

MATERIALES CON ESTRUCTURA PEROVSKITA PARA PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO SIMÉTRICAS

Francisco José García García¹, José Juan Galera Rodríguez¹, José María Medianero Martín¹, Francisco José Gotor Martínez², María Jesús Sayagués de Vega²

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

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

E-mail de correspondencia: fgarcia49@us.es

RESUMEN

La configuración tradicional de una pila de combustible de óxido sólido (SOFC), en la que se disponen materiales diferentes para cada uno de sus componentes principales (electrolito y electrodos ánodo y cátodo) se ha visto afectada recientemente por una nueva configuración de original concepto, que reúne nuevas ventajas y retos en su investigación y desarrollo. Esta nueva configuración se conoce como pilas de combustible de óxido sólido simétricas (SSOFCs), e implica la elección de un mismo material para ambos electrodos, es decir, para el cátodo y el ánodo. En esta nueva configuración el empleo de materiales con estructura perovskita cobra especial relevancia, por cuando disponen de múltiples estados de oxidación, lo que facilita los procesos electro-catalíticos, además de proporcionar el adecuado mecanismo para la conductividad electrónica.

El presente trabajo aborda la fabricación mediante mecanoquímica de materiales prometedores para ser empleados en SSOFCs. Seguidamente, se presentan algunas de sus propiedades más características, así como las principales ventajas e inconvenientes de los mismos.

INTRODUCCIÓN

Una SOFC está compuesta de dos electrodos (ánodo y cátodo) separados por un electrolito, que es generalmente un buen conductor iónico y mal conductor electrónico. Las pilas SOFCs son muy atractivas en aplicaciones estacionarias, pues tienen una elevada eficiencia eléctrica, baja emisión de gases contaminantes, pueden operar directamente con hidrocarburos y funcionan de manera silenciosa. Sin embargo, la comercialización de estas pilas se ha visto restringida debido a la alta temperatura de funcionamiento y la inconveniencia de utilizar hidrógeno como combustible. Para bajar la temperatura de trabajo y usar combustibles como el gas natural, es imperativo fabricar nuevos y eficaces materiales en el ánodo, el cátodo y el electrolito, así como

el uso de interconectores y sellantes mejorados. Los materiales típicos usados en las pilas SOFCs convencionales son los cermets de níquel. Sin embargo, debido a la elevada actividad catalítica del Ni, en presencia de hidrocarburos se forman depósitos de carbón que reducen su rendimiento. Los electrolitos típicos empleados son YSZ y GDC, si bien YSZ y GDC poseen respectivamente baja conductividad iónica por debajo de 800 °C y baja estabilidad mecánica debida a la reducción de Ce^{4+} a Ce^{3+} . Una buena alternativa a estos materiales son los óxidos mixtos con estructura perovskita, como las manganitas, los titanatos o las dobles perovskitas (Sunarso *et al.*, 2017). La estructura perovskita ideal es cubica, con estequiometria ABO₃ (Figura 1). En la actualidad, son varios los elementos químicos que pueden acomodarse en la estructura perovskita, y dependiendo del radio iónico y naturaleza de cada catión (A,B), varían su estabilidad y funcionalidad.

Respecto al electrolito, los mejores resultados obtenidos con materiales tipo perovskita se encontraron en el galato de lantano (LaGaO₃). Dado que la mínima distorsión de la red produce la mayor movilidad para iones óxido, la introducción de Sr es la que conduce a una mayor conductividad. Además, la mejor composición es aquella que considera simultáneamente Sr y Mg en las posiciones A y B de la perovskita respectivamente, comúnmente denominada como LSGM (se sustituye un catión La^{3+} por uno Sr^{2+} y uno Ga^{3+} por uno Mg^{2+}).

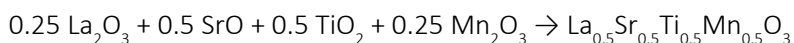
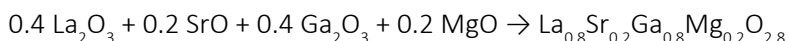
Respecto a los ánodos y cátodos, resulta particularmente interesante aquellos materiales que pueden ejercer simultáneamente como ánodo y como cátodo. Esta idea se conoce como pila de combustible de óxidos sólidos simétrica (SSOFC). Los materiales más estudiados y que en un primer momento sirven de base y partida para la obtención de electrodos simétricos son las cromitas de lantano $LaCrO_3$ y los titanatos de estroncio $SrTiO_3$. Ambas familias de materiales tienen sus ventajas y sus inconvenientes. Así, las cromitas de lantano muestran una pobre actuación en la oxidación de hidrocarburos, para lo que se las suele dopar en los sitios tipo B por Mn para promover actividad catalítica (LSCM). También sufren grandes pérdidas óhmicas en condiciones reductoras del LSCM, y para solventar este inconveniente se introduce cerio dopado con gadolinio. Por otro lado, los titanatos de estroncio poseen baja conductividad en condiciones oxidantes, por lo que se los suele encontrar dopados con elementos con conductividad tipo p, como por ejemplo el hierro.

