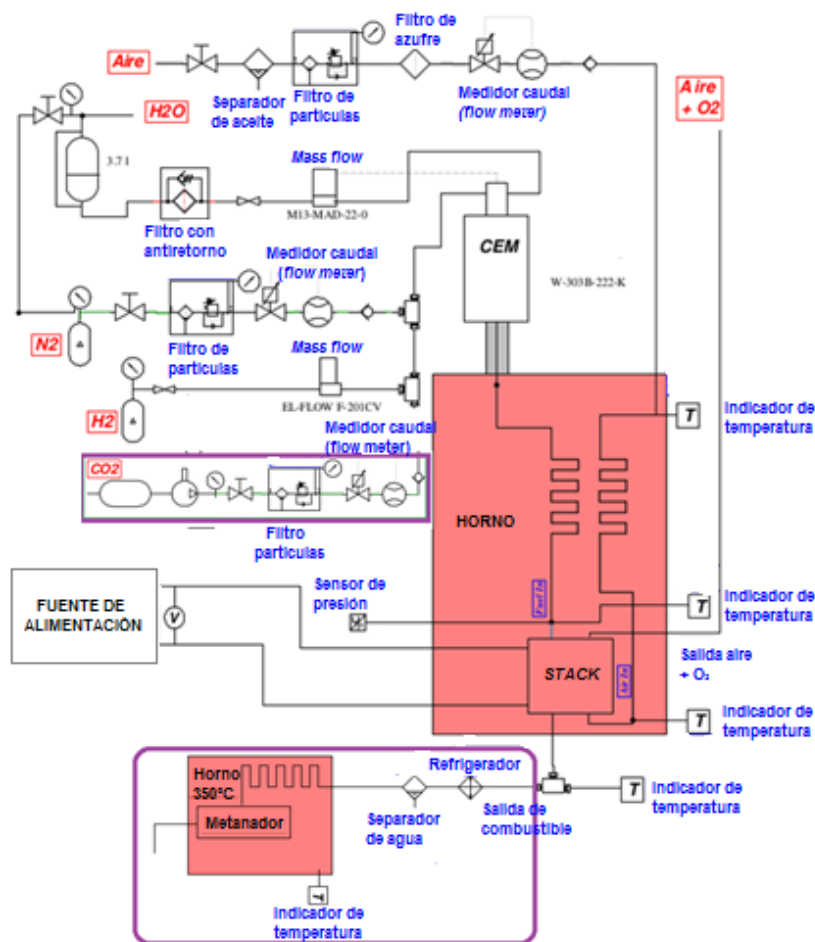


Fig. 124 Esquema del BoP de electrolizador con detalle de la línea de adición de CO₂ y el metanador en serie al sistema

Se ha decidido construir el equipo incorporando la línea de CO₂ para posibles estudios futuros de coelectrólisis. El BoP planteado se ha considerado un sistema eficiente y el más óptimo a nivel de costes frente a los planteados inicialmente al sustituir los *mass flow* por caudalímetros comerciales con válvula proporcional.

6.4 CONSTRUCCIÓN, ESTUDIO Y VALIDACIÓN DEL EQUIPO ELECTROLIZADOR

Tras el desarrollo del diseño y la selección de su versión definitiva, y una vez planteada la etapa de construcción, se describe el estudio y optimización realizado en cada una de las diferentes zonas del equipo relacionadas con la operación del stack:

- Zona de calentamiento y ubicación del *stack*
- Zona de regulación de gases (nitrógeno, hidrógeno, aire, vapor de agua)
- Zona de control del equipo

6.4.1 ESTUDIOS SOBRE LA ZONA DE CALENTAMIENTO Y OPTIMIZACIÓN DE LA UBICACIÓN DEL STACK

La zona de calentamiento del equipo está compuesta por un horno comercial (Hobersal) de apertura frontal en el que se ubica el *stack*. Con la finalidad de simplificar el montaje del sistema, el horno se ha adaptado internamente con una ranura transversal tal y como muestra la figura 125. Esta ranura permite ubicar el *stack* y los tubos de gases fijados en el *endplate*²⁶ inferior. Las diferentes conexiones de gases están conectadas en la zona exterior del horno, zona fría del equipo, al resto del circuito de alimentación de los gases.

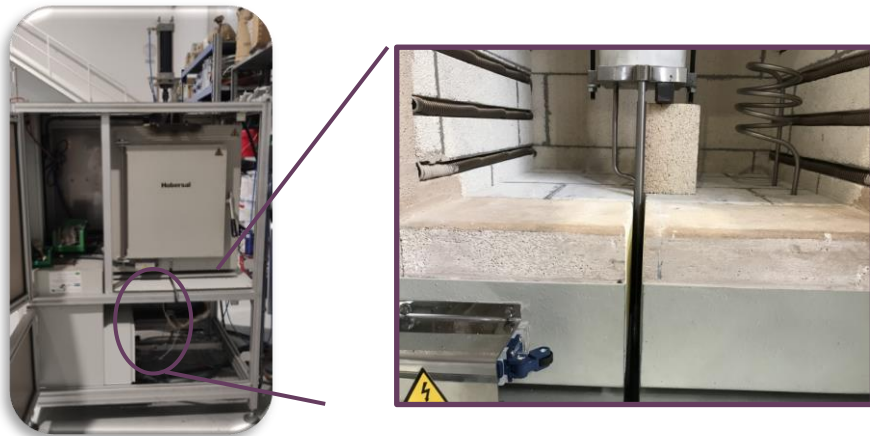


Fig. 125 Detalle de la zona de calentamiento con la adaptación realizada para colocar el *stack*

Tanto el combustible como los gases residuales del sistema entran/salen del sistema por la parte posterior o por la base del horno. La entrada de los gases al *stack* (aire,

²⁶ Cualquier estructura plana generalmente plana al final de algo.

H_2O (g), H_2 , CO_2) se muestra en imagen 126a y b. La forma de serpentín en la zona caliente del sistema asegura la temperatura de entrada de los gases evitando un posible choque térmico o incluso una posible condensación de agua que sería fatal para el sistema. En el caso de las salidas de los gases (aire, O_2 , H_2 , CO , H_2O (g)) no se requiere de este sistema de serpentín. Tal y como se detalla en las imágenes 126a y b la salida de aire u oxígeno se realiza por la parte posterior del equipo con salida libre a la atmósfera. Por el contrario, la entrada de vapor de agua/hidrógeno/ dióxido de carbono se da por la parte superior y la del aire por la parte inferior (previo paso por el serpentín ubicado en la zona de temperatura). La salida del hidrógeno generado con el vapor de agua (y monóxido de carbono en caso de coelectrólisis) se da por la parte inferior del prototipo. A diferencia de la salida libre del oxígeno (lo que se conoce como cátodo abierto), en este sistema se da por la parte superior de forma libre. La salida del electrodo de combustible, donde se genera el hidrógeno, está conectada a un quemador de seguridad que evita su acumulación y posibles explosiones que se pudieran dar si hubiera una fuente de ignición (perdida de estanqueidad entra cámara anódica y catódica). El quemador está conectado automáticamente con el encendido del equipo por lo que, se genere o no hidrógeno, se enciende automáticamente al iniciar el equipo.

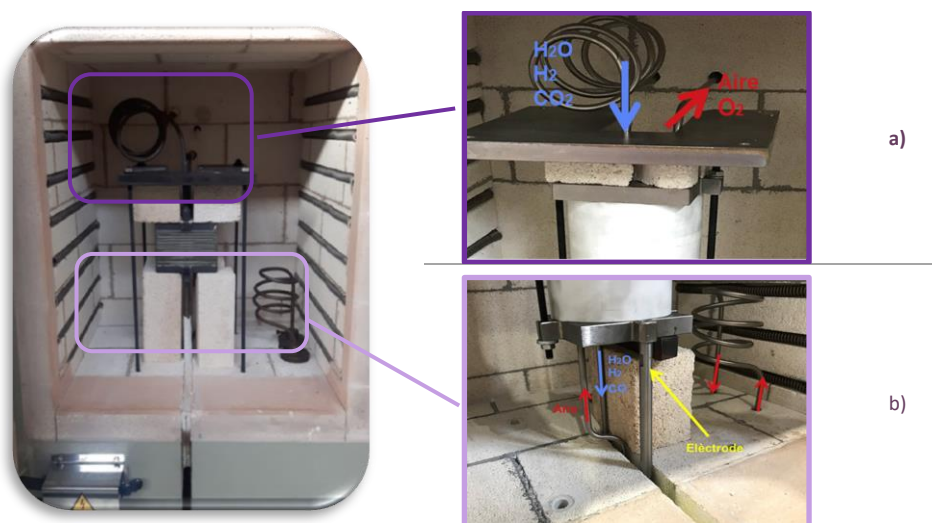


Fig. 126 Vista general del interior del horno con el stack: a) Detalle del *endplate* superior, b) Detalle del *endplate* inferior

El sistema cruzado de entrada/salida de gases facilita el montaje del *stack* y su manipulación. El serpentín ubicado en el interior del horno, previa a la entrada del *stack*, ha demostrado ser eficiente en el calentamiento de gases evitando situaciones de condensación de agua o choque térmico.

6.4.1.2 ESTUDIO DEL SISTEMA DE APRIETE DE STACK

La fase de sellado de cada una de las celdas con su interconector, formando el apilamiento (o stack) requiere de una determinada carga en función del tipo de sello que se utilice. En esta tesis se han utilizado dos sistemas de aplicación de carga a la unidad de repetición. En la primera etapa de trabajo con el equipo se ha utilizado el sistema existente en los laboratorios de IREC, sistema utilizado en el SoA²⁷ como se ha encontrado en la revisión bibliográfica. Se trata de una placa de acero inoxidable 310 que se coloca sobre el *endplate* superior. Sobre esta placa se ubican cuatro barras roscadas que atraviesan el sistema hasta la zona exterior del horno donde existe una placa cuadrada que sujeta las cuatro barras mediante una anilla de inoxidable, un muelle de constante elástica conocida que permite aplicar la carga al sistema de forma controlada mediante llaves dinamométricas, una arandela y una rosca de inoxidable tal y como se muestra en la figura 127. En función de los requerimientos del proveedor y la carga necesaria para el correcto sellado se aplican de entre 30 – 150 Kg. Los sellos vítreos utilizados en el estudio de la unidad de repetición requieren de 150 Kg aplicados a 850°C y en el estudio de medidas de ASR se han utilizado sellos compresivos que requieren de 120 Kg.

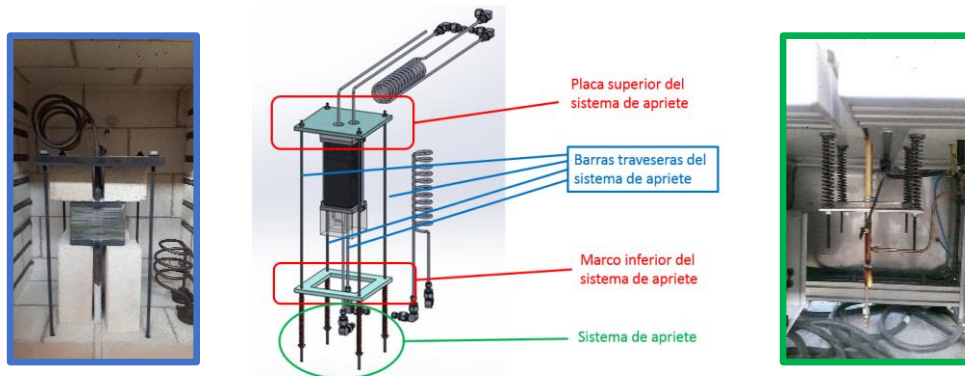


Fig. 127 Detalle del sistema de apriete del apilamiento mediante las barras traveseras

Tras diversos ensayos a temperatura y carga se ha detectado que tanto la placa como las barras se han deformado. Otro problema que se ha detectado es el apriete de los muelles, se va reduciendo con la temperatura y el tiempo lo que supone una rectificación constante de la carga aplicada. Por otra parte, el sistema de aprieta no es nada cómodo ni accesible en el equipo ya que se encuentra en la zona inferior y a temperaturas elevadas. Seguidamente, y para optimizar el sistema, se ha desarrollado un sistema alternativo basado en un pistón neumático de acción automática (figura 128a y b). La carga se realiza mediante un regulador de presión

²⁷ SoA: *estate of art*

de aire comprimido y el accionamiento se realiza de forma externa o a través del propio PLC. El pistón neumático está conectado a una barra de Inconel 625 de diámetro 45 mm posicionada en la zona central del *endplate* superior.



Fig. 128 Sistema de aplicación de carga neumática: a) Ubicación en el equipo, b) detalle del pistón neumático

El sistema de apriete mediante pistón neumático asegura la carga aplicada al sistema en el tiempo bajo condiciones de temperatura elevada y mejora las condiciones de trabajo a la vez que facilita el montaje del sistema.

6.4.2 ESTUDIOS SOBRE LA ZONA DE ALIMENTACIÓN DE GASES

El panel de gases se encuentra ubicado en la zona trasera del equipo, opuesta al horno. Está compuesto por diversos elementos (caudalímetros, válvulas, etc) que reciben señales del PLC del prototipo y regulan los caudales de entrada al sistema. La imagen 129 muestra la ubicación de las diferentes líneas de gases (N_2 , H_2 , aire, H_2O y la posible de CO_2). La salida de gases del CEM hacia el *stack* se realiza a través de una manguera calefactada que evita la condensación del vapor de agua. En esta zona también se encuentra ubicado el depósito de agua destilada de gran volumen que alimenta al CEM para vaporizarla. El hecho que pueda contener más de 10 litros de agua permite que la autonomía del equipo sea mayor sin tener que preocuparse por rellenarlo de forma continuada.

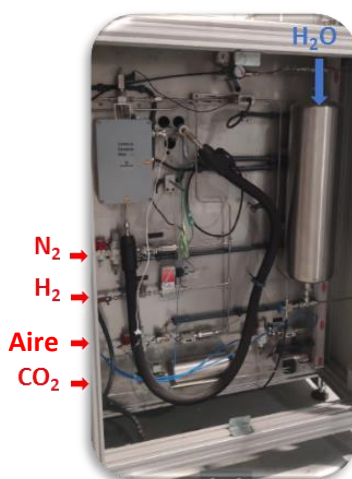
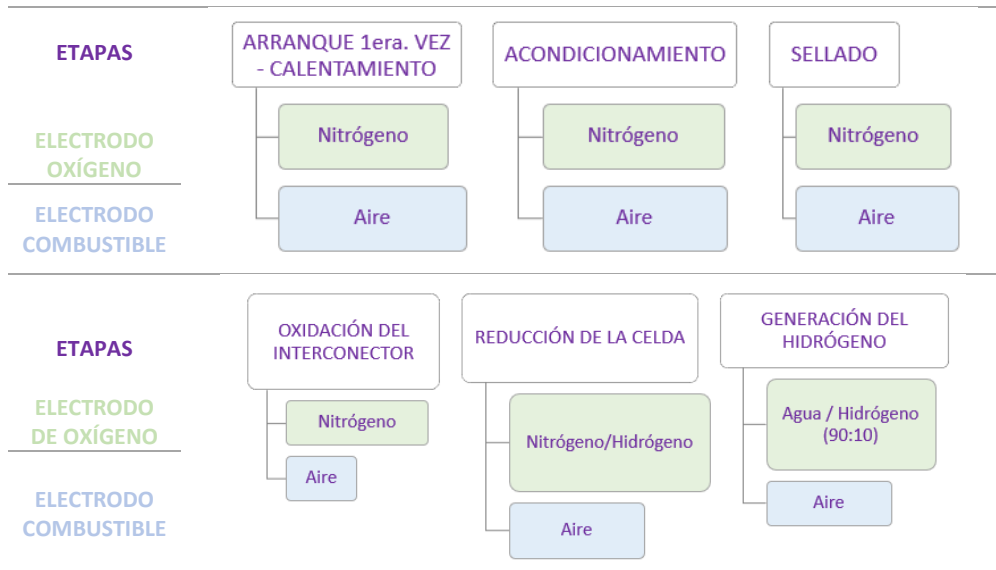


Fig. 129 Zona de panel de gases en la fase de proceso de montaje y el panel de gases finalizado

La tabla 35 muestra los gases requeridos en cada una de las diferentes etapas hasta llegar a la generación del hidrógeno por electrólisis. Los caudales dependerán de las dimensiones del *stack* a medir.

Tabla 35 Etapas y atmósferas en las diferentes fases hasta la generación de hidrógeno



Uno de los estudios más importantes realizados durante los trabajos de generación del prototipo dentro de esta tesis, fue la definición y validación de los diferentes protocolos de actuación para cada uno de los modos de arranque del sistema. Estos, se recogen en el anexo 2 de esta tesis y están descritos de forma detallada para un *stack* comercial de 750W y 30 celdas como el utilizado en la validación del equipo construido.

6.4.2.1 ESTUDIOS Y OPTIMIZACIÓN EN LA LÍNEA DE ALIMENTACIÓN DE AIRE

El equipo se alimenta con la línea de aire comprimido industrial. Este aire ya llega a la línea de alimentación del equipo filtrado y seco. La línea, previa a la entrada al *stack*, consta de una válvula de corte de seguridad, un filtro de partículas una válvula proporcional, un caudalímetro digital y una válvula antirretorno de seguridad (figura 130). El caudal solicitado a través del PLC del equipo se regula mediante una válvula proporcional (control PID²⁸ del PLC) y un caudalímetro, en lugar del habitual *massflow*²⁹. Se obtiene lectura de m³/h, datos que se normalizan mediante el

²⁸ PID: Control proporcional integral derivativo. Mecanismo de control que a través de un lazo de retroalimentación permite regular el flujo, temperatura, presión o velocidad. Calcula la diferencia entre la variable real y la objetivo.

²⁹ *Massflow*: sistema de medida de lectura másica de un caudal o flujo de gas independientemente de los cambios de temperatura o presión.

caudalímetro a NI/min considerando como un gas ideal, hecho que se puede extrapolar ya que las condiciones de trabajo están próximas a las normales (1 atm) controlando el volumen regulado por la válvula proporcional regida por el PID del PLC.

Todas las conexiones se han realizado con tubos, conexiones y racores de acero inoxidable. Al igual que el reto de las líneas de gases, previo a la entrada al sistema constan de una válvula antirretorno de seguridad.

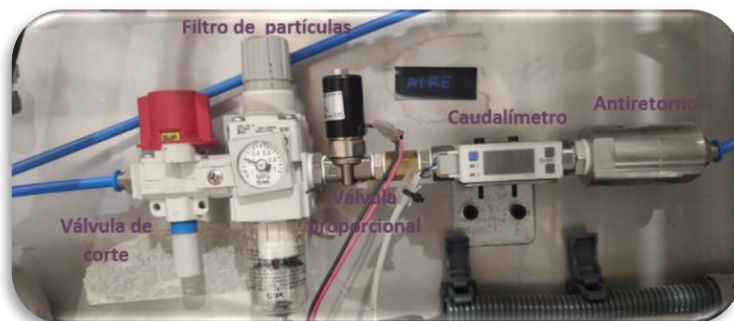


Fig. 130 Componentes de la línea del aire

Regular el caudal mediante válvula proporcional y caudalímetro digital (diez veces más económico) hace que se reduzca notablemente el coste final del equipo sin penalizar el funcionamiento del sistema.

6.4.2.2 ESTUDIO Y OPTIMIZACIÓN DE LA LÍNEA DE REGULACIÓN DEL NITRÓGENO

La línea de alimentación de nitrógeno, como gas inerte, es indispensable en la mayoría de las etapas del sistema: calentamiento y enfriamiento, así como para el funcionamiento del CEM para la alimentación del vapor de agua. Tal y como se muestra en la figura 131, los componentes que se han instalado en la línea de nitrógeno son los mismos que en la línea de aire comprimido (válvula de corte, filtro de partículas, válvula proporcional, caudalímetro y válvula antirretorno). En la línea de nitrógeno la alimentación inicialmente era mediante botella comercial presurizada de calidad 5.0 (99.9995 %). Los avances en el diseño del equipo han permitido trabajar con nitrógeno industrial 5.0 donde se ha incorporado un regulador de presión previo al equipo para reducir la presión de 2 a 1 bar a la entrada del sistema.

El ahorro que supone volver a sustituir el *massflow* por una válvula proporcional y un caudalímetro comercial es muy notable y la funcionalidad vuelve a no verse penalizada.

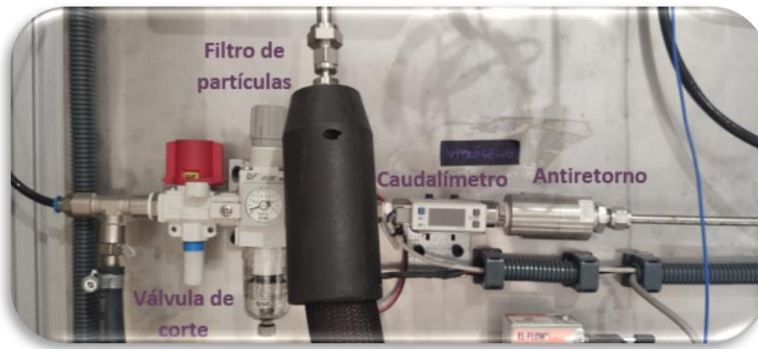


Fig. 131 Detalle de los componentes de la línea de nitrógeno

6.4.2.3 ESTUDIO DE LA LÍNEA DE ALIMENTACIÓN DE VAPOR DE AGUA Y EL DEPÓSITO DE ALMACENAMIENTO

La línea de alimentación de agua o combustible en los sistemas SOEC es la que alimenta al *stack* con el vapor de agua. El cambio de diseño del equipo ha permitido disponer de un depósito de dimensiones considerables que permite incrementar la durabilidad del ensayo. El depósito de acero inoxidable está presurizado y contiene agua destilada. En la parte exterior del prototipo existe un testigo de nivel del depósito fácilmente visible que nos indican el agua restante. Este depósito alimenta el CEM que la vaporiza y entra al *stack* en forma de vapor a través de una manguera calefactada que evita condensaciones en el circuito que son letales para el *stack*. En esta línea y debido a la necesidad de conocer el caudal de forma precisa en la entrada de la mezcla de vapor de agua y nitrógeno, se ha optado por montar un *massflow* o medidor/controlador de caudal másico de gas por efecto térmico *Bronkhorst HI-TEC* con campo de medida entre 0.2 – 1 l/min y precisión $\pm 0.5\%$ lectura. La imagen 132 muestra la disposición de cada uno de los componentes en el equipo.

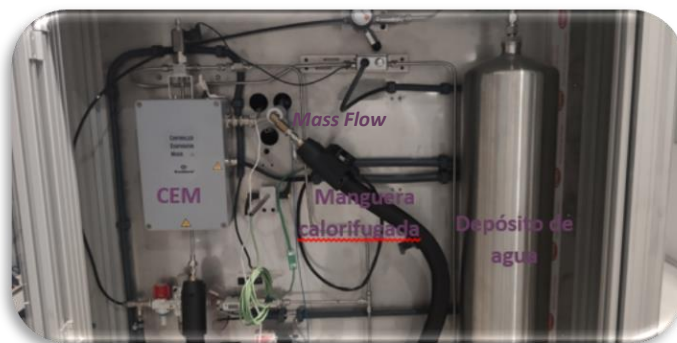


Fig. 132 Detalles de los componentes de la línea de agua: a) montaje final, b) esquema de componentes

En esta línea se ha decidido invertir en el coste de un *massflow*, un CEM y una manguera calefactada ya que es crítica para el buen funcionamiento del sistema. El vapor de agua es el combustible de las SOEC y la mínima condensación en el circuito provoca un error fatal en el sistema. La decisión del uso de un CEM en lugar de un evaporador comercial, aunque incrementa notablemente el coste del sistema, compensa la seguridad de la mezcla, así como el volumen de vapor de agua generado que entra al sistema. La manguera calefactada asegura la entrada del combustible en forma de vapor de agua generado en el CEM al sistema. El *massflow* nos asegura el caudal de vapor de agua y nitrógeno que alimentan al sistema, parámetro imprescindible para poder evaluar de forma precisa el rendimiento del sistema en ensayos futuros.

6.4.2.4 ESTUDIO SOBRE LA LÍNEA DE REGULACIÓN DEL HIDRÓGENO

La línea de alimentación del hidrógeno es la más delicada por su alta inflamabilidad. La alimentación, inicialmente, se ha realizado desde una botella comercial presurizada, pero durante el estudio se adaptó a la red de hidrógeno puro industrial. Previa a la entrada del equipo existe un regulador de presión para adaptar los 2 bar de la línea industrial a 1 bar, aunque el propio equipo tiene reguladores de presión. El hidrógeno se utiliza en diversas etapas del proceso. Esta línea consta de una válvula de corte manual seguida de una válvula antirretorno por seguridad y un *massflow* que regula el caudal de entrada tal como muestra la figura 133.

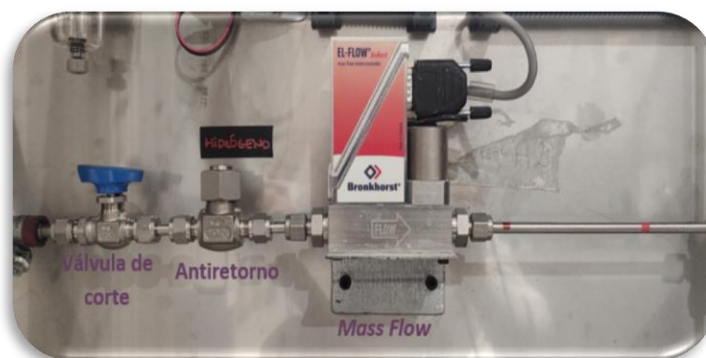


Fig. 133 Detalle de los componentes de la línea de hidrógeno

En la línea de hidrógeno, por temas de seguridad, se ha decidido asumir el coste de otro *massflow* Bronkhorst HI-TEC con campo de medida entre 0.2 – 1 l/min y precisión $\pm 0.5\%$ lectura. El hecho de alimentar el sistema con gases industriales también optimiza los costes del funcionamiento del equipo y facilita el control de consumos al igual que pasa con la línea de nitrógeno.

