



VII encuentro
Participación de la
Mujer
en la Ciencia



CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN ÓPTICA, A.C.



REDUCCIÓN QUÍMICA DE NiO-8YSZ PARA LA OBTENCIÓN DE CERMETS Ni-8YSZ ÚTILES COMO ÁNODOS EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

A.M. Bolarín-Miró^a, J.A. Betancourt^a, F. Sánchez-De Jesús^a, C.A. Cortés-Escobedo^b, F. Legorreta-García^b, L.E. Hernández-Cruz^b

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Hidalgo, México, anabolarin@msn.com

^bCentro de Investigación e Innovación Tecnológica, Instituto Tecnológico Nacional, México D.F., México

RESUMEN

Las celdas de combustible de óxido sólido (CCOS) del tipo mini-tubulares soportadas en el ánodo, presentan numerosas ventajas frente a las tradicionales. Los ánodos de estas celdas se obtienen a base de un cermet Ni-8YSZ, el cual se puede procesar mediante prensado y posterior reducción con hidrógeno del compuesto NiO-8YSZ. En este trabajo se realiza un estudio termodinámico sobre las condiciones de procesamiento y tratamiento térmico de reducción necesarias para obtener un cermet útil como ánodo en las CCOS. Se fabricaron compactos de mezcla de NiO-8YSZ-, modificando la relación en peso de los componentes: 30, 50 y 70% en peso de NiO. Las presiones de compactación se variaron desde 200 hasta 600 MPa. Posteriormente se sinterizaron a 1100°C durante 2 h. El proceso de reducción se llevó a cabo en atmósfera de H₂, durante la sinterización. La densidad y porosidad de los compactos se determinó por la técnica de Arquímedes. La técnica de microscopía electrónica de barrido permitió realizar una descripción cualitativa de la morfología de los poros, así como la presencia y homogeneidad del Ni metálico en el cermet. Los resultados muestran que es posible obtener cermets de Ni-8YSZ en las condiciones experimentales ensayadas, que podrían ser útiles como ánodos en celdas de combustible por su elevada conductividad eléctrica inducida por el Ni.

1. INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) son dispositivos electroquímicos que permiten generar energía eléctrica a partir de la energía de una reacción química [1]. Estas se destacan porque pueden emplear hidrocarburos como combustible en lugar de H₂ principalmente CH₄ [2]. El ánodo es la parte de la pila que está en contacto con el combustible y debe ser un material poroso a la vez que conductor eléctrico en el cual el H₂ o el CO se oxiden por el oxígeno transportado electroquímicamente a través del electrolito. De acuerdo con diversos reportes [3], tanto por sus propiedades de reformación de hidrógeno, como de adsorción del mismo, para su uso en ánodos de celdas de combustible de óxidos sólidos, el níquel es el elemento utilizado más ampliamente.

Por otro lado, dada su dificultad de procesamiento de mezclas Ni-8YSZ, comúnmente se utiliza el óxido de níquel como precursor NiO-8YSZ, para posteriormente reducirse,. Además, el Ni es estable en contacto con la YSZ, y aunque el NiO se disuelve en pequeña cantidad en la fase cúbica de la YSZ, no se han reportado efectos negativos en la reacción de oxidación electroquímica. Uno de los problemas de este material es su alto coeficiente de expansión térmica respecto a la YSZ. Por esta razón, el Ni es empleado como cermet de zirconia (ZrO₂) estabilizada con ytria (Y₂O₃) al 8% en peso, para estabilizar la fase cúbica [4] mezclado en proporciones en peso de 30, 50 y 70% de partículas de Ni metálico obtenido a partir de la reducción del NiO.



El objetivo de este trabajo es establecer las condiciones teóricas de reducción del NiO, para obtener cermet Ni-8YSZ (con diferentes porcentajes en peso) y posteriormente obtener y caracterizar estos compuestos experimentalmente, para su posible aplicación como ánodos en celdas de combustible.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Se realizó un análisis teórico del proceso de reducción, empleando el software HSC Chemistry 5.1[®] [5] y el diagrama de Ellingham [6], los cuales permitieron establecer las condiciones óptimas de reducción del óxido de níquel sin afectar al 8YSZ. Además, se obtuvo el cambio en la energía libre de Gibbs para temperaturas entre 100 y 1000 °C, para determinar la espontaneidad de las probables reacciones secundarias, como la reducción de la YSZ, formación de hidróxidos de zirconio, etc.

