

DISEÑO Y SELECCIÓN DE MATERIALES NOVEDOSOS PARA FABRICAR PILAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO

Francisco José García-García^{1,*}, María Jesús Sayagués², Francisco José Gotor²

¹ *Departamento de Ingeniería y Ciencia de los Materiales y del Transporte, E.T.S.I. y E.P.S., 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

Muestras en polvo de $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ (SLT; $0 \leq x \leq 0.5$) se sintetizaron de forma rápida a temperatura ambiente vía mecano-química a partir de sus óxidos SrO , La_2O_3 y TiO_2 . Se estudió su microestructura, conductividad eléctrica y compatibilidad química, así como su potencial como material para ánodo en pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs). Los polvos obtenidos tras la molienda tenían un carácter nanométrico, que se mantenía tras su posterior calentamiento a $900\text{ }^\circ\text{C}$, lo que denota la bondad de esta técnica y convierte a SLT como buenos candidatos a ser usados en ánodos para SOFCs. A esta elevada temperatura, SLT demostró buena compatibilidad química con YSZ. La muestra con $x=0.2$ mostró el mayor rendimiento en términos de conductividad eléctrica.

1. Introducción

Las SOFCs son una de las tecnologías más prometedoras y respetuosas con el medio ambiente, constituyendo una seria alternativa energética de cara a reducir las emisiones de gases que contribuyen al efecto invernadero (Mahato, Banerjee, Gupta, Omar y Balani, 2015). Sin embargo, uno de los principales inconvenientes que impiden la explotación a larga escala de las SOFCs es el rápido deterioro de los ánodos en las condiciones de operación tan severas.

Los ánodos compuestos de Ni/cerámico (cermets de Ni) son los más usados en la actualidad, pues ofrecen los mayores rendimientos en términos de corriente eléctrica y potencia producida. Sin embargo, los cermets de Ni son ineficientes operando directamente con hidrocarburos, pues tienden a formar depósitos de carbono que

provocan la fractura de la pila tras unas horas de operación (García-García, Yubero, Espinós, González-Elípe y Lambert, 2016).

El uso de perovskitas como materiales alternativos en ánodos se ha explorado recientemente, pues en condiciones reductoras segregan nanopartículas metálicas, ofreciendo así rendimientos electroquímicos prometedores. Además presentan una baja tendencia a la formación de depósitos de carbono y al envenenamiento por azufre (Yang, Yang, Jin, Xiao, Chen y Han, 2012). Entre ellas, destacan las soluciones sólidas del tipo SLT.

Las propiedades finales de la perovskita SLT dependen enormemente de la proporción Sr/La y de su microestructura, las cuales vienen determinadas por el método de fabricación empleado (Zhou, Yan, Chuang, y Luo, 2014). Este trabajo propone por vez primera la fabricación de perovskitas del tipo SLT; $0 \leq x \leq 0.5$ por vía mecano-química. Este método ofrece importantes ventajas a la hora de sintetizar materiales de forma barata, sencilla y en un corto plazo de tiempo. Para ello, se emplea molienda de alta energía a temperatura ambiente a partir de los óxidos correspondientes en forma de polvo.

2. Materiales y métodos

Los materiales en forma de polvo de $Sr_{1-x}La_xTiO_3$ ($0 \leq x \leq 0.5$) se obtienen mediante síntesis mecano-química de sus óxidos correspondientes (SrO , La_2O_3 y TiO_2) mezclados en proporciones estequiometrias, de acuerdo con la reacción 1.



Para obtener SLT (SLT-M), se muelen los óxidos en un molino planetario (modelo Micro-Mill Pulverisette 7, Fritsch) a una velocidad de 600 rpm durante 90 min con 7 bolas de carburo de wolframio en un recipiente de acero de 45 ml. Parte del polvo obtenido se sinteriza a 900°C (SLT-H) durante 10 h con una rampa de calentamiento de 10°C/min y enfriamiento libre. Otra parte de SLT-M se compacta en discos de 12 mm de diámetro y 2 mm de grosor, y se sinteriza a 1500 °C (SLT-S) durante 10 h en atmósfera de Ar/10%H₂ con velocidades de calentamiento y enfriamiento de 5 °C/min.