6.5 ESTUDIO SOBRE EL SISTEMA DE CONTROL Y PLAN DE ACTUACIÓN EN CASO DE EMERGENCIAS

En la zona delantera del prototipo se encuentra la zona de control donde está el PLC controlador Omrom de la serie Nj con interface HMI de la serie NA programado mediante software Sysmac Studio V1.49 en colaboración con AMES CMA así como los componentes eléctricos y la fuente de alimentación. La figura 134 muestra un detalle de cada uno de estos componentes.



Fig. 134 Parte frontal del prototipo electrolizador donde se aprecia con detalle el PLC y el panel de control del equipo. En la parte inferior del frontal se encuentra toda la zona eléctrica y fuente de alimentación

El equipo permite el funcionamiento de forma totalmente automatizada siguiendo los diferentes protocolos definidos durante esta tesis. A través de la pantalla de control se pueden acceder a diferentes modos de trabajo definidos como son:

- Modo arranque primera vez (donde se requiere la fase de sellado y reducción)
- Modo arranque normal (*stack* ya sellado y reducido)
- Modo espera o *standby*
- Modo enfriamiento / calentamiento
- Modo durabilidad para valorar degradación del sistema
- Modo alto rendimiento con un ahorro de combustible.

La figura 135 muestra detalle de la pantalla y uno de los protocolos programados de funcionamiento automático.

a)



b)



Fig. 135 Detalles de PLC: a) menú de inicio, b) ejemplo de protocolo programado

En todo momento se pueden visualizar valores de temperaturas medidas en tiempo real a través de termopares ubicados en la zona próxima a la ubicación del *stack* o la del propio horno, del CEM, caudales de gases, voltaje y corriente tal y como muestra con detalle la figura 136.

Por otra parte, el prototipo también ofrece la posibilidad de funcionar en modo manual, pudiendo ajustar en todo momento: caudales, temperaturas, tipo gases, velocidades, etc). La adquisición de datos se lleva a cabo mediante tarjetas analógicas con control PID³⁰ programado en el PLC para los ajustes de temperatura, caudal aire y nitrógeno.

En ambos modos de trabajo se visualizan las gráficas de temperatura (*stack*, CEM, horno), caudales de gases (agua, nitrógeno, aire, hidrógeno) y corriente y voltaje en la propia pantalla del PLC. Todos estos datos se registran y guardan en una memoria externa. El equipo, mediante wifi, es accesible y controlable mediante VNC *viewer* desde cualquier ubicación dentro o fuera de las instalaciones de AMES.

³⁰ Control PID: proporciona una variación continua de la salida dentro de un mecanismo de retroalimentación de bucle de control para controlar con precisión el proceso, eliminando la oscilación y aumentando la eficiencia



- 1 **Manual o Automático**
- 2 Caudales de gases
- 3 Temperaturas
- 4 Variables eléctricas
- 5 Protocolos de emergencia
- 6 Modos de funcionamiento y condiciones de operación
- 7 Acceso a gráficas, cambio de condiciones, etc.

Fig. 136 Pantalla de control (PLC) del equipo con descripción de cada una de las funciones

Definir los diferentes modos de trabajo y protocolos de actuación en diferentes situaciones de emergencia en colaboración con IREC son un aparte importante del desarrollo del equipo tanto por temas de seguridad como de confort en los ensayos y el funcionamiento. Se han definido y programado en el equipo protocolos de emergencia que se activan de forma automática según las diferentes posibles actuaciones también definidas en el anexo 2. Estos protocolos de emergencia están basados en la experiencia previa de las pruebas realizadas en los bancos de ensayos de IREC y son los siguientes:

- Sobrecalentamiento del *stack* por hipotética fuga de hidrógeno o rotura de la celda ($> 30^{\circ}\text{C}$)
- Incremento significativo de la potencia del *stack* ($> 1.4 \text{ V/celda}$ o $> 42 \text{ V/stack}$ 30 celdas)
- Pérdida significativa del OCV del *stack* ($< 0.9 \text{ V/celda}$ en 100% H_2 o $< 27 \text{ V/stack}$ de 30 celdas)
- Pérdida significativa del caudal de N_2 , H_2 , H_2O , CO_2 y/o aire del *stack* (caudal < 0.7 del valor de consigna en máxima durabilidad o caudal < 0.9 de consigna en modo ahorro de combustible)

El control en remoto y la captación de datos de cada uno de los parámetros permiten una gran flexibilidad de los ensayos.

6.6 VALIDACIÓN DEL PROTOTIPO

La validación se ha realizado con un *stack* comercial de SOFCMAN-A-302 que se muestra en la figura 137 formado por 30 celdas (100mm*100mm*700mm de 5.5 kg) de ánodo soportado (NiO-YSZ/YSZ/CGO/LSCF-CGO) al que se le han adaptado las entradas/salidas de gases al equipo construido para poder validarlo. La potencia de operación, según especificaciones del proveedor, son a 750°C de 700W a 0,7 - 0,75V.

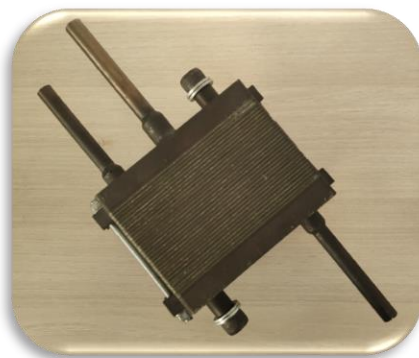


Fig. 137 Stack comercial de SOFCMAN utilizado en la validación del prototipo construido

La primera etapa tras el montaje del *stack* y la conexión de entradas/salidas de gases es el arranque del equipo para alcanzar la temperatura de trabajo. Para la validación se ha realizado el calentamiento a 748°C con rampa de calentamiento 1°C/min para evitar problemas de choque térmico en el calentamiento. El calentamiento se ha llevado a cabo según recomendaciones del proveedor con nitrógeno y aire en cada una de las caras. Una vez alcanzada la temperatura de trabajo se procede a la reducción del óxido de níquel (NiO) del electrodo de combustible a Níquel metálico. Para llevar a cabo esta reducción y según los protocolos establecidos en el prototipo se ha ido incrementando de forma progresiva el contenido en hidrógeno a la vez que se iba reduciendo el de nitrógeno. La zona del electrodo de aire se ha mantenido con la entrada de aire. La figura 138 muestra la evolución del voltaje en el tiempo durante la reducción de la celda. La tensión final de circuito abierto total (OCV) es de 34.5 V que corresponde a 1.15 V/celda que indica una óptima reducción del sistema.

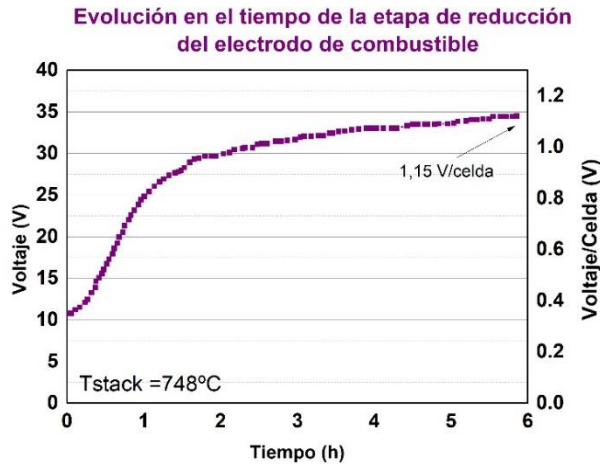


Fig. 138 Gráfica de evolución en el tiempo del proceso de reducción del electrodo de combustible de las celdas del stack monitorizando la evolución del voltaje y la temperatura

Tras la reducción del electrodo de combustible de las celdas se puede realizar la curva de polarización en modo electrólisis. La figura 139 muestra la curva de polarización obtenida para una corriente de 18A a 750°C con 43V medido a nivel del stack. La generación de hidrógeno teórica la hemos calculado en función de la corriente alcanzada en el sistema y con el número de celdas conocido del stack y basándonos en el dato conocido de generación de los sistemas SOEC de 7ml/min, esto supone una generación 3.78 l/min de hidrógeno (774 W del sistema) donde la temperatura del horno se encuentra a 780°C para alcanzar los 750°C en el stack. Las atmósferas del ensayo han sido de 4.7 l/min de agua / 4.7 l/min de hidrógeno / 2 l/min de nitrógeno en el electrodo de combustible y 10 l/min de aire sintético en el electrodo de combustible (41/41/18 H₂O/H₂/N₂).

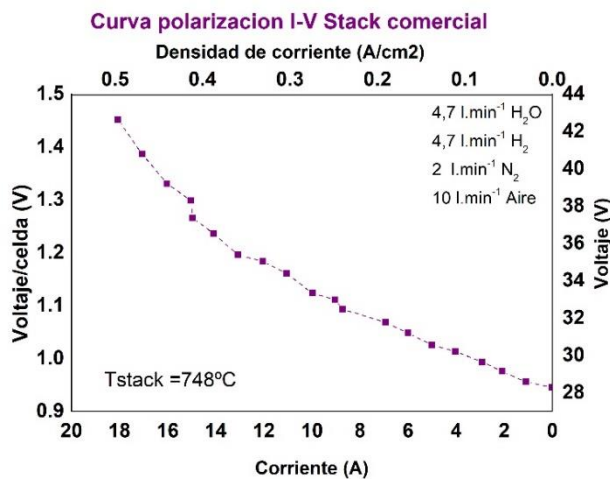


Fig. 139 Curva de polarización del stack comercial en el prototipo construido en modo electrólisis

La potencia alcanzada de 774 W a 750°C en modo SOEC tras la reducción del *stack* comercial en el equipo construido confirma la eficiencia del sistema diseñado al alcanzar los parámetros descritos por el proveedor del *stack*.

6.7 CONCLUSIONES PARCIALES

En esta tesis se ha **diseñado** y **construido** un **equipo electrolizador** de alta temperatura. Tanto en la fase de diseño como durante la construcción se han **optimizado** las diferentes líneas con el objetivo de minimizar los **costes dándole un carácter industrial y de transferencia de la tecnología desarrollado**. La construcción y programación del software se ha llevado a cabo en colaboración con AMES CMA.

Se han definido y establecido, en colaboración con IREC, protocolos de montaje, estabilización y acondicionamiento del *stack*, así como todos los protocolos de emergencia.

Se ha **validado** la óptima funcionalidad del electrolizador construido con un *stack* comercial mediante la curva de polarización a 750°C, previa reducción del sistema, obteniendo valores de potencia de 774W cumpliendo con las especificaciones indicadas por el proveedor del *stack*. Los resultados confirman un diseño de gran eficiencia para la realización de ensayos SOEC en modo máxima durabilidad o ahorro de combustible con alto rendimiento, así como en cada una de las etapas previas de acondicionamiento del *stack*.

El electrolizador es el **primer equipo a nivel nacional que ha estado conectado a una planta industrial** como es el EDAR de Riu Sec (Sabadell) funcionando de forma continuada. Los resultados de durabilidad se muestran en el anexo 1 dentro del proyecto CoSIN.

7. VALIDACIÓN ELECTROQUÍMICA DEL INTERCONECTOR DESARROLLADO

7.1 Introducción	181
7.2 Estudio y optimización del ensayo de medida de ASR del interconector	181
7.2.1 Medida de ASR del interconector oxidado	184
7.2.2 Medida ASR del interconector sinterizado	186
7.3 Medidas de ASR bajo corriente continua	188
7.4 Estudio, desarrollo y optimización de los componentes de la unidad de repetición (SRU) y el protocolo de apilamiento establecido.....	190
7.4.1 Validación del interconector en una SRU ensamblada internamente y trabajando en modo SOFC	195
7.4.1.1 Análisis microestructural <i>post-mortem</i> – modo SOFC.....	199
7.4.2 Validación del interconector en una sru ensamblada internamente y trabajando en modo SOEC	201
7.4.2.1 Análisis microestructural <i>post-mortem</i> - SOEC.....	203
7.5 Conclusiones parciales	206

7.1 INTRODUCCIÓN

La validación de la funcionalidad del interconector desarrollado, incluyendo su diseño, fabricación y recubrimientos barrera desarrollados en esta tesis se valida con una celda comercial a partir de la medida de la curva de polarización en una unidad de repetición testeada tanto en modo SOFC (en banco de ensayos de IREC) como SOEC en el prototipo también desarrollado en esta tesis.

Tanto el material y diseño del interconector se valida a partir de la medida de ASR. En este estudio se han utilizado dos métodos y condiciones de medida de ASR para el Fe22Cr y el Fe22Cr recubierto tal y como se han descrito en el capítulo 3 del método experimental.

- Medidas de ASR del interconector
- Medidas de ASR sobre probeta circular plana con corriente continua

El recubrimiento barrera debe limitar el crecimiento de esta capa de óxido de cromo de baja conductividad (0.001 – 0.05 S/cm [240]) reduciendo la resistencia específica del área (ASR) del material del interconector incluso después de un funcionamiento prolongado [188,224]. La eficiencia del recubrimiento barrera reteniendo las especies de cromo volátiles generadas se ha analizado en estudios *post mortem* del interconector a partir de las unidades de repetición ensayadas en SOFC y SOEC.

7.2 ESTUDIO Y OPTIMIZACIÓN DEL ENSAYO DE MEDIDA DE ASR DEL INTERCONECTOR

Las ASR se han medido sobre el interconector de 78*78*1.9 mm con atmósfera oxidante/reductora en la superficie en contacto con el electrodo a 770 – 800°C en la estación de medida de IREC. Los componentes de la estación son: un horno, una fuente de alimentación, un multímetro y conexiones de entradas/salidas de gases que requiere el ensayo.

La primera etapa de estos ensayos es conocer los componentes necesarios para llevar a cabo la medida de ASR. Es imprescindible para tener unos valores coherentes y lo más reales posibles de ASR por lo que tanto los *endplates* como los electrodos o colectores de corriente deben estar completamente libre de óxidos para asegurar un óptimo contacto eléctrico. Además, en el caso de los *endplates* debemos asegurar un buen grado de planicidad en toda la superficie de contacto con el interconector. Para minimizar las interferencias eléctricas debidas a los propios *endplates* se ha decidido optar por colocar mallas de platino de 99.95% de pureza debido a su temperatura de fusión (1769 °C) y conductividad eléctrica $9.5 \cdot 10^6$ S/m) con apertura de malla de 0.9*1.4 mm y 0.08 mm de espesor en contacto con hilos de platino de

0.25 mm. Realizar ensayos en atmósfera dual conlleva el uso de sistemas de sellado. En este ensayo se ha optado por la celulosa como sello compresivo. Se han utilizado láminas comerciales de 170*170 mm a partir de las cuales se han obtenido los sellos con la geometría decidida a partir de una preforma del sello imprimida por 3D en PTEG³¹. Por lo que los componentes requeridos en este ensayo de ASR sobre el interconector han sido:

- Láminas comerciales de celulosa de donde se obtienen los dos sellos necesarios para el montaje de medida. La función es evitar fugas de gases.
- Un interconector (evaluar la ASR del material seleccionado)
- Dos mallas de platino (colector de corriente entre el interconector y la fuente de alimentación)
- Hilo de platino para la conexión eléctrica de la corriente y el voltaje desde la fuente eléctrica hasta la malla de platino en contacto con el interconector.
- Material cerámico o camisa cerámica que evita el contacto del hilo de platino con cualquier otro metal

Una vez montado el sistema debemos asegurarnos que no existe ningún contacto metálico que pueda cortocircuitarlo. La figura 140 muestra un detalle de cada una de las etapas y los diferentes componentes necesarios definidos en este estudio para el montaje de la medida de ASR sobre el interconector.

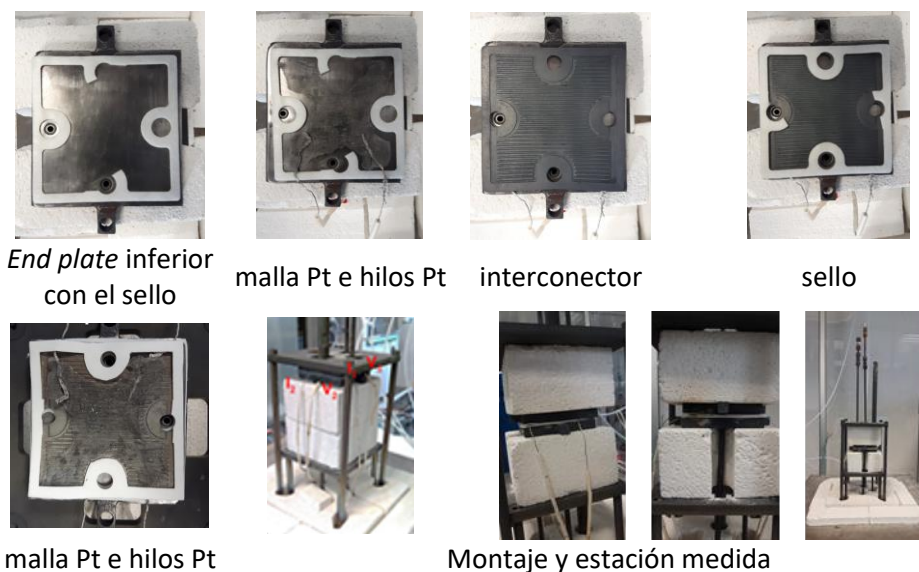


Fig. 140 Etapas y componentes para medida de ASR sobre el interconector

³¹ Tereftalato de polietilen glicol

Una vez montado el sistema con todos los componentes se han optimizado los diferentes pasos a seguir en el ensayo. Estos se describen a continuación:

- Asegurar que no existe ningún contacto metal-metal que pueda generar un cortocircuito en el sistema (material aislante entre IC y *endplates*, los hilos Pt se ponen fundas cerámicas, etc.)
- El calentamiento se realiza a 1°C/min bajo atmósfera de nitrógeno con caudal de 3 l/min hasta alcanzar los 850°C de temperatura del *stack*
- Alcanzados los 850°C se realiza el sellado del sistema, es en este momento donde se debe aplicar la carga (150 Kg recomendados por el proveedor para este tipo de sellos compresivos) mediante las barras traveseras (37 Kg por cada barra) y se deja durante aproximadamente 2h para que se estabilice el sistema
- Superada la estabilización, se baja la temperatura a la requerida para el ensayo y se modifica la atmósfera cara / cara del interconector para simular las condiciones de trabajo del sistema real con atmósfera oxidante con 3 l/min aire sintético sobre una cara y ligeramente reductoras en lado de la cara opuesta (90/10) de 2.7 l/min N₂/0.3 l/min H₂

Una vez que tenemos el sistema sellado, estabilizado y a temperatura deseada se procede a la medida de ASR. En este ensayo no se ha aplicado corriente continua al sistema. Se ha optado por mantener el flujo de gases y la temperatura durante el transcurso del ensayo y de forma periódica se ha ido aplicando la corriente al sistema. Se ha aplicado una corriente de entre 1 – 5 A de forma progresiva mediante una fuente de alimentación. El voltaje resultante de cada una de las corrientes aplicadas se ha medido mediante multímetro Keithley 2700.

Con los datos de corriente y voltaje se ha graficado la recta resultante y basándonos en la Ley de Ohm, la pendiente resultante nos indica la resistencia del material. Los valores obtenidos son los realizados en el ensayo en las mismas condiciones descritas previamente, la modificación de alguno de los parámetros de proceso o del propio interconector provocaría modificaciones en los valores obtenidos. Este ensayo se ha llevado a cabo sobre el interconector de Fe22Cr en dos condiciones diferenciadas:

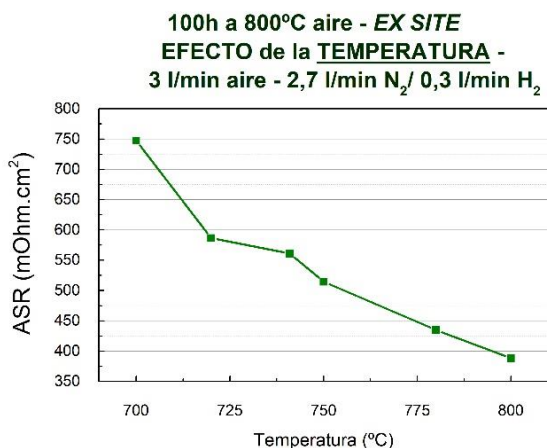
- Con una oxidación previa al test de ASR de 100h a 800°C en aire sintético donde se ha valorado el efecto de la variación de la atmósfera reductora y el efecto de la temperatura sobre un interconector oxidado previamente.
- Tras el sinterizado (valorando el efecto de la temperatura en el tiempo y el efecto de la variación de atmósfera reductora)

7.2.1 MEDIDA DE ASR DEL INTERCONECTOR OXIDADO

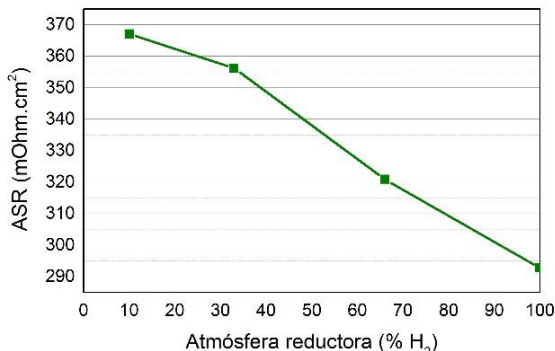
Un efecto que se ha estudiado es la oxidación previa a la realización de las medidas de ASR realizada de forma externa al banco de ensayos en un horno a 800°C en aire estático durante 100h. La figura 138a muestra el efecto de la temperatura de ensayo en el rango 700 - 800°C bajo atmósfera oxidante de 3 l/min de aire y atmósfera reductora de 2.7 l/min N₂ / 0.3 l/min H₂ (90% N₂/10% H₂). Cuando se realiza una oxidación previa al Fe22Cr a temperatura su resistividad específica de superficie de partida es muy elevada debida a la oxidación que ha sufrido el material. El hecho de trabajar a temperaturas más elevadas hace que el valor de ASR disminuya de forma muy evidente pasando de 750 mΩ.cm² con las medidas a 700°C a valores de 370 mΩ.cm² incrementando la temperatura en 100°C de trabajo alcanzando los 800°C. Estos resultados confirman que el trabajo a temperaturas mayores disminuye el ASR del material. Que los valores de ASR menores conllevan mayores potencias resultantes que como consecuencia conllevan a menos unidades a apilar (de iguales dimensiones) para un mismo objetivo de potencia marcado.

Por otra parte, si el sistema trabaja a temperaturas elevadas de 800°C con un elevado contenido en hidrógeno en la cara de la atmósfera reductora, el ASR también se ve notablemente reducido (figura 141b).

a)



100h a 800°C aire - EX SITE
EFFECTO del % ATMÓSFERA REDUCTORA
(atm. oxidante 3 l/min aire) - 800°C



b)

Fig. 141 Gráficas de ASR del IC oxidado previamente (durante 100h a 800°C en aire estático: a) efecto de la temperatura, b) efecto de la variación del % H₂

Tras finalizar en test de medida de ASR se desmonta el sistema para entender los valores de ASR tan elevados en el ensayo de ASR con oxidación previa y externa al sistema versus la oxidación en el propio sistema. La figura 142a muestra la cara en contacto con la atmósfera de aire y en contacto con el combustible donde queda evidente la oxidación que se ha dado en el lado del electrodo de combustible posiblemente debido a un sellado no del todo óptimo que ha provocado una fuga de gases con la consecuente combustión en la cara de la atmósfera de hidrógeno. En la imagen 142b queda evidente la distribución de flujo de gases relativa al diseño del interconector.



Fig. 142 Imagen interconector oxidado previamente durante 100h a 800°C y tras más de 250h a 800°C: a) contacto con aire, b) contacto con combustible

Este ensayo ha servido para demostrar la dificultad que comporta asegurar las fugas de gases con el uso de sellos compresivos de celulosa por lo que a partir de ahora se descartan y se utilizarán sellos compresivos vítreos.

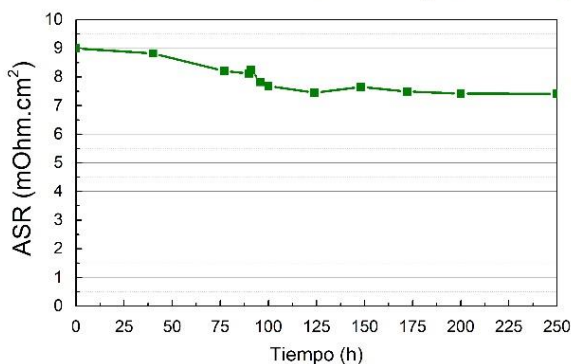
7.2.2 MEDIDA ASR DEL INTERCONETOR SINTERIZADO

En este caso, para medir el ASR, se ha estudiado el efecto de la degradación térmica en el tiempo a 750°C y 800°C. Los resultados obtenidos muestran claramente el efecto de la temperatura en la ASR del material. Al incrementar la temperatura de 750°C a 800°C hace que la ASR decrezca en un 60% pasando de valores de 7.4 mΩ.cm² a valores de 3 mΩ.cm². Es importante resaltar que ambos valores son muy bajos siempre considerando las características del test que se ha realizado y con la peculiaridad de la muestra.

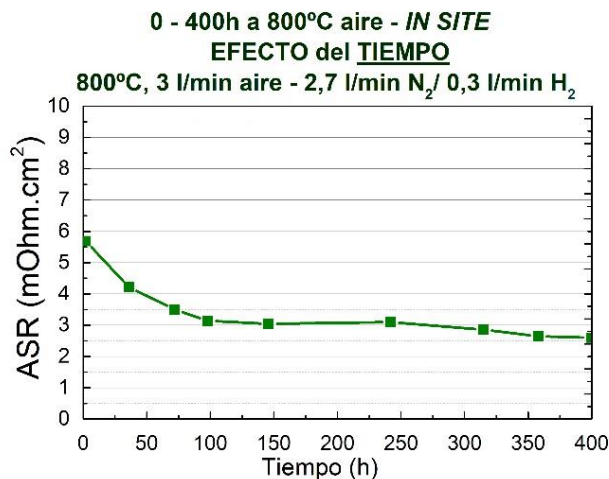
La figura 143 muestra una tabla resumen y la evolución en el tiempo de forma gráfica de los valores de ASR a 750 (figura 143a) y 800°C (figura 143b) al inicio y tras 250h de las muestras, así como el gráfico de los resultados obtenidos de ASR. Se aprecia que la degradación del Fe22Cr parece mayor con el incremento de la temperatura, pero en ambos casos se aprecia un descenso de la ASR, hasta las 150h que se estabiliza. Esta estabilización que puede ser debida a la difusión del manganeso que forma parte de la composición del Fe22Cr que se combina con el óxido de cromo formando una capa externa de óxido de cromo manganeso con mayor conductividad que la del óxido de cromo.