Paralelamente, mezclas de polvos de NiO (sigma-aldrich 99.9% en peso de pureza) y 8YSO (sigma-aldrich 99.9% en peso de pureza) en proporciones 7:3, 1:1 y 3:7 en peso, respectivamente, se prensaron mediante compactación uniaxial en una prensa hidráulica, modificando la presión de compactación desde 200 hasta 800 MPa. Los compactos fueron sinterizados en atmósfera reductora de hidrógeno (100%) a 1100°C durante 2h, para promover la reducción del NiO. Se realizó la caracterización de los cermet empleando difracción de RX, microscopía electrónica (ME) y espectroscopia de dispersión de energía (EDS).

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para determinar la temperatura a la cual se efectúa la reducción del óxido de níquel para obtener níquel metálico, se utilizó el diagrama de Ellingham, que se muestra en la

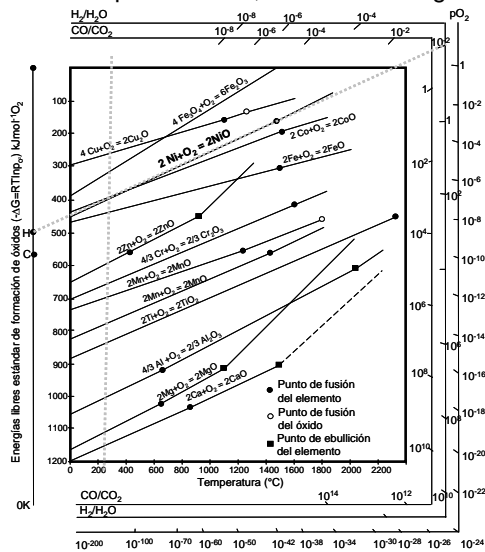


Figura 1. Diagrama de Ellingham.

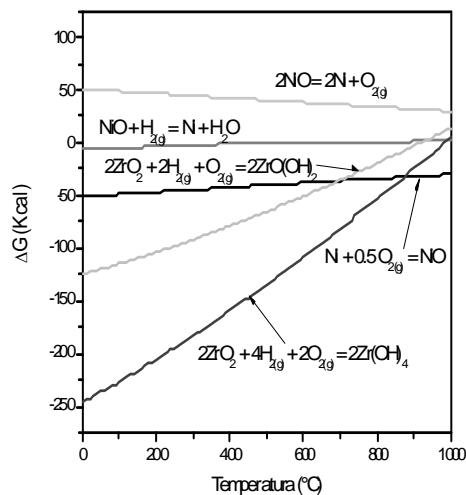


Figura 2. Determinación de la energía libre de Gibbs de las probables reacciones principal y secundarias en un rango de temperaturas de 0 a 1000°C.

. En este diagrama se trazó una línea que uniera en el nomograma el punto correspondiente al hidrógeno y una relación de presiones parciales H_2/H_2O de 10^{-2} . En la intersección de ésta línea con aquella correspondiente a la reacción $Ni+O_2=2NiO$ se trazó una línea paralela al eje vertical para determinar la temperatura a la cual se efectúa esta reacción. El resultado de la



VII encuentro
Participación de la
Mujer
en la Ciencia



intersección de ésta línea vertical con el eje horizontal, dio como resultado una temperatura de reacción de aproximadamente 250°C. Así, la temperatura a la cual ocurre el equilibrio en esta reacción es de aproximadamente 250°C. Sin embargo, con el objeto de que el equilibrio de ésta reacción se desplazara hacia el níquel elemental mas oxígeno, se realizó el tratamiento térmico en medio reductor (hidrógeno) 1100 ° C durante 2 horas, con lo cual se garantizaría la reducción completa de compactos NiO-8YSZ.