Este trabajo aborda la fabricación de electrolito de galato de lantano dopado con estroncio y magnesio en un 20% molar ambos (LSGM). Como electrodo que pueda ejercer de ánodo y cátodo se eligió el titanato de estroncio igualmente dopado (con lantano en los átomos tipo A y con manganeso en los átomos tipo B), que

denominaremos LSTM. Se trata de aunar las propiedades del ánodo $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ con el cátodo $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$. Esta selección se escoge considerando que ambos materiales poseen similares coeficientes de expansión térmica.

MATERIALES Y MÉTODOS

Se pesan proporciones estequiometrias de los óxidos correspondientes para formar 3 g de los óxidos mixtos en polvo, según las ecuaciones.



Los reactivos en polvo pesados se introducen posteriormente en un jarro de acero junto con 7 bolas de carburo de wolframio. Mediante la molienda a elevada energía (a 600 rpm durante un periodo de 90 minutos), se llevan a cabo las reacciones necesarias para formar los materiales en polvo de LSGM y LSTM respectivamente. Una vez obtenidos los óxidos mixtos de cada uno de los componentes, se usa un tamiz para separar la muestra obtenida en polvo de las bolas. A continuación, los componentes en polvo son conformados y prensados utilizando una prensa manual isostática en frío y una matriz de 13 mm de diámetro, ejerciendo una presión de 10 MPa durante 10 minutos. Antes de realizar el prensado, debe de realizarse una preparación previa del polvo, utilizando un mortero de ágata ya añadiendo alcohol polivinílico al 4% previamente a su introducción en la matriz para mejorar el compactado. Una vez obtenidas las pastillas de los distintos componentes, son sinterizadas en un horno tubular a 1400 °C durante 10 horas, con una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Como ejemplo, se muestra el diagramas de difracción de rayos X obtenido para la muestra de composición $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.8}$ (LSGM), presentado en la Figura 1. Claramente, se observa una fase pura donde todos los máximos de difracción se pueden asignar a los índices (h k l) de los planos de la estructura correspondiente al patrón de referencia 52-0022, de simetría cúbica (Grupo espacial Pm-3m) y composición $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Ga}_{0.85}\text{Mg}_{0.15}\text{O}_{2.825}$. Este hecho indica que la conversión ha sido completa. El tamaño de los dominios cristalinos es de una decena de nanómetros. En todos los diagramas de difracción aparecen unos pequeños picos delante de los picos más intensos, marcados con un asterisco, que se denominan “spectral lines” y

que no hay que tenerlos en cuenta porque son debido al desgaste del propio tubo de producción de rayos X.

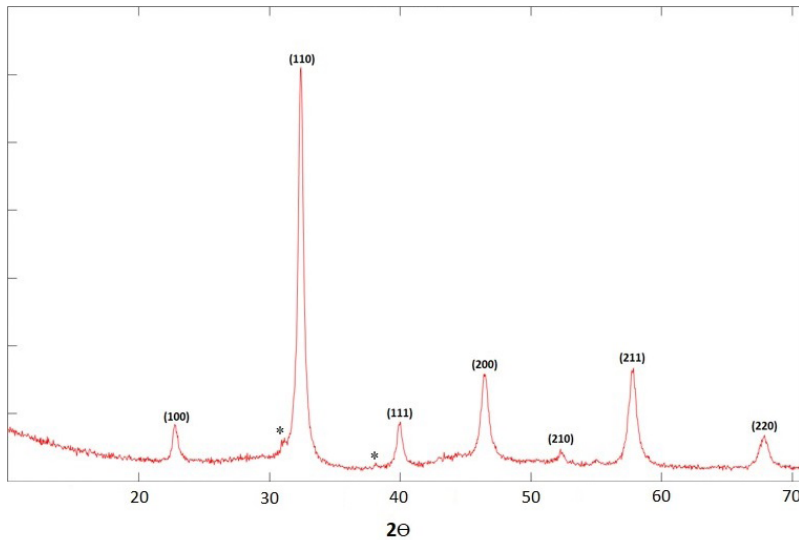


Figura 1. Diagrama de difracción de rayos-X de LSGM.

CONCLUSIONES

Se ha utilizado un procedimiento para elaborar los materiales en polvo con estructura perovskita para pilas de combustible de óxido sólido a partir de los reactivos poco usado en esta disciplina, como es la síntesis mecanoquímica. Con esta técnica se pretende, entre otros aspectos, el ahorro eficiente de energía térmica y sintetizar materiales nanoestructurados con alta homogeneidad.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

Sunarso, J., Hashim, S. S., Zhu, N., y Zhou, W. (2017). Perovskite oxides applications in high temperature oxygen separation, solid oxide fuel cell and membrane reactor: A review. *Progress in Energy and Combustion Science*, 61, 57-77. <http://dx.doi.org/10.1016/j.pecs.2017.03.003>