Temperatura medida ASR	ASR inicio (mΩ cm ²)	ASR a 250h (mΩ cm ²)
750°C	9.02	7.32
800°C	5.84	3.21

0 - 250h a 750°C aire - *IN SITE*
EFEECTO del TIEMPO
 750°C, 3 l/min aire - 2,7 l/min N₂/ 0,3 l/min H₂



a)



b)

Fig. 143 Gráficas de ASR en el tiempo: a) a 750°C tras 250h, b) a de 800°C tras 400h

También se ha estudiado el efecto de la variación del porcentaje de hidrógeno en la cara de la atmósfera reductora para una temperatura de 800°C.

La figura 144 muestra como el valor de la ASR va disminuyendo al incrementar el porcentaje de hidrógeno dado su carácter reductor frente a las capas oxidadas. Por lo tanto, la ligera reducción de ASR, de 7.3 mOhm.cm² a 6.85 mOhm.cm², se relaciona con la reducción que se puede estar dando de los óxidos generados.

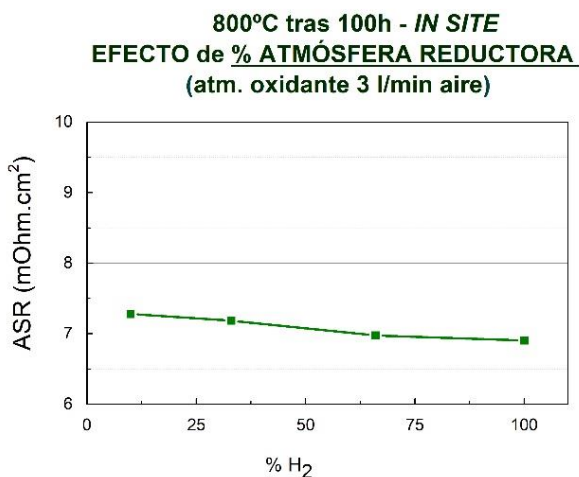


Fig. 144 Gráficos de los valores de ASR a 800°C tras 100h de test en condiciones normales al ir incrementando el contenido en hidrógeno de la atmósfera reductora

Tras finalizar las 400h del test de medida de ASR a 800°C se lleva a cabo la caracterización *post-mortem* del sistema para entender los valores de ASR obtenidos. La figura 145 muestra las caras en contacto con la atmósfera de aire y en contacto con la atmósfera reductora donde queda evidente la reducción por efecto

del hidrógeno que se ha dado sobre el interconector. También se aprecia la buena distribución del combustible por toda la superficie del interconector demostrando un correcto sellado del sistema.



Fig. 145 Imagen de las dos intercaras de un IC tras más de 400h a 800°C: a) Cara contacto con atmósfera de aire, b) Cara en contacto con la atmósfera reductora

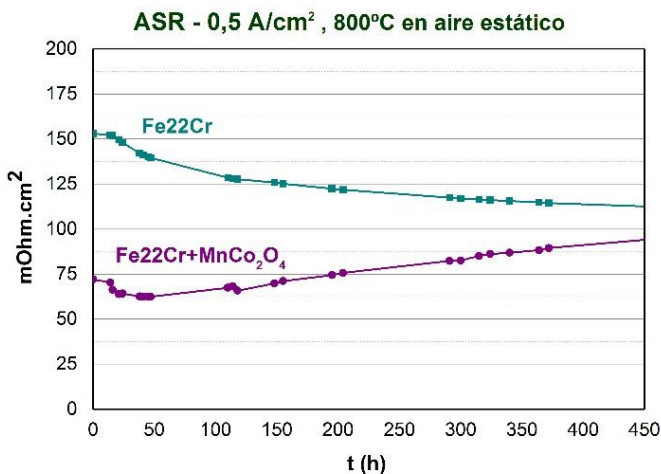
Con este ensayo se observa una distribución casi completa del flujo de gases por toda la superficie del interconector demostrando la buena funcionalidad como distribuidor de flujo de gases de IC desarrollado confirmando los estudios de simulación realizados previamente.

Las medidas de ASR para el Fe22Cr con un 0.5% de itria han sido demasiado elevadas para asegurar el óptimo funcionamiento del interconector debido a la propia itria que tiene una baja conductividad. Los valores de ASR a 800°C tras 100h para este material era de $> 80 \text{ m}\Omega\cdot\text{cm}^2$, muy superiores a los obtenidos para el Fe22Cr en las mismas condiciones de ensayo. Por lo que se descarta esta opción.

7.3 MEDIDAS DE ASR BAJO CORRIENTE CONTINUA

Los valores de ASR dependen del tipo de muestra, del espesor y sobre todo del tipo de test y las condiciones en las que se realiza. En este estudio se ha planteado un test en serie donde se han medido diferentes muestras a la vez en unas mismas condiciones de ensayo. Se han evaluado muestras cilíndricas planas de Fe22Cr y Fe22Cr recubierto con MnCo_2O_4 aplicado por *roll coating*. Todas las muestras tienen la misma superficie de $4 \pm 0.2 \text{ cm}^2$ y un espesor de 2.1 mm. Este ensayo se ha realizado en el horno del prototipo electrolizador. Los equipos imprescindibles para este ensayo son un horno que alcance los 800°C, hilo de Pt, hilo de Ni/Cr, fibra aislante para recubrir el hilo de Pt y Ni/Cr, máquina de soldadura de puntos por pulsos, multímetro Fluke y una fuente de alimentación.

La figura 147 muestra los resultados de ASR del ensayo múltiple obtenidos tras 450h. Tal y como era de esperar la muestra recubierta presenta un valor más bajo de ASR que la muestra de Fe22Cr sinterizada debido al efecto protector del recubrimiento que impide la entrada de los iones oxígeno evitando el crecimiento de la capa de óxido de cromo que es menos conductora por lo que incrementaría el valor de ASR que es el efecto detectado en la muestra sin recubrir.



MUESTRA	ASR inicio (mΩ cm ²)	ASR después 450 h (mΩ cm ²)
Fe22Cr	150	115
Fe22Cr - recubierta	73	89

Fig. 146 Gráficos de ASR en el tiempo a 800°C en aire estático bajo corriente continua para el Fe22Cr y Fe22Cr recubierto

El valor de **ASR es notablemente menor al recubrir el Fe22Cr con MnCo₂O₄** tras 450h de ensayo a 800°C en atmósfera de aire estático. El recubrimiento de MnCo₂O₄ lo protege frente a la oxidación del cromo en Cr₂O₃ de menor conductividad eléctrica.

7.4 ESTUDIO, DESARROLLO Y OPTIMIZACIÓN DE LOS COMPONENTES DE LA UNIDAD DE REPETICIÓN (SRU) Y EL PROTOCOLO DE APILAMIENTO ESTABLECIDO

La SRU es la base de los futuros *stacks* por lo que definir cada uno de los componentes necesarios y desarrollar un proceso de ensamblaje óptimo es otro de los retos de esta tesis. La validación electroquímica del interconector se realiza tanto en modo SOFC (generación de potencia) como SOEC (generación de hidrogeno) a partir del montaje establecido y optimizado en este estudio de la SRU. Las medidas en modo SOFC se han realizado en las instalaciones de IREC y el modo SOEC en el prototipo desarrollado y validado en esta tesis. Las medidas se han realizado a partir de una SRU optimizada tal y como muestra el esquema de la imagen 147.

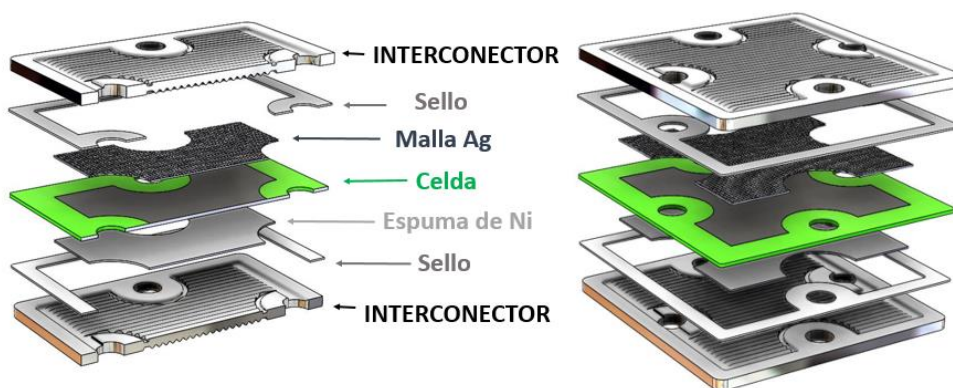


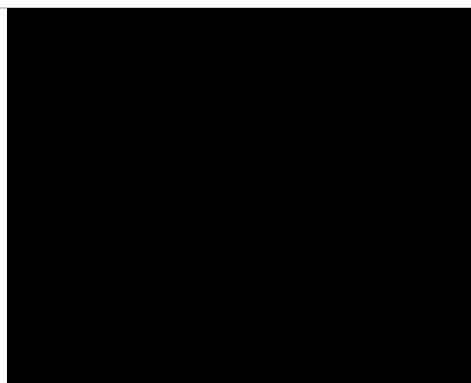
Fig. 147 Esquema de los diferentes componentes que conforman la SRU

Para las medidas de la curva de polarización a partir de la SRU montada se ha utilizado un sello vítreo comercial en lugar de uno compresivo como el de celulosa. Tras varios intentos, se ha observado que el sello compresivo no aporta la estanqueidad necesaria al sistema y las fugas son inevitables. Para las SRUs este sello se ha comprado con la preforma y dimensiones definidas en este estudio al igual que las mallas de plata (colector de corriente) y la espuma de níquel (catalizador del sistema) según se definen en la imagen 148. El resumen de las características, unidades y proveedores de los diferentes componentes que finalmente conforman la SRU optimizada de este estudio se muestran en la tabla 36:

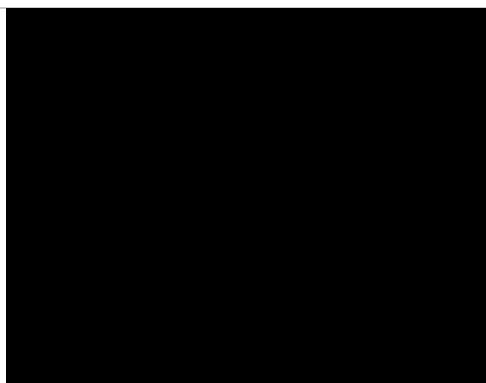
Tabla 36 Resumen de componentes imprescindibles para poder conformar una unidad de repetición o SRU con sus principales características y proveedor. Dimensiones y diseño seleccionado para poder medir el interconector en una SRU

COMPONENTES	Nº	COMPOSICIÓN	ESPESOR	PROVEEDOR
Interconector	2	Fe22Cr – MnCo ₂ O ₄	2.1 mm	Desarrollado en esta Tesis
Celda de ánodo soportado	1	NiO-YSZ/YSZ/CGO/LSCF-CGO	-----	
Tinta LSCF	1	LSCF en terpeneol	.	SOFCMAN
Tinta de Ni	1	Óxido de níquel en terpeneol	-	
Sello vítreo	5	SiO ₂ -CaO-Al ₂ O ₃	-----	
Malla Ag	3	Ag	-----	
Espuma Ni	1	Ni	-----	

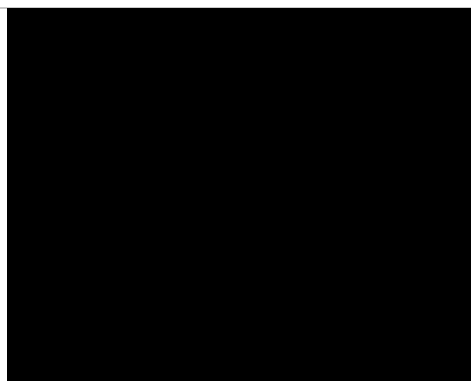
SELLO VÍTREO



ESPUMA DE Ni



MALLA DE Ag



CELDA

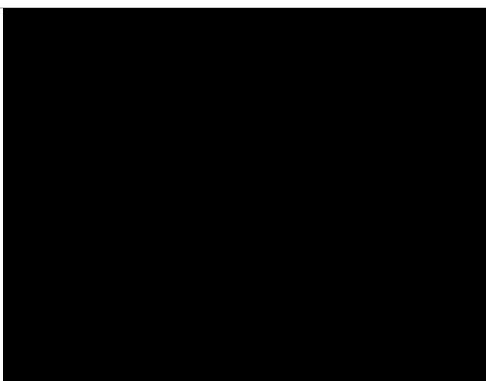


Fig. 148 Diseño y dimensiones de los diferentes componentes definidos para conformar la SRU

La figura 149 muestra una imagen de todos los componentes utilizados en este estudio, su orden y su posicionamiento para poder conformar una SRU medible. Se ha utilizado un sellado vítreo por compresión, una espuma de níquel al lado del electrodo de combustible y una malla de plata en el electrodo de oxígeno. Todos y cada uno de estos componentes aseguran la captación de corriente y la reacción en el sistema. Para asegurar una óptima captación de corriente también se pintan los electrodos de combustible y oxígeno con pasta de níquel y tinta de LSCF respectivamente.



Fig. 149 Imagen de todos los componentes descritos que conforman la SRU de este estudio con detalle de entradas/salidas de gases y peculiaridades de cada cara del componente

Con los componentes definidos, su diseño y dimensiones se procede al montaje de la SRU. Este ensamblaje es una de las etapas más delicadas. Es una etapa crítica para poder obtener una medida de la curva de polarización. Durante el proceso se ha optado por diferentes métodos de montaje en el propio banco de ensayos, en una zona próxima o incluso con el uso de pegamento entre los diferentes componentes para evitar el más mínimo desplazamiento entre ellos. La opción que ha resultado ser la más práctica y cómoda es el montaje de cada uno de los componentes es mediante el uso de un útil diseñado con este fin y fabricado mediante impresión 3D con PTEG que se muestra en la figura 150.



Fig. 150 Útil de posicionamiento para el montaje de SRU impreso por 3D

La figura 151 muestra con detalle el montaje de la SRU y cada una de las etapas y componentes. La SRU montada se coloca en el banco de ensayos sobre los *endplates*, se aplica una ligera carga para que no se mueva ningún componente mediante las barras roscadas del sistema de apriete y se inicia el calentamiento del sistema a 1°C/min.



Fig. 151 Recopilación de imágenes donde se muestra con detalle cada una de las etapas a seguir para poder montar una SRU para medir en SOFC o SOEC

La tabla 37 muestra las diferentes etapas de acondicionamiento estudiadas, desarrolladas y optimizadas durante este trabajo para obtener una SRU óptima y medible como base de los futuros *stacks*. Tanto el montaje de la SRU como el acondicionamiento, un óptimo sellado a temperatura y la buena reducción de la celda son pasos imprescindibles para poder obtener una buena medida.

Tabla 37 Resumen de las diferentes etapas y condiciones previa a medida curva polarización del sistema

ETAPA	CONDICIONES
Calentamiento	1°C/min hasta 850°C con N ₂
Acondicionamiento	1h a 850°C con N ₂
Sellado	Aplicación carga (pistón o a través muelles y en función de su K (Kg/mm))
Acondicionamiento	2h, 850°C en N ₂
Oxidación interconector	800°C, aire y N ₂
Reducción celda	N ₂ / H ₂ , aire
Establecimiento	H ₂ O / N ₂ , aire

Con la SRU montada y tras las fases de acondicionamiento aplicadas, se realizan las medidas de curva de polarización en ambos modos de funcionamiento.

El desarrollo y optimización de apilamiento basado en el montaje de la SRU en el equipo ha sido uno de los puntos críticos y de los avances más importantes del presente trabajo, definiendo una nueva arquitectura para tecnología SOC desarrollada durante las tesis. La manipulación, ubicación y orden de cada uno de los componentes puede conllevar a un error de medida o incluso la imposibilidad de operar el sistema. En esta tesis para el apilamiento de la SRU se ha definido un estricto protocolo de apilamiento y montaje en el equipo.

7.4.1 VALIDACIÓN DEL INTERCONECTOR EN UNA SRU ENSAMBLADA INTERNAMENTE Y TRABAJANDO EN MODO SOFC

La figura 152 muestra una imagen de la estación denominada SKYLAB de IREC. Los principales componentes de este sistema son el horno, la fuente de alimentación una carga que consume la electricidad generada, las conexiones de gases, sistema de *end plates* donde están conectados los electrodos de corriente, multímetro de medida.

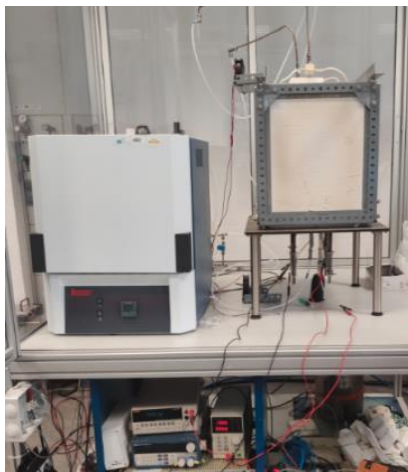
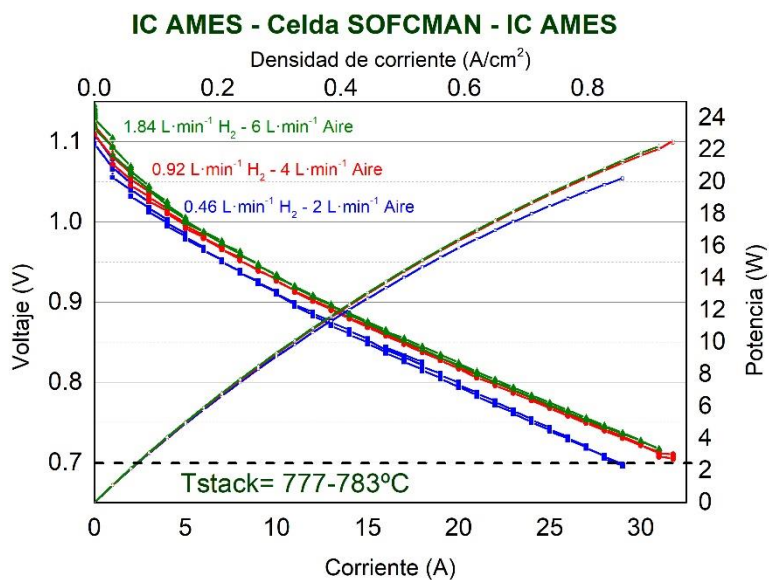


Fig. 152 Imagen de la estación de medida SOFC ubicada en IREC

Tras el sellado y reducción de la celda, se ha realizado la medida electroquímica de la curva I-V en modo SOFC a unas temperaturas del *stack* de 777-783°C y 814-817°C bajo diferentes atmósferas. Partiendo de un OCV de 1.1 V y aplicando corriente de forma progresiva a 0.1 A/s se ha medido la curva I-V en función de las condiciones de atmósfera.

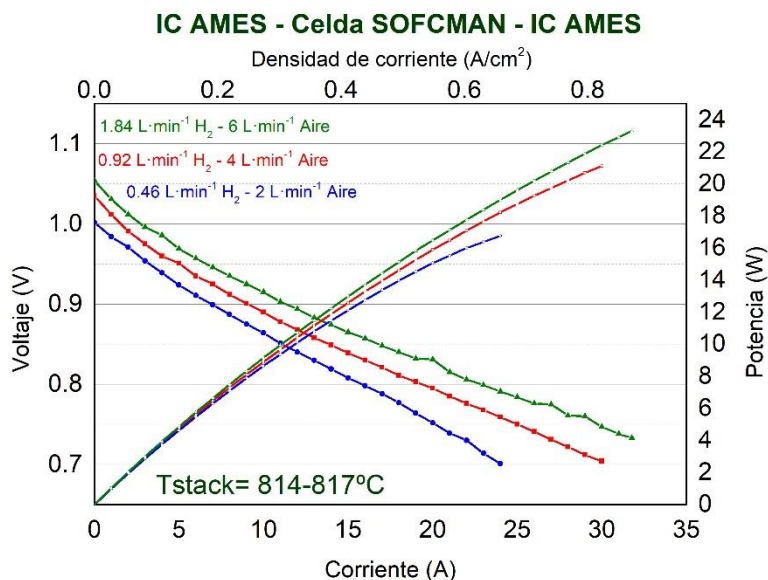
Para temperaturas de 777-783°C a voltajes de 0.7 V se logran con corrientes de más de 28 A para las tres condiciones de atmósfera utilizadas tal y como se muestra en la figura 153. Puesto que tenemos una superficie específica de la celda de 36 cm² suponen unas densidades de corriente de más de 0.8 A/cm² y unas potencias generadas de 22 W/celda.



L·min ⁻¹ H ₂	L·min ⁻¹ Aire	Corriente (A) a 0.7 V	Densidad de corriente (A/cm ²)	Potencia (W)
1.84	6	32	0.89	22
0.92	4	32	0.89	22
0.46	2	28	0.78	20

Fig. 153 Curvas de polarización I-V en cada una de las condiciones de atmósfera seleccionadas a 777-783°C

Al incrementar la temperatura a valores de 814-817°C, tal y como se muestra en la figura 154, se observa que a voltajes de 0.7V se alcanzan corrientes de entre 24 - 32A en función de la atmósfera aplicada que suponen unas densidades de corriente de más de 0.7-0.8 A/cm² y unas potencias generadas de entre 17-23 W.



L-min ⁻¹ H ₂	L-min ⁻¹ Aire	Corriente (A) a 0.7 V	Densidad de corriente (A/cm ²)	Potencia (W)
1.84	6	32	0.89	23
0.92	4	30	0.83	21
0.46	2	24	0.70	17

Fig. 154 Curvas de polarización I-V en cada una de las condiciones de atmósfera seleccionadas a 814-817°C

Tras la caracterización electroquímica se ha decidido medir la estabilidad a largo plazo del sistema en condiciones de funcionamiento SOFC a 777-783°C a una corriente de 13A que suponen 0.36 A/cm² bajo un caudal de hidrógeno de 0.46 L/min y 4 L/min de aire. La figura 154 muestra la gráfica de degradación de la SRU donde se ve claramente que al inicio las primeras variaciones observadas de degradación negativa en el voltaje son debidas al acondicionamiento microestructural del electrodo a las condiciones de operación impuestas al sistema. Tras 130h, se detecta una degradación del 0.6%, pasado este tiempo hubo un corte inesperado en la alimentación de gases por un problema en la instalación y el voltaje de la SRU cayó repentinamente. A partir de este punto se empezó a detectar un ligero incremento de la temperatura del *stack* y una clara caída del potencial del sistema que no ha sido capaz de recuperarse a su estado previo al corte de gases y la degradación pasa a ser un 4% desde el valor inicial cayendo el voltaje a 0.77V a las 150h que se decide parar el sistema.

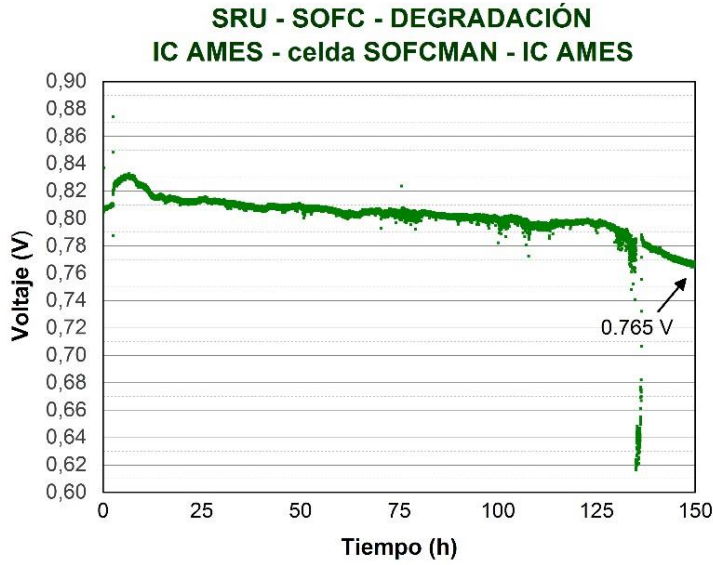


Fig. 155 Curva de degradación de SRU a 778 °C bajo condiciones de atmósfera de 0.46 l/min H₂ y 4 l/min de aire sintético y bajo corriente continua de 13A

Los valores obtenidos en modo SOFC para este estudio comparados con los KPI³² publicados en el *Strategic research and innovation agenda (SRIA)* [241] para la tecnología se muestran en la tabla 38:

Tabla 38 Valores de KPI del SRIA [241] versus obtenidos en este estudio para el modo SOFC

SOFC		€/kW	A/cm ²	Degradación (%/1000h) stack	Consumo eléctrico (€/kW)	Reversibilidad (%)
SRIA [241]	SoA	10000	-	0.6	4000	32
	2024	7500-8000	-	0.4	2000	38
	2030	2000-3500	-	0.2	≤ 800	48
Este estudio	775°C	-	0.78 0.89	-	-	-
	800°C	-	0.70 0.89	> 4 (SRU)	-	-

La curva de polarización I-V y potencias obtenidas con la celda comercial en modo SOFC a más de 750°C confirman la eficiencia y funcionalidad del interconector desarrollado en este estudio.

³² KPIs: key performance indicators

7.4.1.1 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL *POST-MORTEM* – MODO SOFC

Tras el paro del ensayo se decide desmontar la SRU y realizar la caracterización del estado del interconector tras 150h trabajando en modo SOFC. La figura 156 muestra la sección transversal de la SRU completa al SEM donde se han identificado los componentes que conforman la SRU (interconectores, celda, malla de plata y espuma de níquel).