Por otro lado, dado que pueden existir reacciones secundarias asociadas con la presencia de hidrógeno y con la energía suministrada al sistema, se realizó un estudio termodinámico de éstas posibles reacciones, que se muestran a continuación:



Para determinar la factibilidad de estas reacciones, se realizó el cálculo del cambio de la energía libre de Gibbs asociado con las temperaturas de 0 a 1000°C. Este cálculo se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** En esta figura se puede observar que la reacción (1) tiene una ΔG negativa, mientras que la inversa (5) es positiva en todas las temperaturas. Esto nos indica que la reacción tiende hacia la oxidación del níquel, ya que es espontánea en esa dirección.

Sin embargo, al realizar el cálculo para la reacción de reducción del óxido de níquel en presencia de hidrógeno (2), se observa que aproximadamente a 800°C la reacción (2) presenta una ΔG de cero y a partir de esta temperatura la ΔG es positiva, lo que indica que ésta se da hacia el lado inverso, hacia la formación del NiO.

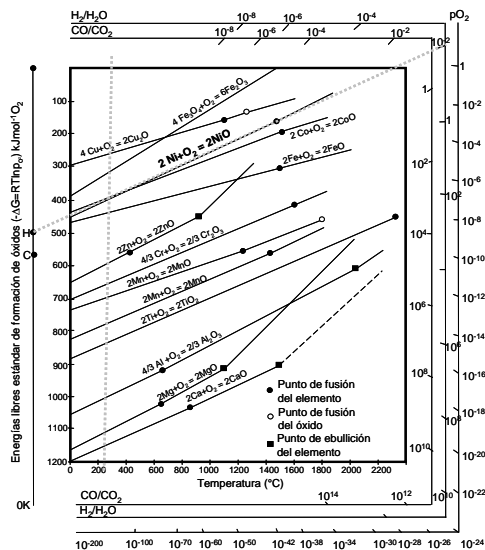


Figura 1. Diagrama de Ellingham.

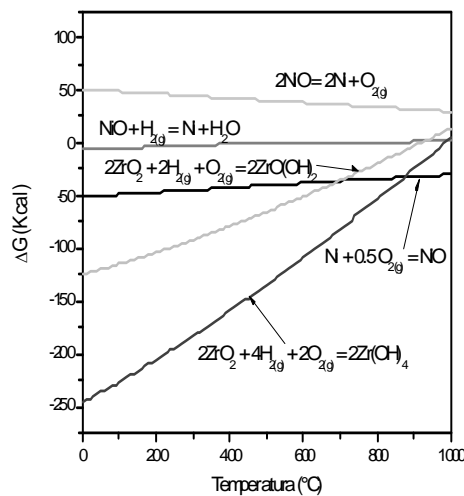


Figura 2. Determinación de la energía libre de Gibbs de las probables reacciones principal y secundarias en un rango de temperaturas de 0 a 1000°C.

Otra de las reacciones que podría repercutir negativamente en la reducción que se busca, es la de la zirconia con el hidrógeno y el oxígeno que se libere de la reacción (5) o que esté presente debido a impurezas. Las reacciones probables que pueden llevarse a cabo entre la zirconia, el



VII encuentro
Participación de la
Mujer
en la Ciencia



CENTRO DE INVESTIGACIONES
EN ÓPTICA, A.C.



oxígeno y el hidrógeno se representan en las ecuaciones (3) y (4), para la formación de hidróxidos de zirconio. Una vez más, se determinó la espontaneidad de dichas reacciones en diferentes temperaturas y el resultado de los cálculos también se muestra en la **¡Error! No se encuentra el origen de la referencia..** Aquí podemos observar que la ΔG es negativa hasta antes de 900°C , por lo que podrían darse estas reacciones en el rango de temperaturas de trabajo, si se tiene una relación molar de por lo menos 2:2:1 de $\text{ZrO}_2:\text{H}_2:\text{O}_2$.