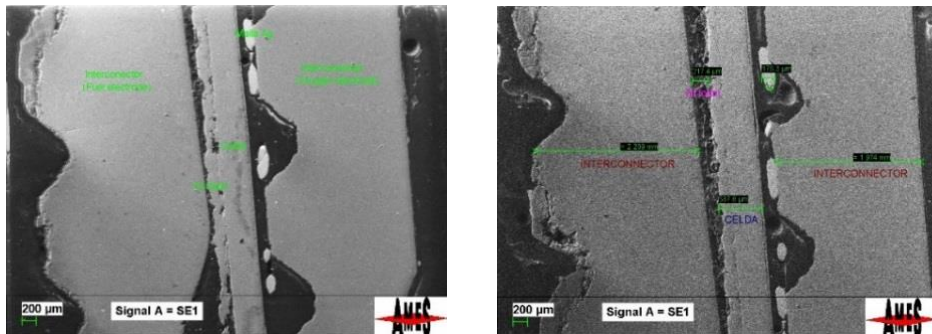


Fig. 156 Imagen al SEM de la sección transversal de la SRU tras haber trabajado durante 150h a 785 °C en modo SOFC

La figura 157 muestra el *mapping* realizado en SEM mediante EDS de la distribución de los diversos elementos en la sección transversal de la SRU. La finalidad principal es poder detectar posibles contaminaciones del cromo del interconector en la celda y verificar la eficiencia del recubrimiento de MnCo_2O_4 aplicado por *roll coating*. La distribución de los elementos muestra que tras 150h trabajando la SRU en modo SOFC no se aprecia contaminación de cromo del interconector en la celda, que indica una buena eficiencia del recubrimiento barrera de MnCo_2O_4 aplicado en las condiciones de ensayo.



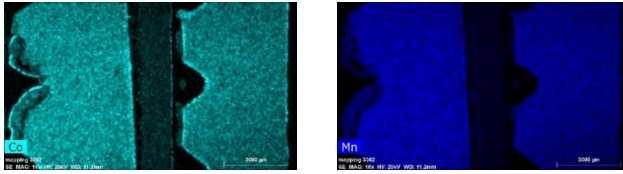


Fig. 157 Imágenes *mapping* al SEM de la sección transversal de la SRU tras 150h en modo SOFC: oxígeno (rosa), níquel (naranja), hierro (rojo), cromo (verde), cobalto (turquesa), manganeso (azul).

Para poder estudiar el comportamiento del recubrimiento con más detalle, se ha montado probeta metalográfica de la sección transversal y se ha realizado un análisis lineal del recubrimiento para ver la distribución del oxígeno, cobalto, manganeso, hierro y cromo a lo largo del espesor del recubrimiento. La figura 158 muestra una imagen de la sección transversal del recubrimiento del interconector con un espesor de 14 μm .

El recubrimiento muestra una muy buena adhesión al sustrato de Fe22Cr y una buena densificación. Se aprecia alguna pequeña grieta que puede atribuirse al propio corte o montaje de la probeta metalográfica del interconector. El análisis lineal detecta cromo durante 2 μm debido a la formación de la capa de óxido de cromo inevitable y otro pico puntual sobre las 5 μm . El resto de capa muestra elevados contenidos en oxígeno, manganeso y cobalto componentes del recubrimiento y no se detecta cromo.

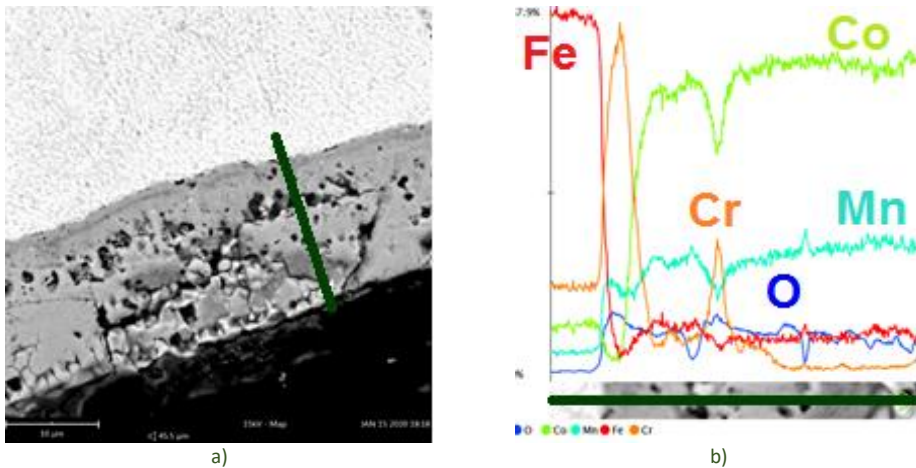


Fig. 158 Sección transversal del interconector tras 150h en modo SOFC: a) zona del electrodo de oxígeno, b) distribución de elementos a través del recubrimiento

El análisis del recubrimiento deja evidente la eficiencia del recubrimiento aplicado como barrera de las especies de cromo volátiles tras 150h de ensayo en modo SOFC a temperatura superior a 750°C.

7.4.2 VALIDACIÓN DEL INTERCONECTOR EN UNA SRU ENSAMBLADA INTERNAMENTE Y TRABAJANDO EN MODO SOEC

La validación electroquímica en modo electrolizador se realiza en las instalaciones de AMES en el equipo diseñado, construido y validado en esta tesis. Los componentes que conforman el prototipo electrolizador están detallados en el capítulo 6. Al igual que en el modo SOFC, se ha montado una nueva SRU con una celda comercial de SOFCMAN donde se ha medido la curva de polarización y se ha evaluado la degradación tras 750h.

Tras el sellado y reducción de la celda se ha realizado la medida electroquímica de la curva I-V a una temperatura del *stack* de 800-802°C bajo atmósfera 90/10 de H₂O/H₂ y 5L/min de aire. Partiendo de OCV de 0.82 V y aplicando corriente de forma progresiva de 2 en 2A se ha medido las diferentes curvas I-V en función de la atmósfera tal y como se muestra en la figura 159.

Para voltajes de 1.4 V se han requerido 12A lo que supone densidades de corriente de 0.33 A/cm² con una superficie específica de la celda de 36 cm² lo que supondría una generación teórica de hidrógeno de 84 ml/min. Se ha medido la curva I-V al inicio y tras 700h a 800°C bajo corrientes continuas de hasta 9A donde se ha estudiado la velocidad de degradación o durabilidad del sistema.

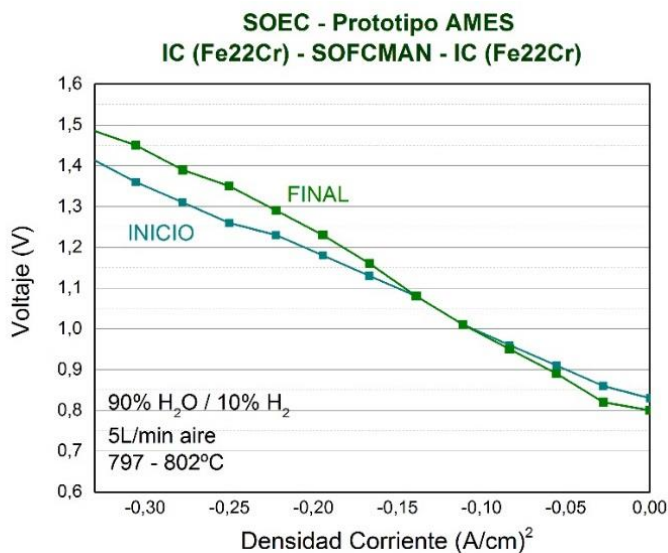


Fig. 159 Gráfico de curva de polarización I-V al inicio y tras 750h a 800°C en atmósfera 90%H₂O/10% Aire, y bajo corriente continua

No se aprecian prácticamente variaciones en la curva I-V (salvo un ligero incremento en el voltaje tras las 700 horas de ensayo para conseguir la misma densidad de corriente) lo que indica que existe una mínima degradación del sistema en el tiempo.

Tras la caracterización electroquímica se ha medido la estabilidad o degradación en el tiempo de la SRU en condiciones de funcionamiento SOEC a 797-802°C bajo atmósfera 90/10 de vapor de agua de 1.67 l/min y 0.19 l/min H₂ en electrodo de combustible y 5 l/min de aire en el electrodo de oxígeno a diferentes valores de corriente que hemos ido incrementando a medida que transcurría el ensayo del siguiente modo:

- 6A hasta las 250h
- 8A desde las 250h a las 400h
- 9A a partir de 400h hasta las 600h de ensayo que suponen 0.25 A/cm²
- 10A a tras 600h hasta las 700h que suponen 0.27A/cm²

La figura 160 muestra la gráfica de degradación de la SRU donde se ve claramente que al inicio las primeras variaciones observadas de degradación negativa que mejora en el rendimiento transcurridas las 10h debido al acondicionamiento microestructural del electrodo a las condiciones de operación impuestas al sistema. Transcurridas las 750h se decide finalizar el ensayo y parar el sistema. No se observa una gran degradación en el sistema (<1%/kh) transcurridas las 700h de ensayo.

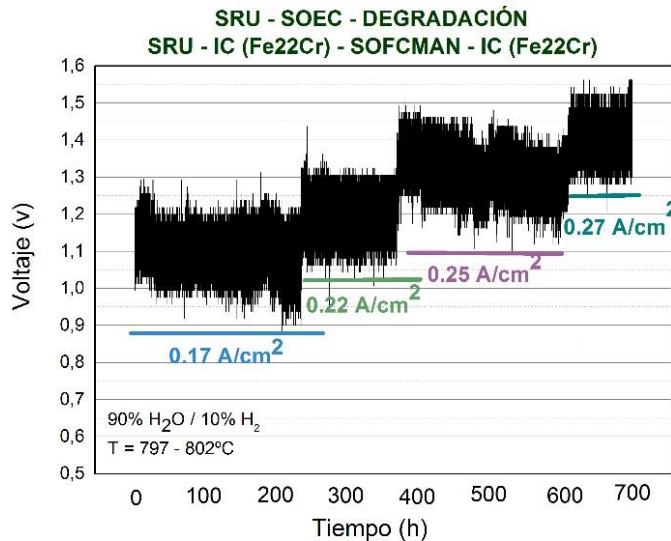


Fig. 160 Gráfica de evolución de la degradación de SRU en modo SOEC tras 700h a 800°C en atmósfera 90/10 de agua/aire

Los valores obtenidos comparados con los KPI³³ publicados en el *Strategic research and innovation agenda (SRIA)* [241] para la tecnología se muestran en la tabla 39:

Tabla 39 Valores de KPIs de SRIA comparados con los obtenidos en este estudio en modo SOEC

SOEC		€/kW	A/cm ²	Degradación (%/1000h)	KWh/Kg	Eficiencia (%)	Reversibilidad (%)
	SoA	2130	0.6	1.9	40	46	25
SRIA	2024	1250	0.85	1.0	39	52	30
	2030	520	1.5	0.5	37	59	40
Este estudio (800°C)	-	-	0.33	< 1	-	-	-

Los resultados obtenidos en la curva I-V vuelven a confirmar la funcionalidad en modo SOEC del interconector desarrollado en esta tesis, aunque no se han llegado a alcanzar los valores de densidad de corriente del actual estado del arte publicado en el SRIA para los sistemas SOEC. La densidad de corriente no sólo depende del interconector sino del rendimiento de la celda que compone la SRU. La degradación del sistema sí que es baja alcanzando los objetivos planteados en el SRIA para el 2024.

7.4.2.1 ANÁLISIS MICROESTRUCTURAL *POST-MORTEM* - SOEC

Los interconectores ensayados se han observado al SEM con el objetivo de identificar la posible degradación del material Fe22Cr y la correcta funcionalidad del recubrimiento aplicado por *roll coating* de MnCo₂O₄. La figura 161 muestra la imagen de la sección transversal del interconector en la zona del electrodo de oxígeno donde se aprecia un espesor de recubrimiento de 17 µm con una muy buena adherencia al sustrato y una buena densidad tras 750h de ensayo a 800°C en modo SOEC. Se ha realizado análisis de composición puntual mediante EDS a través del espesor del recubrimiento desde el material base del interconector hacia la parte más externa del recubrimiento. A partir de las 7 µm no se detecta cromo y sólo se detectan elementos que forman parte de la composición del recubrimiento como el oxígeno, manganeso y cobalto.

Los resultados obtenidos vuelven a demostrar la eficiencia del recubrimiento aplicado de MnCo₂O₄ reteniendo las especies de cromo volátil tras 750h en modo SOEC a 800°C

³³ KPIs: *key performance indicators*

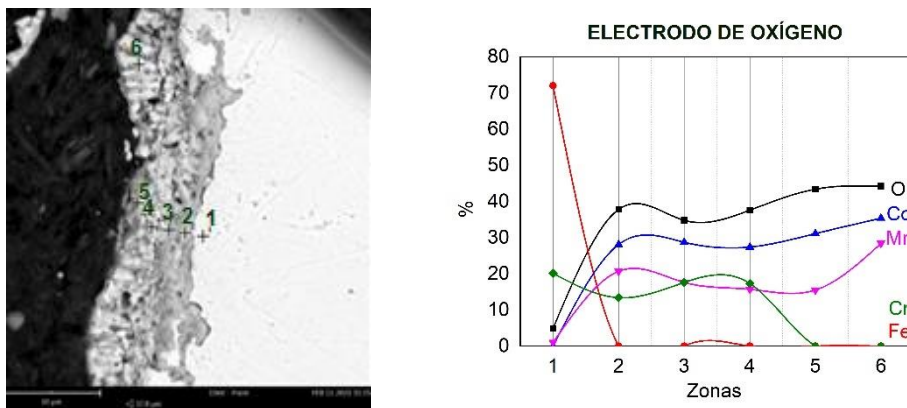


Fig. 161 Imagen al SEM y gráfico de distribución de elementos mediante análisis mediante EDS de la sección transversal del electrodo de oxígeno tras 750h a 800°C en modo SOEC

La figura 162 muestra la sección transversal al SEM en la zona del electrodo de combustible que muestra una muy buena adherencia al sustrato y espesores entre 13 – 20 μm . Se observa claramente la capa de óxido de cromo de unas 4 μm de espesor sobre el Fe22Cr tal y como demuestra los resultados del análisis composicional del punto dos. En la zona más externa del recubrimiento del interconector tampoco se detecta cromo volviendo a mostrar la eficiencia como capa barrera de cromo del recubrimiento de MnCo_2O_4 aplicado.

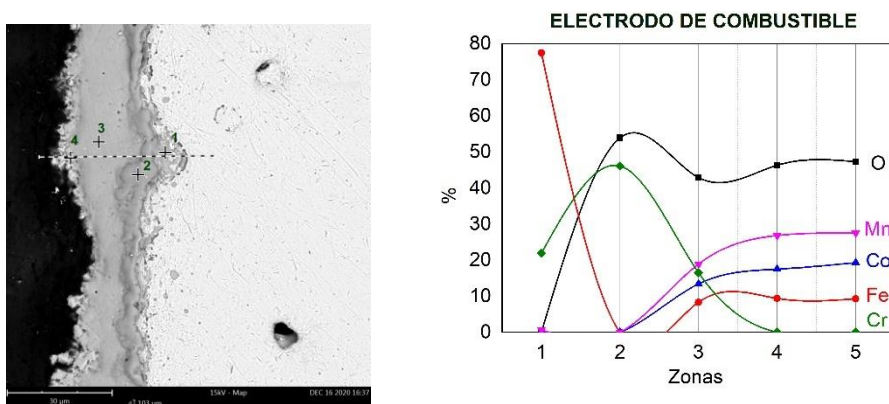


Fig. 162 Imagen al SEM y gráfico de distribución de elementos mediante análisis mediante EDS de la sección transversal del electrodo de combustible tras 750h a 800°C en modo SOEC

El estudio *post mortem* del estado del interconector se ha finalizado con un análisis en FIB. Se ha realizado un corte transversal de la superficie del interconector en contacto con la zona del electrodo de oxígeno hasta llegar al sustrato de Fe22Cr. Las imágenes obtenidas tras el electropulido muestran un espesor de recubrimiento sobre las 7-8 μm (figura 163b) o 19 μm (figura 163a) en función de la zona seleccionada. Este efecto puede ser debido a la fractura del propio recubrimiento en

el desmontaje y manipulación del interconector o en la heterogeneidad del espesor debido a la técnica de aplicación por *roll coating* del recubrimiento de $MnCo_2O_4$. La capa continua de óxido de cromo de entre 2-3 μm adherida al Fe22Cr es evidente. La zona central del recubrimiento de mayor espesor muestra una cierta porosidad.

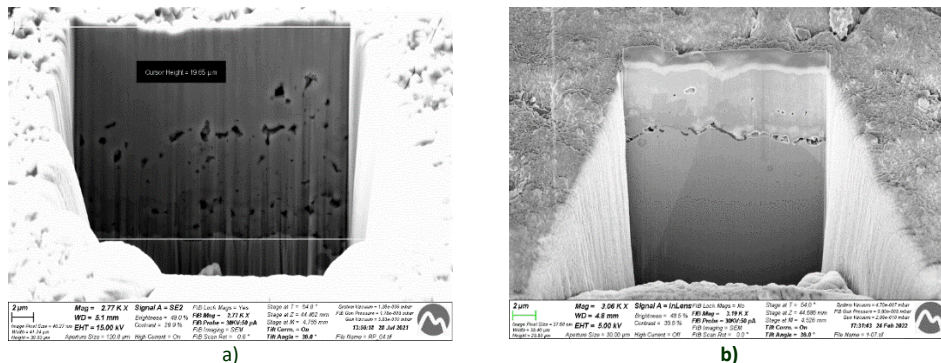


Fig. 163 Imagen al FIB del recubrimiento hasta el material base del Fe22Cr del interconector tras haber trabajado en modo SOEC a 800°C durante 750h

Se decide hacer análisis *linescan* de distribución de elementos mediante EDS de la zona con menor espesor de recubrimiento tal y como se muestra en la figura 164. Los resultados vuelven a demostrar la eficiencia del recubrimiento de $MnCo_2O_4$ aplicado como barrera de cromo.

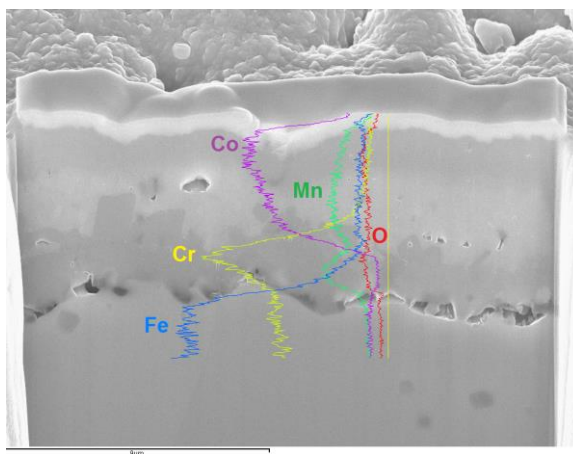


Fig. 164 *Linescan* en FIB del recubrimiento hasta el material base del Fe22Cr del interconector tras haber trabajado en modo SOEC a 800°C durante 750h

Los resultados obtenidos en el estudio *post mortem* del interconector vuelve a dejar evidente que, tras la capa de óxido de cromo, no se detecta cromo en el resto del espesor del recubrimiento. Se detectan elementos como cobalto y manganeso que

forman parte de la composición química del recubrimiento barrera aplicado en el interconector desarrollado en esta tesis.

Los resultados confirman que tanto el diseño y el material del interconector como la composición y los tratamientos aplicados al recubrimiento son efectivos y eficientes como barrera de cromo en sistemas SOFC y SOEC tras 750h a 800°C en atmósfera 90/10 H₂O/H₂ y aire.

7.5 CONCLUSIONES PARCIALES

En este capítulo ha quedado evidente la **funcionalidad** del **interconector fabricado** por **pulvimetalurgia convencional** y la **eficiencia** del **recubrimiento** de **MnCo₂O₄** aplicado mediante **roll-coating**. Se han testeado interconectores recubiertos para determinar la **ASR** obteniendo valores **< 0.1 Ohm.cm² tras 450h a 800°C** en atmósferas exigentes. Se ha cuantificado el ASR del comportamiento del Fe22Cr en diversas condiciones atmósferas y temperaturas de ensayo.

Se han definido geometrías, dimensiones y componentes imprescindibles en la SRU, así como un **protocolo de apilamiento de la SRU**. Las SRUs apiladas con celdas comerciales se han testeado en modo SOFC y SOEC

La SRU en modo **SOFC** se ha testeado en un sistema ubicado en IREC durante **150h a 770°C** con corriente de **13A**. En función de la atmósfera y temperatura del test se han logrado alcanzar **densidades de corriente** de entre **0.7 – 0.9 A/cm²**.

El modo **SOEC** se ha llevado a cabo en el electrolizador desarrollado y validado en esta tesis. En modo SOEC a **800°C** se ha alcanzado valores de **densidad de corriente de 0.33 A/cm²**. La SRU ha estado sometida a degradación a 800°C bajo **corriente continua de 6 a 10A** durante **750h** con degradaciones >1%/1000h alcanzando los objetivos de KPI planteados para el 2024 en el informe de SRIA.

Los estudios *post-mortem* en SEM y FIB muestran que el **recubrimiento aplicado de MnCo₂O₄ retiene las especies de cromo volátil** que se generan e impiden la entrada de iones oxígeno al material tras los **test de degradación realizados**.

En este capítulo se ha demostrado la funcionalidad del diseño y material del interconector y la efectividad del recubrimiento barrera aplicado tras los test realizados tanto en modo SOEC como SOFC en una SRU con una celda comercial.

8. CONCLUSIONES GENERALES

En esta tesis se ha diseñado, fabricado y validado un interconector metálico plano de hierro con 22% cromo, 0.65% manganeso y 1.12% molibdeno (Fe22Cr) con canales perpendiculares fabricado por pulvimetalurgia convencional y dimensiones finales de 78*78*1.9 mm.

Este estudio ha contribuido a ampliar los conocimientos sobre la fabricación de interconectores de inoxidable ferrítico mediante pulvimetalurgia convencional, así como a conocer la funcionalidad y el comportamiento del interconectores y su recubrimiento de $MnCo_2O_4$ en los sistemas SOFC y SOEC.

Todos los resultados y el análisis de conclusiones obtenidos en esta tesis se presentarán englobados según las siguientes temáticas:

Conclusiones sobre la selección de los materiales

De los materiales planteados inicialmente se ha seleccionado el material -----
----- Fe22Cr con valores de fluencias----- y densidad aparente -----
óptimos para la carga de la matriz asegurando homogeneidad en la distribución de densidades y repetitividad en la serie fabricada por pulvimetalurgia convencional. El coeficiente de expansión térmica del material a 800°C en aire estático es de $11.3 \cdot 10^{-6} K^{-1}$ compatible con los valores que presentan el resto de los componentes cerámicos, por lo que no pone en riesgo la funcionalidad del sistema a la temperatura de funcionamiento.

Conclusiones sobre el diseño

El diseño seleccionado presenta canales perpendiculares con ángulos entre -----
----- para evitar la pérdida de material o desconche en la fase de prensado o expulsión y radios de -----. Los ángulos y radios seleccionados alargan la vida útil de los utilillajes. La validación del diseño mediante un estudio de simulación fluidodinámica confirma una buena distribución del flujo de gases por toda la superficie efectiva del interconector.

Conclusiones sobre el proceso de fabricación por pulvimetalurgia convencional

El Fe22Cr se ha compactado en una prensa uniaxial con *sándwich* y expulsión positiva a $3.3 Tm/cm^3$ con dimensiones de 87*87*2.5 mm. La compactación a bajas presiones

permite prescindir de una fase previa de eliminación de lubricante y reducir el consumo energético que se requiere en esta fase, aunque se deben controlar los cambios dimensionales que se generan en la fase de sinterizado realizándolas a doble nivel. El compactado a bajas presiones permite poder llegar a prensar interconectores de dimensiones mucho mayores en la misma prensa de 600 Tm.

La sinterización se ha realizado en un horno de viga galopante a 1280°C con isoterma de 80 minutos en atmósfera 100% H₂ sobre placa cerámica a doble nivel obteniendo densidades de 7.4 g/cm³ (97% DT). Un grado de planicidad de 0.05 μm y un paralelismo de 9.7 μm se ha logrado con un rectificado posterior cara a cara del interconector.

Los resultados obtenidos en este trabajo permiten dar una respuesta satisfactoria a los requerimientos de un interconector metálico de FSS bajo condiciones extremas de temperatura y atmósfera mediante una fabricación alternativa como es la pulvimetalurgia convencional, tecnología más respetuosa con el medio ambiente.

Conclusiones del recubrimiento

Se han estudiado tres técnicas de deposición de una misma composición para la capa barrera de cromo: el *roll coating* y la deposición electroforética (EPD) a partir de un polvo de MnCo₂O₄ comercial y la técnica de inyección por chorro a demanda (DOD) a partir de la síntesis de la tinta de MnCo₂O₄ mediante el método de Pechini.

Son técnicas fácilmente automatizables e industrializables tanto el *roll coating* como la deposición electroforética, aunque están condicionadas al proveedor de material. La técnica de DOD tiene la ventaja de sólo depender de proveedores de reactivos químicos convencionales para la síntesis de la tinta, pero su baja productividad y su dificultad en la industrialización la hacen inviable. A fecha de hoy, parece difícil que esta técnica sea adecuada para una posible inmersión industrial en este sector de mercado.

El *roll coating* se ha utilizado para la optimización de las condiciones de sinterización y oxidación del recubrimiento logrando espesores densos y con buena adherencia de entre 12-17 μm tras cuatro deposiciones y sinterizando a 1120°C en atmósfera controlada de 95%N₂/5%H₂ y a partir de 2h a 800°C en aire estático se detecta mediante XRD el MnCo₂O₄.

La EPD ha demostrado una gran flexibilidad, rapidez, adherencia y homogeneidad en el recubrimiento depositado obteniendo espesores de 12 – 15 μm en tan solo -----

----- que permite que tenga grandes posibilidades de industrialización frente al resto de técnicas estudiadas.

Los propicios resultados obtenidos mediante las diferentes técnicas de aplicación y la optimización de los tratamientos térmicos posteriores del recubrimiento barrera de MnCo_2O_4 estudiados en esta tesis abren un gran abanico de posibilidades a la industrialización de esta etapa del proceso minimizando tiempos de procesado.