De acuerdo con los datos teóricos analizados, se concluye que las condiciones seleccionadas de atmósfera, tiempo y temperatura son las adecuadas para reducir de un modo selectivo al $\text{NiO} \rightarrow \text{Ni}^0$, para así obtener el cermet Ni-YSZ (ánodo). Los diagramas de difracción de los compactos de mezclas en verde (prensados) y sinterizados (reducidos), se muestran en la Figura 3 y 4 respectivamente.

En la Figura 3 se pueden observar, en los diagramas de difracción, las reflexiones correspondientes a cada una de las fases presentes de los materiales de partida, NiO y 8YSZ (Y_2O_3 y ZrO_2), pudiéndose apreciar como varía la altura relativa de los picos en función del cambio de las proporciones de cada uno de los materiales. Lo anterior ayuda a confirmar la presencia de los polvos de partida en los compactos. Paralelamente, en la Figura 4 es posible distinguir que los picos correspondientes al NiO se han desvanecido y han aparecido unas nuevas reflexiones, correspondientes a la presencia de Ni metálico, lo cual confirma que el proceso de reducción se llevó a cabo de un modo exitoso.

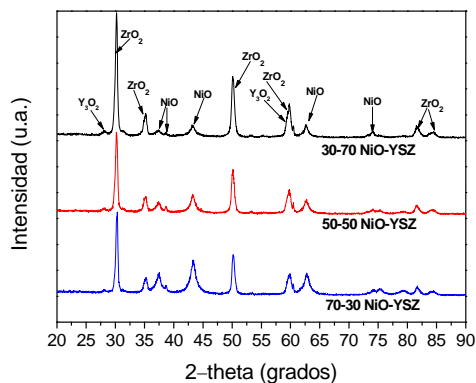


Figura 3. Diagramas de difracción de mezclas NiO-8YSZ en verde, para diferentes proporciones.

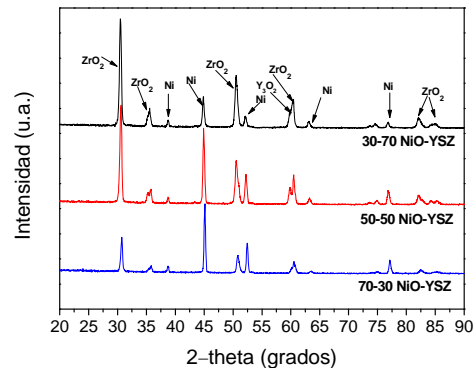


Figura 4. Diagramas de difracción de mezclas NiO-8YSZ sinterizados, para diferentes proporciones.

La Figura 5 muestra una comparación de los compactos 50:50 en verde (parte superior) y sinterizados (parte inferior), los cuales confirman que el níquel se reduce sin afectar el resto de componente del cermet (YSZ). Para ésta composición la reducción del NiO es total, dado que no se aprecian los picos correspondientes a esta fase en el compacto sinterizado. En la Figura 6 se presenta el efecto de la presión de compactación sobre la reducción de los óxidos, a través de los diagramas de difracción de compactos prensados a diferentes presiones, 200 y 800 MPa y posteriormente sinterizados en las condiciones de 1100°C , en atmósfera de H_2 durante 2 horas. Del análisis de los difractogramas es posible concluir que en las condiciones de presión seleccionadas, de 200 hasta 800 MPa, no se produce efecto negativo de la densificación sobre la capacidad de reducción del H_2 sobre NiO , por lo tanto, en al incrementar la presión (densidad de los compactos) no se hace más difícil el contacto gas reductor-cerámico disminuyendo la cantidad de NiO reducido. Lo anterior se evidencia al observar las



VII encuentro
Participación de la
Mujer
en la Ciencia



mismas reflexiones en los difractogramas, independientemente de la presión de compactación seleccionada.