Conclusiones sobre la caracterización electroquímica

Los ensayos de ASR han demostrado que tras 450h a 800°C en atmósfera dual la resistencia eléctrica del interconector recubierto es de 89 $\text{m}\Omega\cdot\text{cm}^2$ muy por debajo del valor de 0.1 $\text{Ohm}\cdot\text{cm}^2$ marcado como valor límite en la literatura, demostrando ser un material adecuado para la fabricación de interconectores.

El desarrollo y optimización del apilamiento de la SRU ha permitido definir los diferentes componentes necesarios, así como sus diseños y dimensiones adaptados al interconector fabricado.

La SRU en modo **SOFC** se ha testado en un sistema ubicado en IREC durante 150h a 770°C con corriente de 13A. En función de la atmósfera y temperatura del test se han logrado alcanzar densidades de corriente de entre 0.7 – 0.9 A/cm^2 .

El modo **SOEC** se ha llevado a cabo en el electrolizador desarrollado y validado en esta tesis. En modo SOEC a **800°C** se ha alcanzado valores de **densidad de corriente de 0.33 A/cm^2** (inferiores a los estimados en KPIs del SoA del informe SRIA). La SRU ha estado sometida a degradación durante **750h** a 800°C bajo **corriente continua de 6 a 10A**. La degradación del sistema tras las 750h es $< 1\%/1000\text{h}$ que es inferior al valor de KPI estimado para el 2024 presentado en el informe de SRIA.

Los estudios *post-mortem* en SEM y FIB muestran que el **recubrimiento aplicado de MnCo_2O_4 retiene las especies de cromo volátil** que se generan e impiden la entrada de iones oxígeno al material tras los **test de degradación realizados**.

Los resultados obtenidos demuestran la funcionalidad del diseño y material del interconector y la efectividad del recubrimiento barrera aplicado tras los test realizados tanto en modo SOEC como SOFC en una SRU con una celda comercial.

Conclusiones sobre la fabricación del prototipo

Se ha diseñado y construido el primer electrolizador de alta temperatura a nivel nacional que ha estado trabajando de forma continua conectado a una instalación

industrial como el EDAR de Riu Sec en Sabadell. Los diferentes avances en el diseño han permitido construir un equipo compacto, móvil, con posibilidad de trabajar en modo manual o automático y eficiente de dimensiones 130*120*160 cm.

La validación del prototipo se ha realizado con un *stack* comercial de 30 celdas (10mm*100mm*700mm de 5.5 kg) de 700 W (según especificaciones) obteniendo potencias de 774 W a 750°C en modo SOEC con atmósfera 41/41/18 H₂O/H₂/N₂ en electrodo combustible y aire en el de oxígeno.

La construcción de un electrolizador de alta temperatura compacto, móvil y funcional ha contribuido a ampliar los conocimientos de la tecnología y traspasar el nivel de laboratorio para escalarlo a un nivel semi-industrial permitiendo ampliar conocimiento de la tecnología en un escalado mayor. Además, se han conseguido establecer protocolos sistemáticos de montaje de la SRU, así como diversos protocolos de emergencia para situaciones de riesgo que pueda sufrir el prototipo de electrolizador, logrando obtener una metodología sistemática de trabajo y ensayo.

Conclusiones sobre el desarrollo de una nueva tecnología propia de SOC

La funcionalidad del interconector de dimensiones 78*78*1.9 mm recubierto con MnCo₂O₄ se ha validado en una SRU consolidada con una celda comercial en modo SOFC y SOEC tal y como se ha presentado en puntos anteriores.

Se ha desarrollado un estudio de los diferentes componentes imprescindibles en el apilamiento de la SRU que conformarán los posteriores *stacks*, definiendo tanto los componentes como su geometría. El apilamiento ha conllevado a realizar un detallado protocolo debida a lo crítica que es esta etapa para poder llevar a cabo las medidas. En paralelo se han desarrollado detallados protocolos de actuación para el electrolizador en situaciones de emergencia. Las etapas previas de acondicionamiento, sellado, estabilización también se han optimizad, desarrollado y descrito de forma detallada con la finalidad de poder obtener medidas de las SRUs.

En resumen, las principales conclusiones derivadas de esta investigación son las siguientes:

- Se ha desarrollado un interconector funcional de FSS fabricado por pulvimetalurgia convencional
- Se ha construido un electrolizador de alta temperatura semi-industrial
- Asimismo, se ha logrado constituir una posible estrategia de mercado dentro del sector de la PM convencional

- Se han determinado protocolos sistemáticos de trabajo y de actuación en casos de emergencia que contribuyen a la optimización de la funcionalidad del sistema
- La metodología llevada a cabo en el montaje, ensamblado y etapas de reducción y acondicionamiento del sistema previo a la medición de la SRU se han instaurado como muy adecuada para el posterior conformado y medida de un *stack*.
- La fabricación de un interconector funcional de medidas comerciales ha destacado como una nueva estrategia de mercado con un gran potencial para el proceso PM convencional.
- Los prometedoros resultados obtenidos tras la construcción del prototipo electrolizador han proporcionado y facilitado las medidas del sistema adecuando las diversas optimizaciones aplicadas con la finalidad de ofrecer tanto un producto como unas condiciones óptimas de trabajo del sistema SOC
- Todos los resultados obtenidos con la fabricación por PM convencional han sido comparables con los obtenidos por los sistemas tradicionales.
- Conjuntamente, este trabajo demuestra la viabilidad y posibilidad de diseñar “a la carta” la geometría, dimensiones y composición del interconector fabricado por PM para su uso en los procesos SOC.
- El amplio conocimiento surgido en las tecnologías SOC ha promovido el desarrollo y participación en diversos proyectos nacionales focalizados en la descarbonización del sector industrial
- Supone un avance en el conocimiento, la adecuación e incluso mejora en el procesado de la fabricación de interconectores de FSS mediante pulvimetalurgia convencional para sistemas SOC.

Finalmente, el compendio de todos los buenos resultados obtenidos a lo largo de la fabricación, evaluación, validación y caracterización del interconector y el electrolizador de alta temperatura han contribuido y ayudado al avance de esta tecnología emergente para la obtención de hidrógeno que contribuye de forma notable en la descarbonización del sistema actual ya sea utilizado como materia primera o como combustible.

En definitiva, en esta tesis se ha ido avanzando por diferentes niveles de madurez de la tecnología (figura 165) iniciándose en un TRL 3 de prueba de concepto de la tecnología de óxido sólido a alta temperatura hasta alcanzar un TRL 7 donde tenemos un equipo de SOEC y un componente como el interconector que se ha validado y ha demostrado su eficiencia en un entorno operativo real.



Fig. 165 Esquema de los diferentes niveles de maduración de la tecnología [242]



9. DISEMINACIÓN DE RESULTADOS

9.1 Contribución a congresos.....	215
9.2 Artículos publicados o en proceso	216
9.3 Proyectos de investigación.....	217

9.1 CONTRIBUCIÓN A CONGRESOS

13th European SOFC and SOE Forum, 3-6 julio 2018 en Lucerne (Suiza)

“Cobalt manganese based coatings via inkjet printing for metallic interconnects in Solid Oxide Cell applications”

S.Anelli, M.C.Monterde, M.Morales, M.Torrell, J.A.Calero, A.Tarancón



Poster y extended abstract. B0516

2nd. International Conference on Electrolysis, 9-13 junio 2019 en Loen (Noruega)

“Development of metallic interconnects manufactures by powder metallurgy for solid oxide electrolyser systems”.

M.C.Monterde, M.Morales, M.Torrell, S.Anelli, L.Bernadet, J.A.Calero, A.Tarancón



Oral con abstract n.14

V Congreso Español de Pulvimetalurgia y II Congreso Iberoamericano de Pulvimetalurgia (CEIPM2019), 24-26 junio 2019, Madrid.

“Desarrollo y optimización de interconectores generados por pulvimetalurgia para aplicaciones en sistemas de generación de energía a alta temperatura basados en pilas de combustible”

M.C.Monterde, L.Bernadet, J.A.Calero, E.Jimenez-Piqué, M.Torrell



Oral con extended abstract (17A)

14th european SOFC and SOE Forum, 20-23 octubre 2020 en Lucerne (Suiza)

“Solid oxide electrolyze cells prototype based on self-produced electrode supported tape cast cells and powder metallurgy interconnects: The CoSIN Project”

M.C.Monterde, L.Bernadet, A.Rodriguez, J.Arcos, F.ramos, A.tarancón, J.A.Calero, E.Jimenez-Piqué, M.torrell



Oral y extended abstract A1308

World PM 2022, 9-13 octubre, Lyon (Francia)

“Novel interconnects manufactured by powder metallurgy for solid oxide cells applications”

M.C.Monterde, L.Bernadet, A.Tarancón, E.Jimenez-Piqué,
J.A.Calero, M.torrell



Oral y extended abstract (WP225371861)

9.2 ARTÍCULOS PUBLICADOS O EN PROCESO

Journal of Physics: Energy 3 (2021)

“Reversible fuel electrode supported solid oxide cells fabricated by aqueous multilayered tape casting”

<https://doi.org/10.1088/2515-7655/abd296>

L.Bernadet, M.Morales, X.G.Capdevila, F.Ramos, M.C.Monterde, J.A.Calero, A.Morata,
M.Torrell, A.Tarancón

Materials and Design – **SUBMITTED (JMADE-D-22-03988)**

“Electrophoretic deposition of MnCo2O4 coating on SUS 445 interconnects manufactured through powder metallurgy: influence of the coating deposition method and sintering effect on the microstructure and area-specific resistance”

E. Zanchi, A.G. Sabato, M.C. Monterde, M. Torrell, J.A. Calero, A. Tarancón, F. Smeacetto

Oxidation of Metals – **SUBMITTED (8af2ee0f-f543-492b-979a-4ced04f1fad0)**

“Mn-Co spinel coating by drop on demand inkjet printing by synthesized ink on interconnector made by powder metallurgy for solid oxide cell systems”

M. C. Monterde , J.A. Calero, E.Jimenez-Pique

En proceso de preparación:

“Novel interconnects manufactured by powder metallurgy for solid oxide applications”

A.G, Sabato, M. C. Monterde, L. Bernadet, A. Tarancón, E. Jimenez-Pique, J.A. Calero,
M. Torrell

9.3 PROYECTOS DE INVESTIGACIÓN

CoSin (Combustible Sintéticos)

Clúster de energía de la comunidad RIS3CAT creada por la Generalitat de Catalunya a través d'ACCIÓ cofinanciado por Fondos Europeos de Desarrollo Regional de la Unión Europea en el marco del Programa Operativo FEDER de Catalunya 2014-2020.

Tipo de actividad: Investigación industrial, desarrollo experimental e innovación orientados a transformar el sector energético hacia un modelo más sostenible y eficiente

Acróniko: CoSin (COMRDI15-1-0037)

Entidad financiadora: ACCIÓ

Importe: 2760 K€

Fecha inicio: 2016

Fecha final: 2019



El objetivo de este proyecto es desarrollar combustibles sintéticos que permitan su almacenamiento de forma química para resolver el reto que se presenta con las energías renovables a gran escala. El proyecto en general consta de tres partes: biometano, metanación y tecnologías de coelectrólisis a alta temperatura que han definido las tres acciones o líneas principales de la actividad del proyecto. Dentro de este proyecto se ha colaborado en el desarrollo de sistemas más eficaces para obtener hidrógeno a partir de electrólisis a alta temperatura o la coelectrólisis conjunta de agua y dióxido de carbono para obtener mezclas controladas de hidrógeno y monóxido de carbono como elementos de entrada para diferentes rutas de síntesis química. Dentro de este proyecto se ha diseñado, desarrollado, fabricado y validado un prototipo electrolizador de alta temperatura. También se han desarrollado interconectores metálicos funcionales con sus correspondientes recubrimientos fabricados por pulvimetalurgia convencional.

REFER (Reducción energética y flexibilidad en edificios en rehabilitación)

Clúster de energía de la comunidad RIS3CAT creada por la Generalitat de Catalunya a través d'ACCIÓ cofinanciado por Fondos Europeos de Desarrollo Regional de la Unión Europea en el marco del Programa Operativo FEDER de Catalunya 2014-2020.

Tipo de actividad: Proyecto competitivo

Acróniko: REFER (COMRDI15-1-0036)

Entidad financiadora:	ACCIÓ
Importe:	3800 k€
Fecha inicio:	2016
Fecha final:	2019



El proyecto REFER impulsa mecanismos para la reducción y la flexibilidad del consumo energético en viviendas y equipamientos en rehabilitación. En este proyecto se ha colaborado en el diseño y ensamblaje de un prototipo de pila de combustible de alta temperatura en estado sólido y en el desarrollo de interconectores y recubrimientos funcionales por pulvimetalurgia convencional como los desarrollados en esta tesis que conforman el *mini-stack* testeado.

HYMET

Proyecto enmarcado dentro de la Misión 4 focalizada en impulsar a la industria española en la revolución industrial del siglo XXI. Entorno de investigación industrial TRL 2-4

Tipo de actividad:	Misiones ciencia e innovación
Acrónimo:	HYMET
Entidad financiadora:	CDTI
Importe:	5500 K€
Fecha inicio:	2021
Fecha final:	2024



Se valida la viabilidad de un proceso global de revalorización de cascarilla de hierro gracias a un nuevo sistema de reducción alimentado por hidrógeno verde o singas renovables generado mediante nuevas tecnologías de electrólisis y coelectrólisis de altamente eficientes. En este proyecto se colabora con la fabricación de un *stack* de 5 kW fabricado a partir de interconectores metálicos funcionales fabricados por pulvimetalurgia convencional como los desarrollados en esta tesis.

DEFINE - SOEC (nº ACE034/21/000001)

Tipo de actividad:	INNOTEC
Acrónimo:	DEFINE-SOEC
Entidad financiadora:	ACCIÓ
Importe:	250 k€
Fecha inicio:	07/ 2022
Fecha final:	2024



Nuevo concepto de apilamiento SOEC para la generación de hidrógeno renovable de alta eficiencia utilizando tecnología propia del consorcio. El proyecto está liderado por la empresa AMES en colaboración con el IREC como centro TECNIO. El proyecto DEFINE-SOEC permitirá la generación de tecnología de electrólisis de alta temperatura para la generación de hidrógeno renovable de forma eficiente mejorando el rendimiento actual de última generación. El sector industrial catalán tendrá la oportunidad de entrar en el nuevo sector de la generación de hidrógeno verde como vector de almacenamiento de energía renovable, no solo como usuario final, sino como base de la cadena de valor, aportando su propia tecnología competitiva, al mismo tiempo que ayuda a reducir los precios de producción de hidrógeno. DEFINE-SOEC será la entrada de sus participantes al escenario de la producción de hidrógeno renovable, no como integradores, instaladores o usuarios de la tecnología, sino como productores de su la suya propia.

10. ACCIONES FUTURAS

Los prometedores resultados obtenidos en este trabajo han abierto posibilidades de trabajar en la optimización del propio diseño del interconector, en el desarrollo del apilamiento de los diversos componentes para obtener *stacks* funcionales e incluso en el desarrollo para la fabricación interna del propio material como nuevas líneas de investigación para futuros trabajos.

El coste del interconector en el *stack* supone un 46% de coste total, por lo que se ha realizado un estudio económico del proceso desarrollado en esta tesis para optimizar costes con posibles fases que reducirían estos costes. Se han estudiado tres posibles mejoras del proceso de fabricación del interconector desarrollado en esta tesis con la finalidad de reducir costes de producción:

MEJORA 1	Se ha considerado la automatización de los procesos de taladrado de los agujeros de paso del flujo de gas (entrada/salida) así como el proceso de rectificado de las caras para asegurar la planicidad y el paralelismo
MEJORA 2	Se ha considerado que los agujeros de paso del flujo de gas se han obtenido en la propia fase de prensado con el uso de noyos como nuevo elemento de matricería y el rectificado de las caras se realiza en una rectificadora automatizada de mayor productividad
MEJORA 3	Se ha considerado una fase de calibrado o re-prensado tras el sinterizado para favorecer la etapa de rectificado de las caras minimizando distorsiones generadas en el sinterizado

La tabla 40 muestra el estudio comparativo de costes de cada una de las fases de proceso y las posibles mejoras de proceso que se podrían aplicar. Para la realización de los cálculos que se han tenido en cuenta las siguientes consideraciones en cada uno de los costes presentados:

- Cantidad de Fe22Cr por interconector (91.5 g/unidad)
- Un coste del Fe22Cr de 139 €/kg (fabricación exclusiva bajo demanda). En el estudio se ha considera un coste de material de 12.7 €/unidad ya que es el coste del polvo que se ha utilizado. Con producciones de 1000 Kg de Fe22Cr el coste del material se reduce un 77% pasando a 32 €/Kg, lo que supone un coste de material de 2.98 €/unidad.
- Una producción de 3000 unidades/año
- Un defectivo de producción del 4% que suponen 1.62 €/unidad

- Coste de reposición de utillajes y cambios de máquina de 0.041 €/unidad
- Condiciones de prensado, sinterizado y tratamiento del recubrimiento
- En el cálculo del stack se han considerado el coste comercial de cada uno de los componentes necesarios para apilar 30 celdas como son 31 interconectores, 62 sellos vítreos, 30 espumas de níquel, 32 mallas de plata, 2 *endplates* y el correspondiente material de embalaje (caja madera, espuma de polietileno y bolsa anticorrosiva VCI).

Tabla 40 Comparativa de costes con las posibles mejoras de proceso de fabricación del IC y de un *stack*

COSTES FASES DE FABRICACIÓN DEL INTERCONECTOR					
FASES PROCESO	Unidades/h PRODUCTIVIDAD	€/unidad			
		ACTUAL	MEJORA 1	MEJORA 2	MEJORA 3
Prensado	200	0.498	0.498	0.498	0.498
Sinterizado	120	1.33	1.33	1.33	1.33
Calibrado	200	0.63	-	-	0.623
Taladrado manual	10	1.86	-	-	-
Taladro semiautomático	48	-	0.57	-	-
Rectificado manual	1	21.79	-	-	-
Rectificado semiautomatizado	5	-	4.36	-	-
Rectificado PW	100	-	-	0.55	0.55
Desengrase	720	0.029	0.029	0.029	0.029
Recubrimiento	100	0.214	0.214	0.214	0.214
Reducción recubrimiento	1440	0.072	0.072	0.072	0.072
Verificación	400	0.024	0.024	0.024	0.024
Embalaje	17291	0.0022	0.0022	0.0022	0.022
Herramientas	-	0.082	0.082	0.082	0.082
Pintura	-	0.10	0.10	0.10	0.10
Fe22Cr (139 €/Kg)		12.7	12.7	12.7	12.7
TOTAL IC (€/unidad)		40.9	21.6	17.8	18.5
% COSTE MATERIAL		31	59	71	69
Fe22Cr (32 €/Kg)		2.98	2.98	2.98	2.98
% COSTE MATERIAL		9.5	25	37	34
TOTAL IC (€/unidad)		31.3	11.9	8.1	8.7
COSTE IC COMERCIAL		34 euros			
% REDUCCIÓN COSTE NUEVO		8	65	76	74

ENSAMBLAJE Y OBTENCIÓN DEL STACK					
FASES	UNIDADES	ACTUAL	MEJORA 1	MEJORA 2	MEJORA 3
Interconector	31	1270.69	670.84	552.73	571.95
Interconector	31	969.37	369.52	251.41	270.63
Celda	30	757.5	757.5	757.5	757.5
Sello vítreo	62	814.06	814.06	814.06	814.06
Espuma níquel	30	121.20	121.20	121.20	121.20
Malla plata	32	1056	1056	1056	1056
endplate	2	343.4	343.4	343.4	343.4
Caja madera	1	19.19	19.19	19.19	19.19
Espuma polietileno	1	0.12	0.12	0.12	0.12
Bolsa VCI	1	0.19	0.19	0.19	0.19
TOTAL (€/ stack 30 SRU)		4382.4	3782.5	3664.4	3683.6
% COSTE IC EN STACK vs COSTE MATERIAL		29	18	15	16
% COSTE IC EN STACK vs COSTE MATERIAL		24	10	7.5	8
TOTAL (€/ stack 30 SRU)		4081.1	3481.2	3363.1	3382.3
% REDUCCIÓN COSTES STACK vs COSTE MATERIAL		7	8	8	8

Los resultados mostrados en el estudio de costes demuestran la **viabilidad económica** de la fabricación del interconector mediante la tecnología de pulvimetalurgia convencional con el material, diseño y proceso optimizado en esta tesis frente al interconector comercial de SOFCMAN con una reducción del coste del 8% llegando a poder alcanzar reducciones del 76% con las mejoras planteadas.

En paralelo a esta tesis se está estudiando el desarrollo de materiales de hierro con alto contenido en cromo (Fe35Cr) mediante atomización de suspensiones coloidales, así como su optimización en el proceso de sinterizado y enfriado para minimizar el efecto de la formación de la indeseada fase sigma para estas composiciones con resultados prometedores. También se han iniciado pruebas de compactación de polvo de 95% de cromo con 5% de hierro con la finalidad de obtener densidades de sinterizado elevadas requeridas por el interconector con el objetivo de alargar la vida útil del material o incluso trabajar a temperaturas de 850 – 900°C en los sistemas SOFC/SOEC para períodos largos de funcionamiento se pudiera incrementar notablemente.

Finalmente, y siguiendo la línea de la optimización del interconector se han iniciado trabajos en un nuevo diseño de interconector con canales paralelos cara a cara optimizado para el proceso de pulvimetalurgia donde el estudio fluidodinámico muestra, aunque menor velocidad de flujo de gas una mayor homogeneidad del flujo

por todos los canales incrementando ligeramente el área funcional. Este nuevo diseño permite prensar interconectores más finos de 2.5 mm controlando las distorsiones provocadas tras el proceso de sinterizado y reduciendo el coste del interconector al reducir el espesor del componente en el prensado. La imagen 166a muestra el nuevo diseño de interconector en desarrollo y la imagen 166b la sección transversal donde se aprecian los canales paralelos cara a cara en el que se está trabajando dentro del proyecto **HYMET** para apilar *stacks* de 30-35 unidades de repetición con interconectores de 78*78*1.9 mm fabricados por pulvimetalurgia convencional con Fe22Cr con la finalidad de conectar entre cuatro o cinco *stacks* de potencias de 1kW – 1.2 kW con densidades de corriente de 0.7 A/cm² a 1.3 V para la generación de hidrógeno verde que se aprovechará en CELSA para la reducción del residuo de cascarilla de hierro.

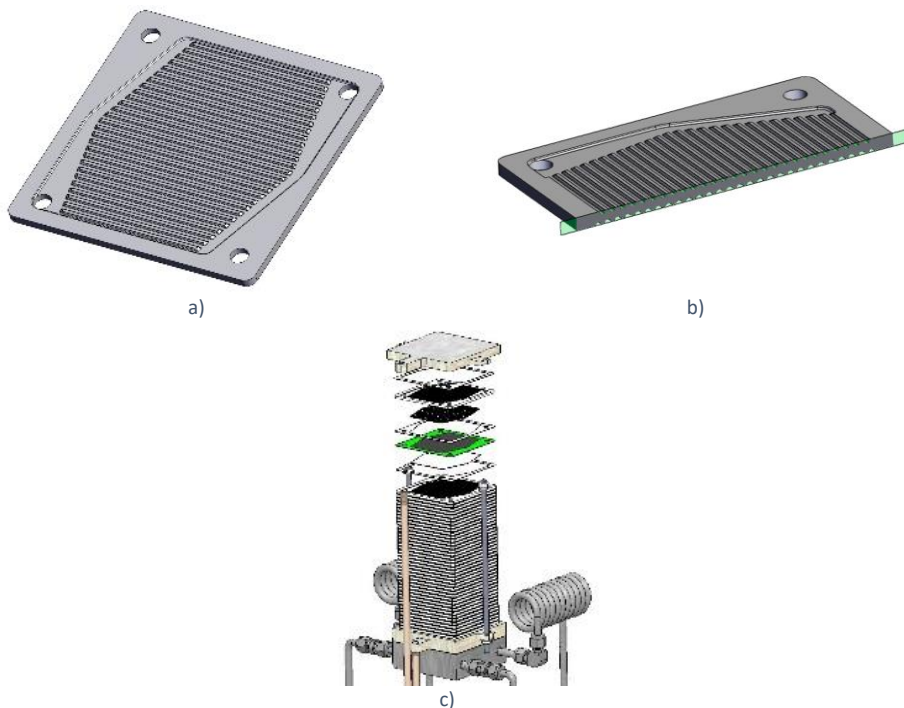


Fig. 166 Imagen del nuevo diseño de interconector con caras paralelas: a) Imagen general, b) sección transversal, c) Stack de 20 SRU

La modificación del diseño del interconector conlleva una modificación o adaptación de los *endplates* del prototipo desarrollado para poder realizar las medidas, así como el resto de los componentes imprescindibles en el apilamiento.

En esta misma línea de generación hidrógeno verde, se ha presentado un posible futuro proyecto PERTE en colaboración con REPSOL donde el objetivo es apilar *stacks* de 5 kW con los interconectores de Fe22Cr fabricados por pulvimetalurgia convencional, pero con el reto del escalado a dimensiones a 200*200 mm

incrementando notablemente el área funcional, uno de los objetivos de esta tesis y por lo que se optó por compactar a bajas presiones.

REFERENCIAS

- [1] Global carbon project (GCP), (2022).
- [2] C.D.E. Prensa, D.E.L. Ippc, Cambio Climático 2021: Bases físicas, (2022).
- [3] I. Staffell, D. Scamman, A. Velazquez Abad, P. Balcombe, P.E. Dodds, P. Ekins, N. Shah, K.R. Ward, The role of hydrogen and fuel cells in the global energy system, *Energy Environ Sci.* 12 (2019) 463–491. <https://doi.org/10.1039/c8ee01157e>.
- [4] M.T. Juan Ramón Morante, teresa Andreu, Gotzon García, Jordi Guilera, Albert Tarancón, Hidrógeno. Vector energético de una economía descarbonizada, 2020.
- [5] PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO de 11 de diciembre de 2018 relativa al fomento del uso de energía procedente de fuentes renovables (versión refundida), DIRECTIVA (UE) 2018/2001, 2020.
- [6] C. Europeo, A.L. Consejo, A.L. Comité, E.Y. Social, COMUNICACIÓN DE LA COMISIÓN AL PARLAMENTO EUROPEO, AL CONSEJO EUROPEO, AL CONSEJO, AL COMITÉ ECONÓMICO Y SOCIAL EUROPEO Y AL COMITÉ DE LAS REGIONES - El pacto Verde, 2019.
- [7] P. Europeo, Estrategia Europea para el Hidrógeno, 2021.
- [8] Plan nacional integrado de energía y clima 2021-2030 20, 2020.
- [9] Red eléctrica de España, El Sistema Eléctrico Español. Avance 2020, 2020.
- [10] P. Gabrielli, A. Poluzzi, G.J. Kramer, C. Spiers, M. Mazzotti, M. Gazzani, Seasonal energy storage for zero-emissions multi-energy systems via underground hydrogen storage, *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 121 (2020) 109629. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2019.109629>.
- [11] P. Mosquera, Almacenamiento, la llave maestra de la transición energética - nº 198, 2021.
- [12] J.O. Abe, A.P.I. Popoola, E. Ajenifuja, O.M. Popoola, Hydrogen energy, economy and storage: Review and recommendation, *Int J Hydrogen Energy.* 44 (2019) 15072–15086. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.04.068>.
- [13] <https://world-nuclear.org/information-library/facts-and-figures/heat-values-of-various-fuels.aspx>, (n.d.).
- [14] M. Ni, M.K.H. Leung, D.Y.C. Leung, Technological development of hydrogen production by solid oxide electrolyzer cell (SOEC), *Int J Hydrogen Energy.* 33 (2008) 2337–2354. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2008.02.048>.
- [15] Y.M. Jose Ignacio Linares, El hidrógeno y la energía, 2007.
- [16] G. de España, Hoja de Ruta Del Hidrógeno: Una apuesta por el hidrógeno renovable “Hydrogen Roadmap: a commitment to renewable hydrogen,” *Hydrogen Roadmap.* 1 (2020) 70.

<https://www.miteco.gob.es/es/ministerio/hoja-de-ruta-del-hidrogeno-renovable.aspx>.

- [17] E.Amores, M.Sanchez, N.Rojas, Sustainable Fuel Technologies Handbook, 2021.
- [18] Markus Lehner, R. Tichler, H. Steinmüller, M. Koppe, Power-to-Gas: Technology and Business Models, 2014. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-03995-4>.
- [19] F.S.P. Neil Birks, Gerald H. Meier, Introduction to the high-temperature oxidation of metals, n.d.
- [20] K.Kofstad, Temperature Corrosion, Elseiver Applied Science Publishers Ltd. 24 (1988) 378. <https://doi.org/https://doi-org.recursos.biblioteca.upc.edu/10.1002/crat.2170240408>.
- [21] L.M.Gandia, G.Arzamendi, P.D. Luis Gandia, Gurutze Arzamendi, Renewable Hydrogen Technologies. Production, purification, storage, applications and safety., Elseiver Publishing Company, 2013.
- [22] M. Seitz, H. von Storch, A. Nechache, D. Bauer, Techno economic design of a solid oxide electrolysis system with solar thermal steam supply and thermal energy storage for the generation of renewable hydrogen, Int J Hydrogen Energy. 42 (2017) 26192–26202. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.192>.
- [23] S. Marini, P. Salvi, P. Nelli, R. Pesenti, Advanced alkaline water electrolysis, Electrochim Acta. Vol. 82 (2012) 384–391. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2012.05.011>.
- [24] T. Jafary, W.R. Wan Daud, M. Ghasemi, M.H. Abu Bakar, M. Sedighi, B.H. Kim, A.A. Carmona-Martínez, J.M. Jahim, M. Ismail, Clean hydrogen production in a full biological microbial electrolysis cell, Int J Hydrogen Energy. 44 (2019) 30524–30531. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2018.01.010>.
- [25] M. Bodner, A. Hofer, V. Hacker, H₂ generation from alkaline electrolyzer, Wiley Interdiscip Rev Energy Environ. 4 (2015) 365–381. <https://doi.org/10.1002/wene.150>.
- [26] Frano Barbir, PEM electrolysis for production of hydrogen from renewable energy sources, Solar Energy. 78(5) (2005) 661–669. <https://doi.org/10.1016/j.solener.2004.09.003>.
- [27] A. Mohammadi, M. Mehrpooya, A comprehensive review on coupling different types of electrolyzer to renewable energy sources, Energy. 158 (2018) 632–655. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2018.06.073>.
- [28] M.B. Ali Keçebaş, Muhammet Kayfeci, Solar Hydrogen Production: Processes, Systems and Technologies, 2019.
- [29] Y. Song, X. Zhang, K. Xie, G. Wang, X. Bao, High-Temperature CO₂ Electrolysis in Solid Oxide Electrolysis Cells: Developments, Challenges, and Prospects, Advanced Materials. 31 (2019) 1–18. <https://doi.org/10.1002/adma.201902033>.

- [30] M. Chatenet, B.G. Pollet, D.R. Dekel, F. Dionigi, J. Deseure, P. Millet, R.D. Braatz, M.Z. Bazant, M. Eikerling, I. Staffell, P. Balcombe, Y. Shao-Horn, H. Schäfer, Water electrolysis: from textbook knowledge to the latest scientific strategies and industrial developments, *Chem Soc Rev.* 51 (2022) 4583–4762. <https://doi.org/10.1039/d0cs01079k>.
- [31] G. Matute, J.M. Yusta, L.C. Correas, Techno-economic modelling of water electrolyzers in the range of several MW to provide grid services while generating hydrogen for different applications: A case study in Spain applied to mobility with FCEVs, *Int J Hydrogen Energy.* 44 (2019) 17431–17442. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.092>.
- [32] D. Ferrero, M. Gamba, A. Lanzini, M. Santarelli, Power-to-Gas Hydrogen: Techno-economic Assessment of Processes towards a Multi-purpose Energy Carrier, *Energy Procedia.* 101 (2016) 50–57. <https://doi.org/10.1016/j.egypro.2016.11.007>.
- [33] W.L. Becker, R.J. Braun, M. Penev, M. Melaina, Production of Fischer-Tropsch liquid fuels from high temperature solid oxide co-electrolysis units, *Energy.* 47 (2012) 99–115. <https://doi.org/10.1016/j.energy.2012.08.047>.
- [34] A. Hauch, R. Küngas, P. Blennow, A.B. Hansen, J.B. Hansen, B. v. Mathiesen, M.B. Mogensen, Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis, *Science* (1979). 370 (2020). <https://doi.org/10.1126/science.aba6118>.
- [35] A. Nechache, M. Cassir, A. Ringuedé, Solid oxide electrolysis cell analysis by means of electrochemical impedance spectroscopy: A review, *J Power Sources.* 258 (2014) 164–181. <https://doi.org/10.1016/J.JPOWSOUR.2014.01.110>.
- [36] L. Bi, S. Boulfrad, E. Traversa, Steam electrolysis by solid oxide electrolysis cells (SOECs) with proton-conducting oxides, *Chem Soc Rev.* 43 (2014) 8255–8270. <https://doi.org/10.1039/c4cs00194j>.
- [37] A. Buttler, H. Spliethoff, Current status of water electrolysis for energy storage, grid balancing and sector coupling via power-to-gas and power-to-liquids: A review, *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 82 (2018) 2440–2454. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.09.003>.
- [38] S. Brynolf, M. Taljegard, M. Grahn, J. Hansson, Electrofuels for the transport sector: A review of production costs, *Renewable and Sustainable Energy Reviews.* 81 (2018) 1887–1905. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.05.288>.
- [39] Inc. EG&G Technical Services, *Fuel Cell Handbook* (seventh edition), 2004. [https://doi.org/10.1016/s0031-9422\(00\)82398-5](https://doi.org/10.1016/s0031-9422(00)82398-5).
- [40] M.A. Laguna-Bercero, Recent advances in high temperature electrolysis using solid oxide fuel cells: A review, *J Power Sources.* 203 (2012) 4–16. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.12.019>.
- [41] M. Reytier, S. di Iorio, A. Chatroux, M. Petitjean, J. Cren, M. de Saint Jean, J. Aicart, J. Mougin, Stack performances in high temperature steam electrolysis

- and co-electrolysis, *Int J Hydrogen Energy*. 40 (2015) 11370–11377. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.04.085>.
- [42] K.-D. Kreuer, ed., *Fuel Cells. Selected Entries from the Encyclopedia of Sustainability Science and Technology*, 2013. <https://doi.org/10.1007/978-1-4614-5785-5>.
- [43] Robert Steinberger-Wilckens, *Advanced in medium and high temperatures solid oxide fuel cell technology*, Springer international Publishing, 2017. <https://doi.org/https://doi.org/10.1007/978-3-319-46146-5>.
- [44] T.F.J. Peter C.K Verborg, Addressing the terawat challenge: scalability in the supply of chemical elements for renewable energy, *RSC Adv.* (2012) 7933–7947.
- [45] P. de Luna, C. Hahn, D. Higgins, S.A. Jaffer, T.F. Jaramillo, E.H. Sargent, what would it take for renewably powered electrosynthesis to displace petrochemical processes, *Science* (1979). 364 (2019). <https://doi.org/10.1126/science.aav3506>.
- [46] S. Verma, Y. Hamasaki, C. Kim, W. Huang, S. Lu, H.R.M. Jhong, A.A. Gewirth, T. Fujigaya, N. Nakashima, P.J.A. Kenis, Insights into the Low Overpotential Electroreduction of CO₂ to CO on a Supported Gold Catalyst in an Alkaline Flow Electrolyzer, *ACS Energy Lett.* 3 (2018) 193–198. <https://doi.org/10.1021/acsenergylett.7b01096>.
- [47] S. Anelli, *Advanced strategies for Solid Oxide Electrolysis Cells*, (2020).
- [48] Mogens B. Mogensen, *Thermodynamics of high-temperature H₂O and CO₂ electrolysis*, Figshare. (2020).
- [49] Y. Zheng, J. Wang, B. Yu, W. Zhang, J. Chen, J. Qiao, J. Zhang, A review of high temperature co-electrolysis of H₂O and CO₂ to produce sustainable fuels using solid oxide electrolysis cells (SOECs): advanced materials and technology, *Chem. Soc. Rev.* 46 (2017) 1427–1463. <https://doi.org/10.1039/C6CS00403B>.
- [50] C. Graves, S.D. Ebbesen, M. Mogensen, Co-electrolysis of CO₂ and H₂O in solid oxide cells: Performance and durability, *Solid State Ion.* 192 (2011) 398–403. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2010.06.014>.
- [51] V.N. Nguyen, L. Blum, Syngas and synfuels from H₂O and CO₂: Current status, *Chem Ing Tech.* 87 (2015) 354–375. <https://doi.org/10.1002/cite.201400090>.
- [52] C. Graves, S.D. Ebbesen, M. Mogensen, K.S. Lackner, Sustainable hydrocarbon fuels by recycling CO₂ and H₂O with renewable or nuclear energy, 15 (2011) 1–23. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2010.07.014>.
- [53] A. Goepfert, M. Czaun, J.P. Jones, G.K. Surya Prakash, G.A. Olah, Recycling of carbon dioxide to methanol and derived products-closing the loop, *Chem Soc Rev.* 43 (2014) 7995–8048. <https://doi.org/10.1039/c4cs00122b>.
- [54] P.T. Moseley, ed., *Electrochemical Energy Storage for Renewable Sources and Grid Balancing*, Elsevier, 2015. <https://doi.org/https://doi.org/10.1016/C2012-0-01253-7>.

- [55] F. Ramadhani, M.A. Hussain, H. Mokhlis, S. Hajimolana, Optimization strategies for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) application: A literature survey, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 76 (2017) 460–484. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2017.03.052>.
- [56] M. Fardadi, D.F. McLarty, F. Jabbari, Investigation of thermal control for different SOFC flow geometries, *Appl Energy*. 178 (2016) 43–55. <https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2016.06.015>.
- [57] P. Hjalmarsson, X. Sun, Y.L. Liu, M. Chen, Durability of high-performance Ni-*yttria* stabilized zirconia supported solid oxide electrolysis cells at high current density, *J Power Sources*. 262 (2014) 316–322. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.03.133>.
- [58] A.Ploner et al., Optimization of solid oxide cells and stacks for reversible operations, *ECS Trans*. 91 (2019) 1517–2526. <https://doi.org/10.1149/09101.2517ecst>.
- [59] Kevin Kendall and Michaela Kendall, *High-temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century*, Elsevier, 2016.
- [60] F.B.P. Ryan O’Hayre, Suk-Won Cha, Whitney Colella, *Fuel Cell Fundamentals*, 2016.
- [61] T. Setoguchi, K. Okamoto, K. Eguchi, H. Arai, Effects of Anode Material and Fuel on Anodic Reaction of Solid Oxide Fuel Cells, *SOLID-STATE SCIENCE AND TECHNOLOGY*. 139 (1992) 2875–2880.
- [62] P. Irvine, John T.S., Connor, ed., *Solid oxide fuel cells: Facts and Figures Past, present and future perspectives for SOFC technologies*, 2013.
- [63] Y. Matsuzaki, I. Yasuda, The poisoning effect of sulfur-containing impurity gas on a SOFC anode: Part I. Dependence on temperature, time, and impurity concentration, 132 (2000) 261–269.
- [64] T. Skaftø, N. Energy, J. Hjelm, P. Blennow, C. Graves, *Quantitative review of degradation and lifetime of solid oxide cells and stacks*, 2016.
- [65] Y. Ji, J.A. Kilner, M.F. Carolan, Electrical properties and oxygen diffusion in yttria-stabilised zirconia (YSZ)– $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ F d (LSM) composites, 176 (2005) 937–943. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2004.11.019>.
- [66] R. Mark Ormerod, *Chemical Society Reviews: Solid oxide fuel cells*, 2003.
- [67] J.Z. Jeffrey Fergus, Rob Hui, Xianguo Li, David P. Wilkinson, *Solid oxide fuel cells. Materials properties and performance*, 2009.
- [68] R.Mark Ormerod, *Solid Oxide Fuel Cells*, 2003. <https://doi.org/10.1039/B105764M>.
- [69] Nguyen Q Minh, *Ceramic Fuel Cells*, *Journal of the American Ceramic Society*. (1993) 563–588. <https://doi.org/https://doi.org/10.1111/j.1151-2916.1993.tb03645.x>.
- [70] A.Tsoga et al., Gadolinia-doped ceria and yttria stabilized zirconia interfaces: regarding their application for SOFC technology, *Acta Mater*. 48 (2000) 4709–4714. [https://doi.org/10.1016/S1359-6454\(00\)00261-5](https://doi.org/10.1016/S1359-6454(00)00261-5).

- [71] S.C. Singhal, K. Kendall, High-temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications, 1st Edition, Elsevier Science, 1985. <https://doi.org/10.1016/B978-1-85617-387-2.X5016-8>.
- [72] S.C. Singhal, Solid oxide fuel cells for stationary, mobile and military applications, in: Solid State Ion, 2002: pp. 405–410. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(02\)00349-1](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(02)00349-1).
- [73] K.C. Wincewicz, J.S. Cooper, Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives, J Power Sources. 140 (2005) 280–296. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2004.08.032>.
- [74] <http://www.sofc.com.cn/asc.asp>, (n.d.).
- [75] J.W. Fergus, Sealants for solid oxide fuel cells, 147 (2005) 46–57. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.05.002>.
- [76] Raj N. Singh, Sealing Technology for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC), 2007. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2007.02128.x>.
- [77] P. Singh, N.Q. Minh, Solid Oxide Fuel Cells: Technology Status, Int J Appl Ceram Technol. 1 (2005) 5–15. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2004.tb00149.x>.
- [78] D. Rubio, C. Suci, I. Waernhus, A. Vik, A.C. Ho, Tape casting of lanthanum chromite for solid oxide fuel cell interconnects, 250 (2017) 270–279. <https://doi.org/10.1016/j.jmatprotec.2017.07.007>.
- [79] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani, Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review, Prog Mater Sci. 72 (2015) 141–337. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001>.
- [80] B. Timurkutluk, C. Timurkutluk, M.D. Mat, Y. Kaplan, A review on cell/stack designs for high performance solid oxide fuel cells, Renewable and Sustainable Energy Reviews. 56 (2016) 1101–1121. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.12.034>.
- [81] J. Puranen, M. Pihlatie, J. Lagerbom, G. Bolelli, J. Laakso, L. Hyvärinen, M. Kylvälähti, O. Himanen, J. Kiviaho, L. Lusvarghi, P. Vuoristo, Post-mortem evaluation of oxidized atmospheric plasma sprayed Mn-Co-Fe oxide spinel coatings on SOFC interconnectors, Int J Hydrogen Energy. 39 (2014) 17284–17294. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2014.08.105>.
- [82] www.plansee.com, (n.d.).
- [83] <https://fuelcellmaterials.com/advances-in-low-temperature-coatings-for-solid-oxide-fuel-cell-components/>, (n.d.).
- [84] <https://techetch.com/news/precision-parts-manufacturing/etched-metal-fuel-cell-flow-plates-offer-superior-electrical-performance/>, (n.d.).
- [85] <https://www.stackpole.com/products/powder-metal-technology.html>, (n.d.).
- [86] https://www.hitachi-metals.co.jp/e/products/infr/en/p0_9.html, (n.d.).
- [87] C. Stiller, Design, Operation and Control Modelling of SOFC / GT Hybrid Systems, (2006).

- [88] W.Z.Zhu, Development of Interconnect Materials for Solid Oxide Fuel Cells, *Mater. Sci. Eng. A.* 348 (2003) 227–243. [https://doi.org/10.1016/S0921-5093\(02\)00736-0](https://doi.org/10.1016/S0921-5093(02)00736-0).
- [89] W.Quadackers, W.J. Quadackers, J. Piron-Abellan, V. Shemet, L. Singheiser, Metallic interconnectors for solid oxide fuel cells – a review, 2003. <https://doi.org/10.3184/096034003782749071>.
- [90] J.W. Fergus, Metallic interconnects for solid oxide fuel cells, *Materials Science and Engineering A.* 397 (2005) 271–283. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2005.02.047>.
- [91] K.Y. Natsuko Sakai, Harumi Yokokawa, Teruhisa Horita, Lanthanum Chromite-Based Interconnects as Key Materials for SOFC Stack Development, *Int J Appl Ceram Technol.* 1 (2007). <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2004.tb00151.x>.
- [92] P.A. Tai, L.W.; Lessing, Tape casting and sintering of strontium-doped lanthanum chromite for a planar solid oxide fuel cell bipolar plate, *Journal of Am. Ceram. Soc.* 74(1) (1991) 155–160.
- [93] F.T. and W.J.Q. L.Niewolak, “Interconnects” High-Temperature Solid Oxide Fuel Cells for the 21st Century, 2015.
- [94] S. Chandra-ambhorn, P. Saranyachot, T. Thublaor, High temperature oxidation behaviour of Fe–15.7 wt.% Cr–8.5 wt.% Mn in oxygen without and with water vapour at 700 °C, *Corros Sci.* 148 (2019) 39–47. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2018.11.023>.
- [95] P. Alnegren, M. Sattari, J.E. Svensson, J. Froitzheim, Severe dual atmosphere effect at 600 °C for stainless steel 441, *J Power Sources.* 301 (2016) 170–178. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.10.001>.
- [96] L. Niewolak, E. Wessel, L. Singheiser, W.J. Quadackers, Potential suitability of ferritic and austenitic steels as interconnect materials for solid oxide fuel cells operating at 600 °C, *J Power Sources.* 195 (2010) 7600–7608. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2010.06.007>.
- [97] M.R. Ardigo, I. Popa, S. Chevalier, S. Weber, O. Heintz, M. Vilasi, Effect of water vapor on the oxidation mechanisms of a commercial stainless steel for interconnect application in high temperature water vapor electrolysis, *Oxidation of Metals.* 79 (2013) 495–505. <https://doi.org/10.1007/s11085-012-9338-y>.
- [98] Z. Yang, G.G. Xia, C.M. Wang, Z. Nie, J. Templeton, J.W. Stevenson, P. Singh, Investigation of iron-chromium-niobium-titanium ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect applications, *J Power Sources.* 183 (2008) 660–667. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.05.037>.
- [99] W. Qu, L. Jian, J.M. Hill, D.G. Ivey, Electrical and microstructural characterization of spinel phases as potential coatings for SOFC metallic interconnects, *J Power Sources.* 153 (2006) 114–124. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.03.137>.

- [100] J.G. Grolig, J. Froitzheim, J.E. Svensson, Coated stainless steel 441 as interconnect material for solid oxide fuel cells: Oxidation performance and chromium evaporation, *J Power Sources*. 248 (2014) 1007–1013. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.089>.
- [101] J.G. Grolig, Coated Ferritic Stainless Steels as Interconnects in Solid Oxide Fuel Cells, Chalmers University of Technology. (2013). <https://publications.lib.chalmers.se/publication/184010-coated-ferritic-stainless-steels-as-interconnects-in-solid-oxide-fuel-cells>.
- [102] F. Cheng, J. Cui, L. Wang, S. Li, J. Sun, Performance of Co[*sbnd*]Ni[*sbnd*]O spinel oxide coating on AISI 430 stainless steel as interconnect for intermediate temperature solid oxide fuel cell, *Int J Hydrogen Energy*. 42 (2017) 12477–12484. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.03.217>.
- [103] N. Hosseini, M.H. Abbasi, F. Karimzadeh, G.M. Choi, Development of Cu_{1.3}Mn_{1.7}O₄ spinel coating on ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnects, *J Power Sources*. 273 (2015) 1073–1083. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2014.10.017>.
- [104] C. Goebel, R. Berger, C. Bernuy-Lopez, J. Westlinder, J.E. Svensson, J. Froitzheim, Long-term (4 year) degradation behavior of coated stainless steel 441 used for solid oxide fuel cell interconnect applications, *J Power Sources*. 449 (2020). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2019.227480>.
- [105] T. Altan, S. Celik, Effect of surface roughness of the metallic interconnects on the bonding strength in solid oxide fuel cells, *Int J Hydrogen Energy*. 45 (2020) 35118–35129. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2020.03.136>.
- [106] B. Timurkutluk, S. Celik, E. Ucar, Effects of solid loading on joining and thermal cycling performance of glass- ceramic sealing pastes for solid oxide fuel cells, *Ceram Int*. 45 (2019) 12845–12850. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2019.03.207>.
- [107] B. Talic, V. Venkatachalam, P.V. Hendriksen, R. Kiebach, Comparison of MnCo₂O₄ coated Crofer 22 H, 441, 430 as interconnects for intermediate-temperature solid oxide fuel cell stacks, *J Alloys Compd*. 821 (2020) 153229. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.153229>.
- [108] X. Li, J.W. Lee, B.N. Popov, Performance studies of solid oxide fuel cell cathodes in the presence of bare and cobalt coated E-brite alloy interconnects, *J Power Sources*. 187 (2009) 356–362. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2008.11.018>.
- [109] A.W.B. Skilbred, R. Haugsrud, Sandvik Sanergy HT - A potential interconnect material for LaNbO₄-based proton ceramic fuel cells, *J Power Sources*. 206 (2012) 70–76. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.01.101>.
- [110] M. Casteel, D. Lewis, P. Willson, M. Alinger, Ionic Conductivity Method for measuring vaporized chromium species from solid oxide fuel cell interconnects, *Int J Hydrogen Energy*. 37 (2012) 6818–6829. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2012.01.016>.

- [111] L. Antoni, J. Mougin, A. Galerie, M. Dupeux, N. Rosman, G. Lucazeau, A.M. Huntz, In-situ determination of growth and thermal stresses in chromia scales formed on a ferritic stainless steel, *Materials and Corrosion*. 53 (2002) 486–490. [https://doi.org/10.1002/1521-4176\(200207\)53:7<486:AID-MACO486>3.0.CO;2-P](https://doi.org/10.1002/1521-4176(200207)53:7<486:AID-MACO486>3.0.CO;2-P).
- [112] L. Chen, E.Y. Sun, J. Yamanis, N. Magdefrau, Oxidation Kinetics of Mn 1.5Co1.5O₄-Coated Haynes 230 and Crofer 22 APU for Solid Oxide Fuel Cell Interconnects, *J Electrochem Soc.* 157 (2010) B931. <https://doi.org/10.1149/1.3391820>.
- [113] M. Linder, T. Hocker, L. Holzer, K.A. Friedrich, B. Iwanschitz, A. Mai, J.A. Schuler, Cr₂O₃ scale growth rates on metallic interconnectors derived from 40,000 h solid oxide fuel cell stack operation, *J Power Sources*. 243 (2013) 508–518. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.200>.
- [114] Dr.K.B. W. J. Quadackers, the prediction of breakaway oxidation for alumina forming ODS alloys using oxidation diagrams, *Materials and Corrosion*. 45 (1994) 232–241.
- [115] N.C. P. Huczkowski, V. Shemet, J. Piron-Abellan, L. Singheiser, W. J. Quadackers, Oxidation limited life times of chromia forming ferritic steels, *Materials and Corrosion*. 55 (2004) 825–830.
- [116] B. Talic, *Metallic Interconnects for Solid Oxide Fuel Cells: High Temperature Corrosion and Protective Spinel Coatings*, Norwegian University of Science and Technology, 2016. <https://brage.bibsys.no/xmlui/handle/11250/2404554>.
- [117] D.E. Alman, P.D. Jablonski, Effect of minor elements and a Ce surface treatment on the oxidation behavior of an Fe-22Cr-0.5Mn (Crofer 22 APU) ferritic stainless steel, *Int J Hydrogen Energy*. 32 (2007) 3743–3753. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.08.032>.
- [118] N.Q. Minh T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier Science, 1995.
- [119] N. Shaigan, W. Qu, D.G. Ivey, W. Chen, A review of recent progress in coatings, surface modifications and alloy developments for solid oxide fuel cell ferritic stainless-steel interconnects, *J Power Sources*. 195 (2010) 1529–1542. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2009.09.069>.
- [120] A. Brouzgou, A. Demin, P. Tsiakaras, *Interconnects for Solid Oxide Fuel Cells*, in: M. Boaro and A. A. Salvatore (Ed.), *CISM International Centre for Mechanical Sciences, Courses and Lectures*, 1st ed. Ch, 2017: pp. 119–153. https://doi.org/10.1007/978-3-319-46146-5_4.
- [121] E. Konysheva, H. Penkalla, E. Wessel, J. Mertens, U. Seeling, L. Singheiser, K. Hilpert, Chromium Poisoning of Perovskite Cathodes by the ODS Alloy Cr₅Fe₁-Y₂O₃ and the High Chromium Ferritic Steel Crofer22APU, *J Electrochem Soc.* 153 (2006) A765. <https://doi.org/10.1149/1.2172563>.