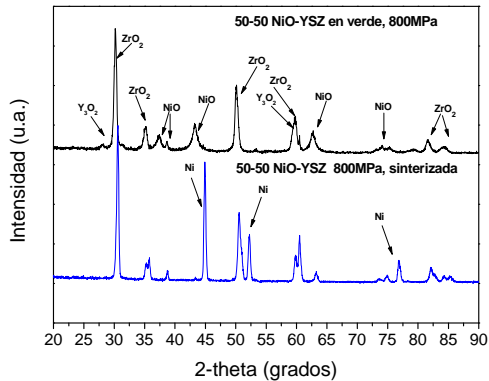


Figura 5. Diagramas de difracción de mezclas NiO-8YSZ en proporciones 50:50 prensados a 800 MPa en verde y sinterizado.

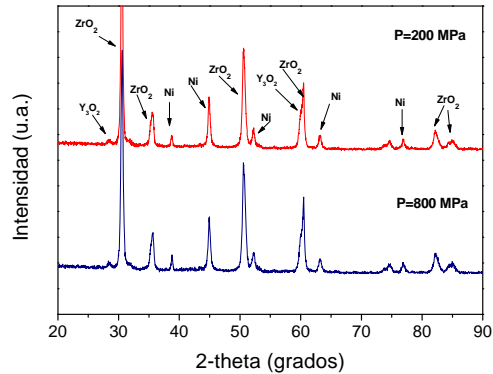


Figura 6. Diagramas de difracción de mezclas NiO-8YSZ en proporciones 30:70 prensados a diferentes presiones y sinterizados.

El aspecto superficial se muestra en la Figura 7 una micrografía de compactos de NiO-8YSZ en proporciones 30:70, prensado a 800 MPa y posteriormente sinterizado donde se comprobó mediante EDS la presencia de partículas reducidas de níquel metálico, las cuales se observa que se encuentran homogéneamente distribuidas por toda la matriz cerámica de YSZ.

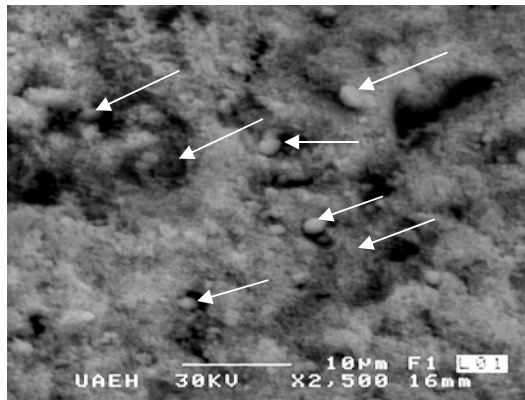


Figura 7. Diagramas de difracción de mezclas NiO-8YSZ en proporciones 30:70 prensado a 800 MPa en verde y sinterizado. Las flechas muestran la presencia de partículas de Ni reducidas (EDS).

4. CONCLUSIONES

En este trabajo se obtuvieron las condiciones teóricas y experimentales óptimas para la obtención de cermets Ni-8YSZ a partir de mezclas cerámicas de NiO+8YSZ en proporciones 30:70, 50:50 y 70:30. Las condiciones de sinterización (reducción) seleccionadas, 1100°C durante 2 horas en atmósfera 100% de H₂ permitieron obtener cermets útiles como ánodos en celdas de combustible, independientemente de la composición de la mezcla de cerámicos y de la presión de compactación empleada para su conformado.



VII encuentro
Participación de la
Mujer
en la
Ciencia



BIBLIOGRAFÍA

1. C. Shingal, Subhash y Kevin Kendall, High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications, Elsevier, 2003.
2. D. G. Lamas et al, "Ánodos basados en ZrO_2-CeO_2 , para Celdas de Combustible de Óxido Sólido de una cámara", Jornadas Sam/Conamet/Simposio materia.
3. W. Fergus J., H. Rob, L. Xianguo, P. Wilkinson D., Z. Jiujun, Solid Oxide Fuel Cells, Materials Properties and Performance, Taylor and Francis Group, 2009, p. 75.
4. T. Hibino, S. Wang, S. Kakimoto y M. Sano, Solid State Ionics, 127, 2000, 89-98.
5. © HSC Chemistry. Copyright © 1974 – 2002 Outokumpu Research Oy. All rights reserved
6. Ellingham H. J. T., J Soc Chem Ind (London) 63 125 (1944).