- [122] I. Viola, Chromium Poisoning of LSM-YSZ SOFC Cathodes. I. Detailed Study of the Distribution of Chromium Species at a Porous, Single-Phase Cathode, 151 (2005). <https://doi.org/10.1149/1.1806392>.
- [123] S.P. Jiang, S. Zhang, And, Y.D. Zhen, Early interaction between Fe–Cr alloy metallic interconnect and Sr-doped LaMnO₃ cathodes of solid oxide fuel cells, 2005. <https://doi.org/https://doi.org/10.1557/JMR.2005.0101>.
- [124] S.P. Jiang, X. Chen, Chromium deposition and poisoning of cathodes of solid oxide fuel cells: A review, *Int J Hydrogen Energy*. (2013). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.10.042>.
- [125] Z. Yang, M. Guo, N. Wang, C. Ma, J. Wang, M. Han, A short review of cathode poisoning and corrosion in solid oxide fuel cell, *Int J Hydrogen Energy*. 42 (2017) 24948–24959. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2017.08.057>.
- [126] V. Sauchuk, S. Megel, E. Girdauskaite, N. Trofimenko, M. Kusnezoff, A. Michaelis, Influence of protective layers on SOFC operation, *Russian Journal of Electrochemistry*. 47 (2011) 522–530. <https://doi.org/10.1134/S1023193511050107>.
- [127] T.M. Hideto Kurokawa, Kenichi Kawamura, Oxidation behavior of Fe–16Cr alloy interconnect for SOFC under hydrogen potential gradient, *Solid State Ion*. 168 (2004) 13–21.
- [128] R. Sachitanand, M. Sattari, J.E. Svensson, J. Froitzheim, Evaluation of the oxidation and Cr evaporation properties of selected FeCr alloys used as SOFC interconnects, *Int J Hydrogen Energy*. 38 (2013) 15328–15334. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.09.044>.
- [129] Hubertus Colpaert; André Luiz V da Costa e Silva, *Metallography of steels: interpretation of structure and the effects of processing*, Materials, 2018.
- [130] ThyssenKrupp, Crofer 22 APU - Material Data Sheet No. 4046, ThyssenKrupp VDM. (2010).
- [131] M. Palcut, L. Mikkelsen, K. Neufeld, M. Chen, R. Knibbe, P. v. Hendriksen, Corrosion stability of ferritic stainless steels for solid oxide electrolyser cell interconnects, *Corros Sci*. 52 (2010) 3309–3320. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2010.06.006>.
- [132] H. Falk-Windisch, J.E. Svensson, J. Froitzheim, The effect of temperature on chromium vaporization and oxide scale growth on interconnect steels for Solid Oxide Fuel Cells, *J Power Sources*. 287 (2015). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.04.040>.
- [133] T. Brylewski, M. Nanko, T. Maruyama, K. Przybylski, Application of Fe-16Cr ferritic alloy to interconnector for a solid oxide fuel cell, *Solid State Ion*. 143 (2001) 131–150. [https://doi.org/10.1016/S0167-2738\(01\)00863-3](https://doi.org/10.1016/S0167-2738(01)00863-3).
- [134] S. Fontana, R. Amendola, S. Chevalier, P. Piccardo, G. Caboche, M. Viviani, R. Molins, M. Sennour, Metallic interconnects for SOFC: Characterisation of corrosion resistance and conductivity evaluation at operating temperature of

- differently coated alloys, *J Power Sources*. 171 (2007) 652–662.
<https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.06.255>.
- [135] T. VDM, VDM Crofer 22APU Data sheet n°4146, n.d.
- [136] T. VDM, VDM Crofer 22H Data sheet n°4050, n.d.
- [137] S. Megel, C. Dosch, S. Rothe, M. Kusnezoff, N. Trofimenko, V. Sauchuk, A. Michaelis, C. Bienert, M. Brandner, A. Venskutonis, L.S. Sigl, Progress in design and performance of CFY stacks, (2015).
- [138] J.-J.J. Huang, C. Li, S. Lee, Y.-S.S. Li, Experimental assessments on the resistance to oxidation and Cr evaporation of several Fe-Cr based alloys, *Intermetallics* (Barking). 43 (2013) 162–170.
<https://doi.org/10.1016/j.intermet.2013.07.016>.
- [139] Battelle, Manufacturing Cost Analysis of 1 KW and 5 KW Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) for Auxilliary Power Applications, (2014) 119.
- [140] K.A. Columbus, Manufacturing Cost Analysis of 100 and 250 kW Fuel Cell Systems for Primary Power and Combined Heat and Power Applications, (2016).
- [141] Q. Qi, Y. Liu, Z. Huang, Promising metal matrix composites (TiC / Ni – Cr) for intermediate- temperature solid oxide fuel cell (SOFC) interconnect applications, *Scr Mater*. 109 (2015) 56–60.
<https://doi.org/10.1016/j.scriptamat.2015.07.017>.
- [142] V.J. Ferreira, D. Wolff, A. Horn, A. Morata, M. Torrell, C. Corchero, A. Taranc, 5 kW SOFC stack via 3D printing manufacturing: An evaluation of potential environmental benefits, 291 (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.apenergy.2021.116803>.
- [143] F. Tietz, H. Buchkremer, D. Sto, Components manufacturing for solid oxide fuel cells, 153 (2002) 373–381.
- [144] J.A. Scott, D.C. Dunand, Metallic sandwiches with open porosity facings and closed porosity cores for SOFC interconnects, *Materials Science & Engineering A*. 585 (2013) 32–38.
<https://doi.org/10.1016/j.msea.2013.06.086>.
- [145] A. Topcu, Performance evaluation of machined and powder metallurgically fabricated Crofer[®] 22 APU interconnects for SOFC applications, (2021).
<https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2021.06.036>.
- [146] V. Kruzhanov, V. Arnhold, Energy consumption in powder metallurgical manufacturing, (2016) 13–21.
<https://doi.org/10.1179/174329012X13318077875722>.
- [147] I. Antepará, M. Rivas, I. Villarreal, N. Burgos, F. Castro, Influence of different aspects of the SOFC anode environment on the oxidation behavior of porous samples made of crofer, *J Fuel Cell Sci Technol*. 7 (2010).
<https://doi.org/10.1115/1.4001764>.
- [148] I. Antepará, I. Villarreal, L.M. Rodríguez-Martínez, N. Lecanda, U. Castro, A. Laresgoiti, Evaluation of ferritic steels for use as interconnects and porous

- metal supports in IT-SOFCs, in: *J Power Sources*, Elsevier, 2005: pp. 103–107. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.02.084>.
- [149] A.L. I. Antepará, L. Díaz, M. Rivas, L. Otaegi, N. Gomez, I. Villarreal, Electrochemical Behavior of Metal-Supported SOFCs Under High Fuel Utilization and Their Durability, *Fuel Cell Science and Technology*. 9 (2012). <https://doi.org/https://doi-org.recursos.biblioteca.upc.edu/10.1115/1.4005616>.
- [150] US9029044B2, n.d.
- [151] Plansee, US7390456B2, n.d.
- [152] US20090117414A1, n.d.
- [153] US20060192323A1, n.d.
- [154] US10211465B2, n.d.
- [155] WO2017029639A1.pdf, (n.d.).
- [156] WO2019237217 PILA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO PLANAR, (n.d.).
- [157] Joel S. Hirschhorn, *Introduction to Power Metallurgy*, 1969.
- [158] F.V.Lenel, *Principles and Applications MPIF 1991*, n.d.
- [159] T. Horita, Chromium poisoning for prolonged lifetime of electrodes in solid oxide fuel cells - Review, *Ceram Int.* 47 (2021) 7293–7306. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.082>.
- [160] H.Y. Jung, S.H. Choi, H. Kim, J.W. Son, J. Kim, H.W. Lee, J.H. Lee, Fabrication and performance evaluation of 3-cell SOFC stack based on planar 10 cm × 10 cm anode-supported cells, *J Power Sources*. 159 (2006) 478–483. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.10.103>.
- [161] Carl. Wagner, Beitrag zur Theorie des Anlaufvorgangs, *Zeitschrift Für Physikalische Chemie*. 21B (1933) 25–41. <https://doi.org/https://doi-org.recursos.biblioteca.upc.edu/10.1515/zpch-1933-2105>.
- [162] C. Wagner, Fehlorderungserscheinungen in kristallisierten polaren Verbindungen als Grundlage für Elektronen- und Ionen-Leitung, *Zeitschrift Für Elektrochemie Und Angewandte Physikalische Chemie*. 39 (1933) 543–545. <https://doi.org/10.1002/bbpc.19330390719>.
- [163] A. S. Khanna, High Temperature Oxidation. *Handbook of Environmental Degradation of Materials*, 2nd ed., Oxford, 2012. <https://doi.org/doi:10.1016/B978-1-4377-3455-3.00005-5>.
- [164] Carl Wagner, Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals, *Progress in Solid State Chemistry*. 10 (1975) 3–16. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0079-6786\(75\)90002-3](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0079-6786(75)90002-3).
- [165] T.M. and L.S. M. Stanislawski, E. Wessel, K. Hilpert, Chromium Vaporization from High-Temperature Alloys: I. Chromia-Forming Steels and the Influence of Outer Oxide Layers, *J Electrochem Soc.* 154 (2007). <https://doi.org/10.1149/1.2434690>.
- [166] J.C.W.W. Mah, A. Muchtar, M.R. Somalu, M.J. Ghazali, Metallic interconnects for solid oxide fuel cell: A review on protective coating and deposition

- techniques, *Int J Hydrogen Energy*. 42 (2017) 9219–9229. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.195>.
- [167] H. Abdoli, S. Molin, H. Farnoush, Effect of interconnect coating procedure on solid oxide fuel cell performance, *Mater Lett*. 259 (2020) 126898. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2019.126898>.
- [168] A. Morán-Ruiz, K. Vidal, A. Larrañaga, J.M. Porrás-Vázquez, P.R. Slater, M.I. Arriortua, Evaluation of using protective/conductive coating on Fe-22Cr mesh as a composite cathode contact material for intermediate solid oxide fuel cells, *Int J Hydrogen Energy*. 40 (2015) 4804–4818. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2015.02.052>.
- [169] K. Hilpert, Chromium Vapor Species Over Solid Oxide Fuel Cell Interconnect Materials and Their Potential for Degradation Processes, *J Electrochem Soc*. 143 (1996) 3642. <https://doi.org/10.1149/1.1837264>.
- [170] P. B.Ebbinghaus, Thermodynamics of gas phase chromium species: The chromium oxides, the chromium oxyhydroxides, and volatility calculations in waste incineration processes, *Combust Flame*. 93 (1993) 119–137. [https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0010-2180\(93\)90087-J](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/0010-2180(93)90087-J).
- [171] E.J. Opila, D.L. Myers, N.S. Jacobson, I.M.B. Nielsen, D.F. Johnson, J.K. Olminky, M.D. Allendor, Theoretical and experimental investigation of the thermochemistry of $\text{CrO}_2(\text{OH})_2(\text{g})$, *Journal of Physical Chemistry A*. 111 (2007) 1971–1980. <https://doi.org/10.1021/jp0647380>.
- [172] T. Horita, Y. Xiong, H. Kishimoto, K. Yamaji, M.E. Brito, H. Yokokawa, Chromium Poisoning and Degradation at $(\text{La,Sr})\text{MnO}_3$ and $(\text{La,Sr})\text{FeO}_3$ Cathodes for Solid Oxide Fuel Cells, *J Electrochem Soc*. 157 (2010) B614. <https://doi.org/10.1149/1.3322103>.
- [173] L.S. M. Stanislawski, J. Froitzheim, L. Niewolak, W.J. Quadackers, K. Hilpert, T. Markus, M. Stanislawski, J. Froitzheim, L. Niewolak, W.J. Quadackers, K. Hilpert, T. Markus, L. Singheiser, Reduction of chromium vaporization from SOFC interconnectors by highly effective coatings, *Journal Power Sources*. 164 (2007) 578–589. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2006.08.013>.
- [174] J.C.W.W. Mah, A. Muchtar, M.R. Somalu, M.J. Ghazali, Metallic interconnects for solid oxide fuel cell: A review on protective coating and deposition techniques, *Int J Hydrogen Energy*. 42 (2017) 9219–9229. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.195>.
- [175] K.H. Tan, H.A. Rahman, H. Taib, Coating layer and influence of transition metal for ferritic stainless steel interconnector solid oxide fuel cell: A review, *Int J Hydrogen Energy*. 44 (2019) 30591–30605. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.06.155>.
- [176] M.M.V.M.S. Leandro da Conceição Laurent Dessemond, Elisabeth Djurado, Thin films of $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{MnO}_{3-\delta}$ dip-coated on Fe–Cr alloys for SOFC metallic interconnect, *Int J Hydrogen Energy*. 38 (2013) 15335–15347.

- [177] J. Froitzheim, S. Canovic, M. Nikumaa, R. Sachitanand, L.G. Johansson, J.E. Svensson, Long term study of Cr evaporation and high temperature corrosion behaviour of Co coated ferritic steel for solid oxide fuel cell interconnects, *J Power Sources*. 220 (2012) 217–227. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2012.06.092>.
- [178] Z. Yang, G.G. Xia, M.S. Walker, C.M. Wang, J.W. Stevenson, P. Singh, High temperature oxidation/corrosion behavior of metals and alloys under a hydrogen gradient, *Int J Hydrogen Energy*. 32 (2007) 3770–3777. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.08.056>.
- [179] J.C.W. Mah, A. Muchtar, M.R. Somalu, M.J. Ghazali, Metallic interconnects for solid oxide fuel cell: A review on protective coating and deposition techniques, *Int J Hydrogen Energy*. 42 (2016) 9219–9229. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2016.03.195>.
- [180] K.G.B. & H.B. W. J. Quadackers, H. Holzbrecher, Differences in Growth mechanism of Oxide Scales Formed on ODS and conventional wrought alloys, *Oxidation of Metals*. 32 (1989) 67–88.
- [181] H.S. Seo, G. Jin, J.H. Jun, D.H. Kim, K.Y. Kim, Effect of reactive elements on oxidation behaviour of Fe-22Cr-0.5Mn ferritic stainless steel for a solid oxide fuel cell interconnect, *J Power Sources*. 178 (2008) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2007.12.026>.
- [182] Z. Yang, G.G. Xia, X.H. Li, J.W. Stevenson, (Mn,Co)₃O₄ spinel coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnect applications, *Int J Hydrogen Energy*. (2007). <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2006.08.048>.
- [183] D.R. Ou, M. Cheng, Effect of pre-oxidation on the oxidation resistance of spinel-coated Fe-Cr ferritic alloy for solid oxide fuel cell applications, *J Power Sources*. 247 (2014) 84–89. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.074>.
- [184] A. LR., Durability and stability of LSCF composite cathode for intermediate-low temperature of solid oxide fuel cell (IT-LT SOFC)., 2013.
- [185] Yngve Larring, T. Norby, Spinel and Perovskite Functional Layers Between Plansee Metallic Interconnect (Cr-5 wt % Fe-1 wt % Y₂O₃) and Ceramic (La_{0.85}Sr_{0.15})_{0.91}MnO₃ Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells, *J Electrochem Soc*. 147 (9) (2000) 3251–3256.
- [186] F. Cheng, J. Sun, Fabrication of a double-layered Co-Mn-O spinel coating on stainless steel via the double glow plasma alloying process and preoxidation treatment as SOFC interconnect, *Int J Hydrogen Energy*. 44 (2019) 18415–18424. <https://doi.org/10.1016/j.ijhydene.2019.05.060>.
- [187] N. v. Gavrillov, V. v. Ivanov, A.S. Kamenetskikh, A. v. Nikonov, Investigations of Mn-Co-O and Mn-Co-Y-O coatings deposited by the magnetron sputtering on ferritic stainless steels, *Surf Coat Technol*. (2011). <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2011.08.036>.
- [188] V. Miguel-Pérez, A. Martínez-Amesti, M.L. Nó, A. Larrañaga, M.I. Arriortua, The effect of doping (Mn,B)₃O₄ materials as protective layers in different

- metallic interconnects for Solid Oxide Fuel Cells, *J Power Sources*. 243 (2013) 419–430. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.05.109>.
- [189] Preparation, structure and microwave dielectric properties of novel La₂MgGeO₆ ceramics with hexagonal structure and adjustment of its τ_f value, *Ceram Int.* 47 (2021) 7753–7763. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2020.11.115>.
- [190] T.M. and L.S. R. Trebbels, Investigation of Chromium Vaporization from Interconnector Steels with Spinel Coatings, *Journal of The Electrochemical Society*. 157 (2010).
- [191] H. Kurokawa, C.P. Jacobson, L.C. DeJonghe, S.J. Visco, Chromium vaporization of bare and of coated iron-chromium alloys at 1073 K, *Solid State Ion.* 178 (2007) 287–296. <https://doi.org/10.1016/j.ssi.2006.12.010>.
- [192] F. Smeacetto, A. de Miranda, S. Cabanas Polo, S. Molin, D. Boccaccini, M. Salvo, A.R. Boccaccini, Electrophoretic deposition of Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ on metallic interconnect and interaction with glass-ceramic sealant for solid oxide fuel cells application, *J Power Sources*. 280 (2015) 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.120>.
- [193] J.W. Stevenson, Z.G. Yang, G.G. Xia, Z. Nie, J.D. Templeton, Long-term oxidation behavior of spinel-coated ferritic stainless steel for solid oxide fuel cell interconnect applications, *J Power Sources*. (2013). <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.01.033>.
- [194] H.L. A. Petric, Electrical conductivity and thermal expansion of spinels at elevated temperatures, *Journal of Am. Ceram. Soc.* 90 (2007) 1515–1520. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2007.01522.x>.
- [195] S.P.S. and J.W.S. Zhenguo Yang Guanguang Xia, Thermal Growth and Performance of Manganese Cobaltite Spinel Protection Layers on Ferritic Stainless Steel SOFC Interconnects, *J Electrochem Soc.* 152 (2005).
- [196] M. Bobruk, S. Molin, M. Chen, T. Brylewski, P. v. Hendriksen, Sintering of MnCo₂O₄ coatings prepared by electrophoretic deposition, *Mater Lett.* 213 (2018) 394–398. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.046>.
- [197] E. Zanchi, A.G. Sabato, S. Molin, G. Cempura, A.R. Boccaccini, F. Smeacetto, Recent advances on spinel-based protective coatings for solid oxide cell metallic interconnects produced by electrophoretic deposition, *Mater Lett.* 286 (2021) 129229. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129229>.
- [198] M.A. L.V.Gambino, N.J. Magdefrau, Microstructural effects of the reduction step in reactive consolidation of manganese cobaltite coatings on Crofer 22 APU, *Materials at High Temperatures*. 32 (2015) 142–147. <https://doi.org/https://doi-org.recursos.biblioteca.upc.edu/10.1179/0960340914Z.00000000090>.
- [199] J.C.W. Mah, A. Muchtar, M.R. Somalu, M.J. Ghazali, J. Raharjo, Formation of sol-gel derived (Cu,Mn,Co)₃O₄ spinel and its electrical properties, *Ceram Int.* 43 (2017) 7641–7646. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2017.03.060>.

- [200] B. Talic, S. Molin, K. Wiik, P.V. Hendriksen, H.L. Lein, Comparison of iron and copper doped manganese cobalt spinel oxides as protective coatings for solid oxide fuel cell interconnects, *J Power Sources*. 372 (2017) 145–156. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.10.060>.
- [201] A. Masi, M. Bellusci, S.J. McPhail, F. Padella, P. Reale, J.E. Hong, R. Steinberger-Wilckens, M. Carlini, Cu-Mn-Co oxides as protective materials in SOFC technology: The effect of chemical composition on mechanochemical synthesis, sintering behaviour, thermal expansion and electrical conductivity, *J Eur Ceram Soc*. 37 (2017) 661–669. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2016.09.025>.
- [202] S. Molin, A.G. Sabato, M. Bindi, P. Leone, G. Cempura, M. Salvo, S. Cabanas Polo, A.R. Boccaccini, F. Smeacetto, Microstructural and electrical characterization of Mn-Co spinel protective coatings for solid oxide cell interconnects, *J Eur Ceram Soc*. 37 (2017) 4781–4791. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2017.07.011>.
- [203] Wei Qu et al., Yttrium, cobalt and yttrium/cobalt oxide coatings on ferritic stainless steels for SOFC interconnects, *J Power Sources*. 157 (2006) 335–350. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2005.07.052>.
- [204] A. Harthøj, T. Holt, P. Møller, Oxidation behaviour and electrical properties of cobalt/cerium oxide composite coatings for solid oxide fuel cell interconnects, *J Power Sources*. 281 (2015) 227–237. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.128>.
- [205] H. Falk-windisch, M. Sattari, J. Svensson, J. Froitzheim, Chromium vaporization from mechanically deformed pre-coated interconnects in Solid Oxide Fuel Cells, *J Power Sources*. 297 (2015) 217–223. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.07.085>.
- [206] C. Goebel, A.G. Fefekos, J. Svensson, J. Froitzheim, Does the conductivity of interconnect coatings matter for solid oxide fuel cell applications, *J Power Sources*. 383 (2018) 110–114. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2018.02.060>.
- [207] US3330697A_002-Patente Pechini.pdf, (n.d.).
- [208] F.C. Krebs, Fabrication and processing of polymer solar cells: A review of printing and coating techniques, *Solar Energy Materials and Solar Cells*. 93 (2009) 394–412. <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2008.10.004>.
- [209] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf, The evolution of “sol-gel” chemistry as a technique for materials synthesis, *Mater Horiz*. 3 (2016) 91–112. <https://doi.org/10.1039/c5mh00260e>.
- [210] B. Derby, Additive Manufacture of Ceramics Components by Inkjet Printing, *Engineering*. 1 (2015) 113–123. <https://doi.org/10.15302/J-ENG-2015014>.
- [211] P. Calvert, Inkjet printing for materials and devices, *Chemical Materials*. 13 (2001) 3299.

- [212] B. Derby, Inkjet printing ceramics: From drops to solid, *J Eur Ceram Soc.* 31 (2011) 2543–2550. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2011.01.016>.
- [213] B.D. N.Reis, C.Ainsley, N. Reis, C. Ainsley, B. Derby, Viscosity and acoustic behavior of ceramic suspensions optimized for Phase-Change Ink-jet printing, *Journal of Am. Ceram. Soc.* 88 (2005) 802. <https://doi.org/10.1111/j.1551-2916.2005.00138.x>.
- [214] B. Derby, Inkjet Printing of Functional and Structural Materials: Fluid Property Requirements, Feature Stability, and Resolution, *Annu Rev Mater Res.* 40 (2010) 395–414. <https://doi.org/10.1146/annurev-matsci-070909-104502>.
- [215] M. Mirzaei, A. Simchi, M.A. Faghihi-sani, A. Yazdanyar, Electrophoretic deposition and sintering of a nanostructured manganese-cobalt spinel coating for solid oxide fuel cell interconnects, *Ceram Int.* 42 (2016) 6648–6656. <https://doi.org/10.1016/j.ceramint.2016.01.012>.
- [216] D. Szymczewska, S. Molin, V. Venkatachalam, M. Chen, P. Jasinski, P. v. Hendriksen, Assessment of (Mn,Co)3O4 powders for possible coating material for SOFC/SOEC interconnects, *IOP Conf Ser Mater Sci Eng.* 104 (2016) 0–9. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/104/1/012017>.
- [217] F. Smeacetto, A. de Miranda, S. Cabanas Polo, S. Molin, D. Boccaccini, M. Salvo, A.R. Boccaccini, Electrophoretic deposition of Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄ on metallic interconnect and interaction with glass-ceramic sealant for solid oxide fuel cells application, *J Power Sources.* 280 (2015) 379–386. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2015.01.120>.
- [218] A.G. Sabato, E. Zanchi, S. Molin, G. Cempura, H. Javed, K. Herbrig, C. Walter, A.R. Boccaccini, F. Smeacetto, Mn-Co spinel coatings on Crofer 22 APU by electrophoretic deposition: Up scaling, performance in SOFC stack at 850 °C and compositional modifications, *J Eur Ceram Soc.* 41 (2021) 4496–4504. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2021.03.030>.
- [219] Elena G. Kalinina and Elena Yu. Pikalova, New trends in the development of electrophoretic deposition method in the solid oxide fuel cell technology: theoretical approaches, experimental solutions and development prospects, *Russian Chemical Reviews.* 88 (2019) 1179.
- [220] L. Besra, M. Liu, A review on fundamentals and applications of electrophoretic deposition (EPD), *Prog Mater Sci.* 52 (2007) 1–61. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2006.07.001>.
- [221] B. Talic, A.C. Wulff, S. Molin, K.B. Andersen, P. Zielke, H.L. Frandsen, Investigation of electrophoretic deposition as a method for coating complex shaped steel parts in solid oxide cell stacks, *Surf Coat Technol.* 380 (2019) 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2019.125093>.
- [222] E. Zanchi, B. Talic, A.G. Sabato, S. Molin, A.R. Boccaccini, F. Smeacetto, Electrophoretic co-deposition of Fe₂O₃ and Mn_{1.5}Co_{1.5}O₄: Processing and oxidation performance of Fe-doped Mn-Co coatings for solid oxide cell

- interconnects, *J Eur Ceram Soc.* 39 (2019) 3768–3777. <https://doi.org/10.1016/j.jeurceramsoc.2019.05.024>.
- [223] E. Zanchi, A.G. Sabato, S. Molin, G. Cempura, A.R. Boccaccini, F. Smeacetto, Recent advances on spinel-based protective coatings for solid oxide cell metallic interconnects produced by electrophoretic deposition, *Mater Lett.* 286 (2021) 129229. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2020.129229>.
- [224] B. Talic, H. Falk-Windisch, V. Venkatachalam, P.V. Hendriksen, K. Wiik, H.L. Lein, Effect of coating density on oxidation resistance and Cr vaporization from solid oxide fuel cell interconnects, *J Power Sources.* 354 (2017) 57–67. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2017.04.023>.
- [225] M. Bobruk, S. Molin, M. Chen, T. Brylewski, P. v. Hendriksen, Sintering of MnCo₂O₄ coatings prepared by electrophoretic deposition, *Mater Lett.* 213 (2018) 394–398. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2017.12.046>.
- [226] Y. Zhang, A. Javed, M. Zhou, S. Liang, P. Xiao, Fabrication of Mn-Co spinel coatings on Crofer 22 APU stainless steel by electrophoretic deposition for interconnect applications in solid oxide fuel cells, *Int J Appl Ceram Technol.* 11 (2014) 332–341. <https://doi.org/10.1111/ijac.12013>.
- [227] E. Zanchi, J. Ignaczak, B. Kamecki, P. Jasiński, S. Molin, A.R. Boccaccini, F. Smeacetto, Manganese–cobalt based spinel coatings processed by electrophoretic deposition method: The influence of sintering on degradation issues of solid oxide cell oxygen electrodes at 750°C, *Materials.* 14 (2021). <https://doi.org/10.3390/ma14143836>.
- [228] -----, ES 2 527 433 T3, 2015.
- [229] ASTM B 212-89, n.d.
- [230] C. Jia, Y. Wang, S. Molin, Y. Zhang, M. Chen, M. Han, High temperature oxidation behavior of SUS430 SOFC interconnects with Mn-Co spinel coating in air, *J Alloys Compd.* 787 (2019) 1327–1335. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2019.01.015>.
- [231] R.K. Nekouei, A.P. Soleymani, S. Akhavan, A.A. Nasrabadi, A.A. Samani, *Journal of Physical Chemistry and Electrochemistry*, *Journal of Physical Chemistry and Electrochemistry.* 2 (2013) 39–48.
- [232] M. Reisert, A. Aphale, P. Singh, Solid oxide electrochemical systems: Material degradation processes and novel mitigation approaches, *Materials.* 11 (2018). <https://doi.org/10.3390/ma11112169>.
- [233] D. Szymczewska, S. Molin, M. Chen, P. Vang Hendriksen, P. Jasinski, Ceria based protective coatings for steel interconnects prepared by spray pyrolysis, *Procedia Eng.* 98 (2014) 93–100. <https://doi.org/10.1016/j.proeng.2014.12.493>.
- [234] T. Brylewski, A. Gil, A. Rakowska, S. Chevalier, A. Adamczyk, J. Dabek, A. Kruk, M. Stygar, K. Przybylski, Improving the physicochemical properties of Fe-25Cr ferritic steel for SOFC interconnects via Y-implantation and Y₂O₃-deposition,

- Oxidation of Metals. 80 (2013) 83–111. <https://doi.org/10.1007/s11085-012-9345-z>.
- [235] H. Ebrahimi, M. Zandrahimi, Evaluation of the parabolic rate constant during different types of oxidation tests for spinel coated Fe-17%Cr alloy, *Oxidation of Metals*. 75 (2011) 125–141. <https://doi.org/10.1007/s11085-010-9224-4>.
- [236] V. Metals, Crofer 22 H Material Data Sheet No. 4050, (2010).
- [237] E. Alvarez, A. Meier, K.S. Weil, Z. Yang, Oxidation kinetics of manganese cobaltite spinel protection layers on Sanergy HT for solid oxide fuel cell interconnect applications, *Int J Appl Ceram Technol*. 8 (2011) 33–41. <https://doi.org/10.1111/j.1744-7402.2009.02421.x>.
- [238] S.R. Akanda, N.J. Kidner, M.E. Walter, Spinel coatings on metallic interconnects: Effect of reduction heat treatment on performance, *Surf Coat Technol*. 253 (2014) 255–260. <https://doi.org/10.1016/j.surfcoat.2014.05.049>.
- [239] H. Zhang, Z. Zhan, X. Liu, Electrophoretic deposition of (Mn,Co)₃O₄ spinel coating for solid oxide fuel cell interconnects, *J Power Sources*. 196 (2011) 8041–8047. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2011.05.053>.
- [240] P. Huczowski, N. Christiansen, V. Shemet, L. Niewolak, L. Singheiser, W.J. Quadackers, N. Christicmsen, V. Shemet, L. Niewolak, J. Piron-Abellan, L. Singheiser, W.J. Quadackers, Growth mechanisms and electrical conductivity of oxide scales on ferritic steels proposed as interconnect materials for SOFC's, *Fuel Cells*. 6 (2006) 93–99. <https://doi.org/10.1002/fuce.200500110>.
- [241] Hydrogen Europe, Strategic Research and Innovation Agenda Final Draft - SRIA, 2020.
- [242] COLCIENCIAS, Documento de política nacional de ciencia y tecnología e innovación N° 1602, 2016.

ANEXO 1

PROYECTO COSIN

El proyecto CoSin (comrdi15-1-0037) forma parte de la comunidad RIS3CAT Energía creada a través de ACCIÓ por la Generalitat de Catalunya cofinanciado por el Fondo Europeo de Desarrollo Regional de la Unión Europea en el marco del programa operativo FEDER de Catalunya 2014-2020. En esta comunidad de energía se engloban proyectos de investigación industrial, desarrollo experimental e innovación orientados a transformar el sector energético hacia un modelo más sostenible y eficiente. Tal y como se ha comentado a lo largo de este trabajo, las energías renovables a gran escala presentan un gran reto a resolver como es su almacenaje químico, por lo que el objetivo de nuestra parte dentro del proyecto CoSin ha sido desarrollar combustibles sintéticos a partir de agua y el CO₂ de la línea de servicio de la planta EDAR y del sistema de enriquecimiento del biogás respectivamente.

Los esfuerzos del proyecto se han centrado en el diseño, construcción y operación experimental de una planta prototipo que ha integrado la producción biometano, mediante la separación del CO₂ y CH₄ del biogás, y la posterior transformación del CO₂ del propio biogás o del biometano en un gas rico en metano (>98%) mediante la reacción controlada con hidrógeno, procedente de la electrólisis de agua.

El desarrollo de tecnologías más eficientes para la obtención del hidrógeno a partir de electrólisis de agua a alta temperatura (SOEC) o de la coelectrólisis conjunta de H₂O y CO₂ para obtener mezclas controladas de H₂ y CO como elementos de entrada para diferentes rutas de síntesis química ha sido nuestra función dentro del proyecto con la incorporación del demostrador de SOEC y Co-SOEC. La previa validación del equipo y el diseño escogido han sido claves para el éxito de nuestra parte dentro del proyecto debido a las condiciones de operación en las que debía realizar las pruebas. Una vez validado el prototipo y el *stack* comercial en nuestras instalaciones de AMES y dentro del marco del proyecto CoSIN, se trasladó el demostrador al EDAR de Riu-Sec de Sabadell para conectarlo a la planta de generación de biometano. La figura 166 muestra un esquema global de proyecto CoSIN y las empresas/centros de investigación colaboradores dentro del proyecto. Se resalta cada una de las partes del proyecto en que han colaborado cada uno de los *partnes*.



Fig. 167 Esquema del proyecto CoSIN COMRDI15-1-0037: Combustibles Sintéticos.

Nuestro objetivo era poder desarrollar un sistema de generación de conversión de energía eléctrica en hidrógeno y *syngas*³⁴ para la posible generación de combustibles sintéticos por reacción catalítica. Como ya se ha comentado a lo largo de este trabajo, la tecnología SOEC vislumbra altas eficiencias (> 90%), régimen de operación dinámico (acoplable a renovables) y altos ritmos de producción (> 10 kA/m² de corriente inyectada i > 200 mol H²/h·m²). A través de este proyecto y mediante este trabajo se ha avanzado en la tecnología de coelectrólisis para la generación de gas de síntesis (H₂/CO) a partir de H₂O y CO₂ se encuentra en una fase de investigación y desarrollo ya que se ha construido y acoplado el primer demostrador de esta tecnología en una planta industrial en funcionamiento. Las siguientes imágenes muestran la fase de acoplamiento del prototipo a la planta EDAR de Riu-Sec de Sabadell (figura 167).

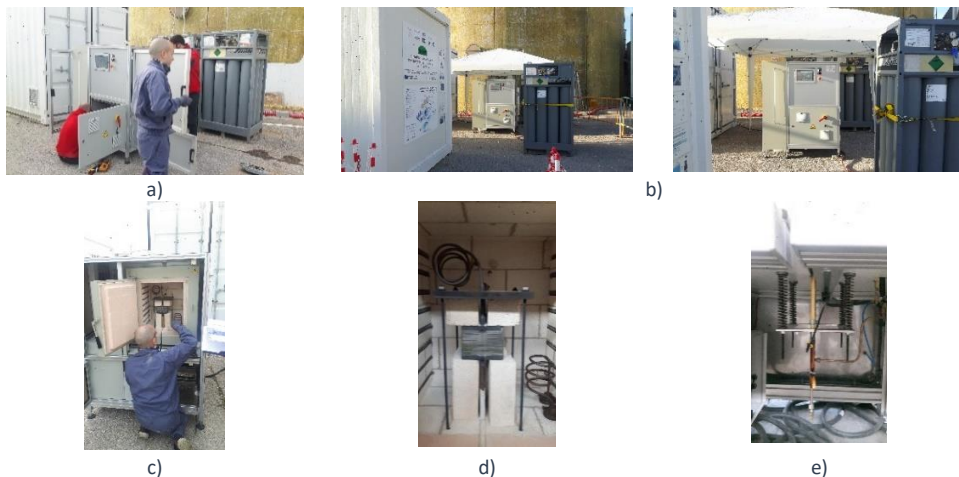


Fig. 168 Acoplamiento del prototipo a planta EDAR de Riu-Sec de Sabadell: a) Montaje y acoplamiento, b) Ubicación final, c) Montaje stack comercial, d) entrada/salida gases, e) sistema de apriete/carga del stack

³⁴ Gas de síntesis

Una vez ubicado en la planta depuradora de EDAR de Riu-Sec de Sabadell se ha realizado una nueva curva de polarización a 750°C en modo electrólisis donde se observan una ratio de conversión de agua a hidrógeno del 80% bajo condiciones de 18A de corriente y 42 V, parámetros que corresponden a una producción de más de 8 mol/h H₂. Una vez validado el equipo en el EDAR se ha decidido testear bajo diferentes modos de funcionamiento. La gráfica 168 muestra la evolución del voltaje, corriente y temperatura en función del tiempo. Tras estos controles se decidió dejar el equipo funcionando bajo condiciones fijadas de corriente de 15A durante 2h. Durante este período se estima que produjeron 16 moles de hidrógeno. Para poder verificar la estabilidad térmica del sistema se dejó el prototipo en modo de reposo sin corriente (OCV).

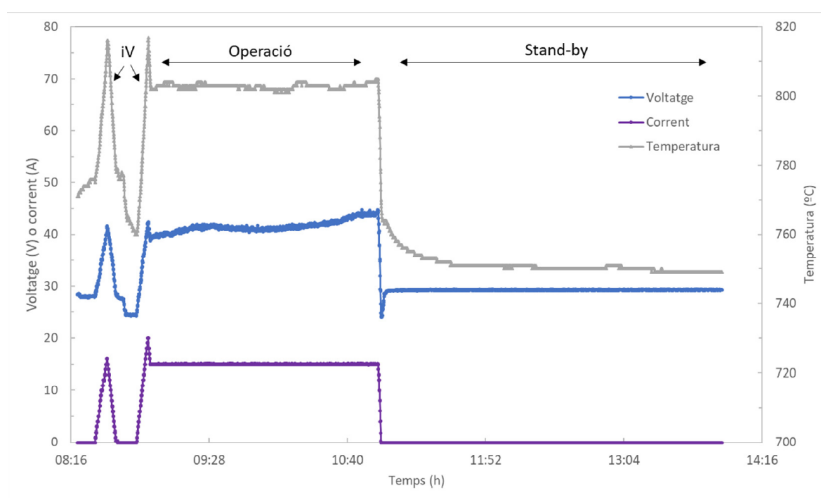


Fig. 169 Gráfica de evolución en el tiempo del voltaje y de la temperatura con variación de la corriente en modo de operación y modo de *standby*

Con la finalidad de simular el comportamiento del sistema si estuviera acoplado a fuentes renovables con generación discontinua se ha realizado un ensayo dinámico con variaciones de corriente y caudal de gases. La figura 169 muestra los perfiles obtenidos en las diferentes condiciones de composición y caudal de gases que simulan en cambio de corriente como si se acoplara a un sistema de alimentación eléctrica intermitente de fuentes renovables.

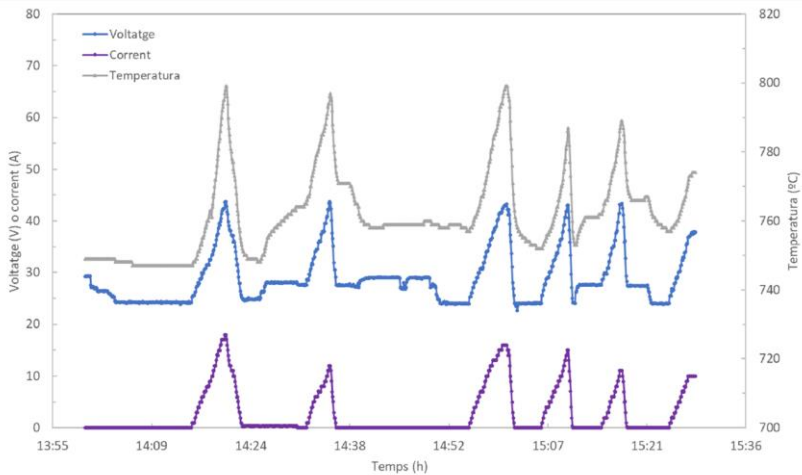


Fig. 170 Gráfica de evolución del voltaje y la temperatura en el tiempo según variaciones de corriente que pueden resultar de fuentes de energía renovable

El último ensayo que se realiza en la validación es la de operar en modo endotérmico sometido a una corriente que permite una obtención de un voltaje por debajo de 1.3 V por celda (< 42 V). La figura 170 muestra que a una corriente de 10 A donde el voltaje se mantiene por debajo de los 42 V y la temperatura muestra un perfil estable que muestra una estabilidad del sistema y del prototipo diseñado y construido.

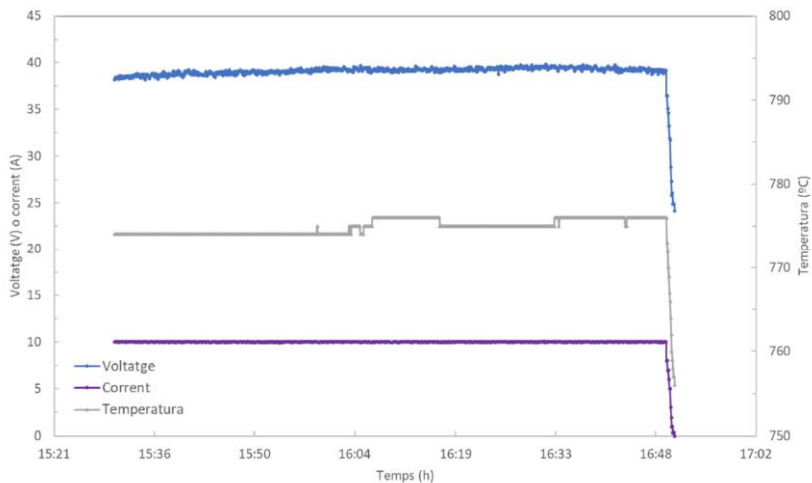


Fig. 171 Gráfico de evolución del voltaje y la temperatura en el tiempo bajo corriente de 10 A en modo de operación endotérmico

ANEXO 2

PROTOCOLOS MODO DE TRABAJO SOEC

Se han definido protocolos de arranque, funcionamiento y parada en el funcionamiento adaptadas a un sistema SOEC, así como las intervenciones a realizar en caso de emergencias y/o anomalías en el funcionamiento del prototipo. Está basado para un stack de 30 celdas con una superficie activa de cada celda de 38 cm². Los valores definidos en este protocolo, deben ser escalados en caso de que el stack instalado no cumpla estas características (p.e. cambios en el área activa o en el número de celdas apiladas). Se definen protocolos para diversos modos:

- **Modo arranque por primera vez** (con electrodo de combustible (FE) oxidado), **operación y parada** (considerando un stack previamente tratado para su sellado)
 - a) Etapa de **calentamiento**: aumentar la temperatura del horno hasta 750-800 °C a una velocidad de 1 °C/min, pasando un caudal de 2 L/min N₂ (en FE) y 5 L/min aire (en electrodo de oxígeno (OE)).
 - b) Etapa de **acondicionamiento** en temperatura y gases: durante 1 h a 750-800 °C, mantener un caudal de 5 L/min N₂ (en FE) y 10 L/min aire (en OE).
 - c) Etapa de **reducción**: mantener a 750-800 °C, cambiar los caudales de H₂ y N₂ (en FE) según la tabla 39. Mantener el aire a 10 L/min (en OE).

Tabla 41 Caudales de aire, nitrógeno e hidrógeno en función del tiempo a aplicar en la etapa de reducción de la celda

Tiempo (min)	Δt (min)	Aire (L/min)	N ₂ (L/min)	H ₂ (L/min)
0	90	10	4.5	0.5
90	30	10	4.0	1.0
120	20	10	3.5	1.5
140	10	10	3.0	2.0
150	10	10	2.5	2.5
160	10	10	2.0	3.0
170	10	10	1.0	4.0
180	20	10	0	5.0

Al final de la etapa de reducción de la celda, la tensión del *stack* tiene que encontrarse entre 33 y 36 V (equivalente a 1.1 – 1.2 V por celda para modo SOFC y 0.82 V por celda para modo SOEC).

- d) **Establecimiento de los gases** para funcionar en modo SOEC o co-SOEC: aumentar poco a poco el caudal de H₂O o CO₂ hasta el valor deseado y

después reducir el caudal de H₂ (tabla 40). En SOEC, la composición final tiene que ser: 90/10 vol% H₂O/H₂. En co-SOEC la composición final tiene que ser: 65/25/10 vol% H₂O/CO₂/H₂. En este estudio, aunque el prototipo fabricado está diseñado para poder trabajar en modo Co-SOEC no se ha testado.

Tabla 42 Establecimiento del caudal de gases (aire, nitrógeno, hidrógeno) en función del tiempo para el establecimiento de estos en el modo de funcionamiento SOEC o Co-SOEC

Tiempo (min)	Δt (min)	Aire (L/min)	H ₂ (L/min)	H ₂ O (% caudal final)	CO ₂ (% caudal final)
0	2	10	5.0	10	10
2	2	10	5.0	30	30
4	2	10	5.0	50	50
6	2	10	5.0	75	75
8	2	10	5.0	100	100
10		10	Caudal deseado	100	100

- **Modo operación SOEC (entregando potencia):**

Dependiendo si se trabaja en operación puntual o durante horas se han propuesto dos modos diferenciados de trabajo:

- Operación puntual de segundo o minutos. Modo **alto rendimiento**: *fuel utilization* (FU)³⁵ entre 70-80 %.
- Operación durante horas. Modo máx. **durabilidad stack** (aconsejable): *fuel utilization* (FU) inferior a 60 %.

Se deben seguir una serie de precauciones como son:

- Cambiar primero los caudales con los valores correspondientes a la corriente final deseada y el modo de funcionamiento elegido.
- Aumentar el corriente en pasos de 2 A hasta el valor elegido y mantener 1 min entre cada paso.
- Una vez el *stack* se encuentre en funcionamiento, el voltaje tiene que mantenerse por debajo de 42 V (1,4 V/celda). Si este valor es superior, es necesario bajar la corriente y/o aumentar los caudales de los combustibles para disminuir el *fuel utilization* (FU).

³⁵ FU es el combustible útil que se calcula a partir del calculado que se necesita para llevar a cabo la reacción y el que se aplica como caudal

Las tablas 41 contienen los valores de caudal de gas (aire, hidrógeno, agua) para trabajar en modo SOEC de cada valor de corriente.

Tabla 43 Valores de caudal de gas (aire, hidrógeno, agua) para trabajar en modo durabilidad o alto rendimiento del sistema SOEC

SOEC (90/10 H₂O/H₂)

Corriente de (A)	Fuel Utilization 60 %			Fuel Utilization 80 %		
	H ₂ O (L/min)	H ₂ (L/min)	Aire (L/min)	H ₂ O (L/min)	H ₂ (L/min)	Aire (L/min)
1	0.35	0.04	10	0.26	0.03	10
2	0.70	0.08	10	0.52	0.06	10
4	1.39	0.15	10	1.04	0.12	10
6	2.09	0.23	10	1.57	0.17	10
8	2.79	0.31	10	2.09	0.23	10
10	3.48	0.39	10	2.61	0.29	10
12	4.18	0.46	10	3.13	0.35	10
14	4.88	0.54	10	3.66	0.41	10
16	5.57	0.62	10	4.18	0.46	10
18	6.27	0.70	10	4.70	0.52	10
20	6.96	0.77	10	5.22	0.58	10
22	7.66	0.85	10	5.75	0.64	10
24	8.36	0.93	10	6.27	0.70	10

- **Modo *Stand-by* (manteniendo el *stack* en OCV a temperatura de operación):**
 - a) Modo máx. **durabilidad *stack*** (aconsejable): 0,5 L/min H₂ + 4 L/min N₂ – 5 L/min Aire
 - b) **Ahorro combustible:** 3 L/min de 5% H₂-Ar/N₂ (o 0,25 L/min H₂ + 2 L/min N₂) – 5 L/min Aire

- **Modo enfriamiento:**

Disminuir la temperatura del horno hasta la temperatura ambiente a una velocidad de 1 °C/min, manteniendo unos caudales de protección de 3 L/min de 5% H₂-Ar/N₂ – 5 L/min Aire.

- **Arranque para las siguientes veces (con FE reducido):**
 - a) **Calentamiento:** aumentar la temperatura del horno hasta que la temperatura del *stack* sea de 750-800 °C a una velocidad de 1 °C/min, pasando unos caudales de protección de 1,5-3 L/min de 5% H₂-Ar/N₂ (o 0,2-1 L/min H₂ + 1,5-3 L/min N₂) y 5-10 L/min aire.

- b) **Acondicionamiento** en temperatura y gases, una vez a la temperatura elegida, ajustar el caudal de H₂ a 5 L/min y el aire a 10 L/min y mantenerlo un mínimo de 30 min, para comprobar el valor de OCV. Un valor por debajo de 1.0 V x n° de celdas (30 V) indica presencia de fugas mediante celdas o sellos deteriorados.
- c) Volver al punto d) del protocolo de Modo de arranque por la primera vez.

PROTOCOLOS DE EMERGENCIA

Se han generado una serie de protocolos de emergencia en base a los parámetros de operación siguientes:

- a) OCV (*open circuit voltage*)
- b) Potencia del *stack* entregada en operación
- c) Temperatura del *stack*
- d) Temperatura del horno
- e) Caudal de H₂ (mezcla de H₂ y gas inerte)
- f) Caudal de gas inerte (N₂ o Ar)
- g) Caudal de aire

Los protocolos en caso de emergencia deben poder ser controlados, es decir, el operador debe poder activar o desactivar las seguridades que inician los protocolos de emergencia para que no se disparen durante las fases transitorias de inicialización del *stack*.

Emergencia 1: Sobrecalentamiento del *stack* (> 30 °C) por hipotética fuga de H₂ y/o rotura de celdas.

- 1) **Acción 1:** Poner el *stack* en punto de operación OCV → parar la corriente.
- 2) **Acción 2:** Cerrar la entrada de H₂, H₂O y CO₂ en la cámara del FE.
- 3) **Acción 3:** Alimentar con 5% H₂ / gas inerte (Ar o N₂).

Sobre decisión del operador: [**Acción 4:** Enfriar el sistema hasta temperatura ambiente.]

Emergencia 2: Aumentación significativa de la potencia del *stack* (**U > 1.4 V/celdas, > 42 V por 30 celdas**).

- 1) **Acción 1:** Poner el *stack* en punto de operación OCV.

- 2) **Acción 2:** Si el OCV es correcto: Verificar los caudales de gas, H₂, H₂O y CO₂ en la cámara del FE y aire en la cámara del OE. Si OCV no es correcto, aplicar emergencia 3.
- 3) **Acción 3:** Si los caudales están correctos: Verificar las temperaturas del stack/horno. Si caudales no están correctos, aplicar **emergencia 4**.
- 4) **Acción 4:** Si hay sobrecalentamiento del stack: Aplicar **Emergencia 1**.

Si las temperaturas del *stack*/horno están correctas: El *stack* ha perdido rendimiento, pero se puede continuar en operación sin problema de seguridad.

Emergencia 3: Pérdida significativa del OCV del stack (**en H₂ puro: U < 0.9 V/celdas, < 27 V por 30 celdas, en SOEC/Co-SOEC: < 0.8 V/celdas, < 24 V por 30 celdas**).

- 1) **Acción 1:** Verificar los caudales de gas, H₂, H₂O y CO₂ en la cámara del FE y aire en la cámara del OE.
- 2) **Acción 2:** Si los caudales están correctos: Verificar las temperaturas del stack/horno. Si caudales no están correctos, aplicar emergencia 4.
- 3) **Acción 3:** Si hay sobrecalentamiento del *stack*: Aplicar **Emergencia 1**.

Si las temperaturas del *stack*/horno están correctas: puede ser que hay una fuga de una cámara a la otra o hipotéticamente algún elemento mide mal (sonda de temperatura, *massflow*), aplicar **Emergencia 1**.

Emergencia 4: Pérdida significativa del caudal de N₂, H₂, H₂O, CO₂ y/o aire del *stack* (caudal < **0.7 consigna** si modo máx. durabilidad *stack* o caudal < **0.9 consigna** si modo ahorro combustible).

- 1) **Acción 1:** Verificar las presiones de las líneas de gases y el depósito de agua, en caso de falta de suministro, aplicar **Emergencia 1**.