Los difractogramas de rayos X (DRX) se obtienen usando un equipo PANalytical X'Pert Pro usando radiación Cu K_α, en ángulos desde 20° a 80° (2θ) con un paso de 0.05° y tiempo de conteo de 325 s/paso. Los parámetros de red y tamaño de los dominios cristalinos (Scherrer) se determinaron con el programa X'pert HighScore Plus.

La caracterización electroquímica (caracterización de una SOFC con un ánodo de SLT) se llevó a cabo usando un equipo ProboStat® conectado a una estación electroquímica AUTOLAB PGSTAT30.

3. Resultados y discusión

Las Figuras 1a y 1b muestran los difractogramas de las muestras SLT-M y SLT-H respectivamente. Del análisis se obtiene que todas las muestras presentan una única fase de simetría cúbica ($Pm-3m$) y estructura perovskita. El engrosamiento de los máximos de difracción indica un tamaño muy pequeño de los dominios cristalinos coherentes; de hecho inferior a los 20 nm al usar el método de Scherrer, y que disminuye al aumentar el valor de x (véase la Tabla 1).

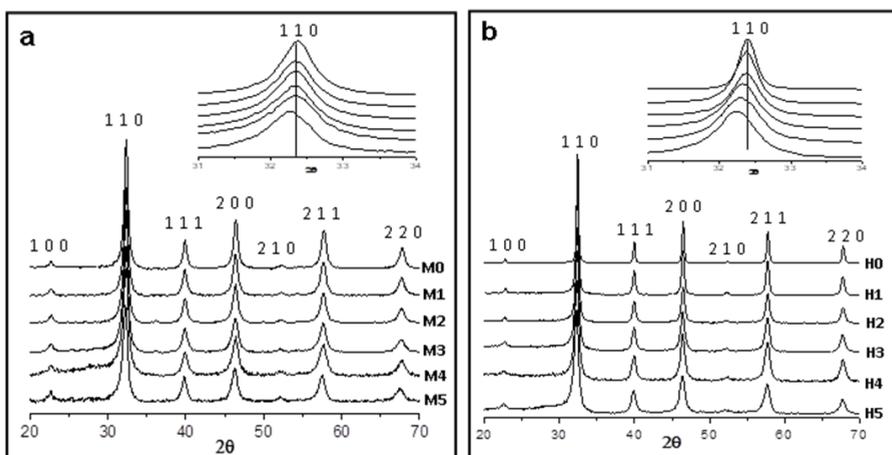


Figura 1. DRX de las muestras (a) SLT-M y (b) SLT-H para $0 \leq x \leq 0.5$.

También se observa un desplazamiento del máximo de difracción a valores inferiores de 2θ al aumentar el valor de x , lo que denota parámetros reticulares mayores, como consecuencia de la formación de Ti^{3+} para conservar la electro-neutralidad al substituir estroncio por lantano. La Figura 1b muestra un menor ensanchamiento del máximo de difracción, indicando un tamaño de dominio cristalino mayor respecto de SLT-M.

Tabla 1. Tamaño de los dominios de difracción (D) de SLT-M, SLT-H y SLT-S, y parámetro reticular a en las muestras SLT-S.

x	SLT-M	D (nm)	SLT-H	D (nm)	SLT-S	D (nm)	a (nm)
$x=0$	M0	19	H0	70	S0	267	0.3904
$x=0.1$	M1	18	H1	31	S1	258	0.3905
$x=0.2$	M2	16	H2	24	S2	250	0.3909

x	SLT-M	D (nm)	SLT-H	D (nm)	SLT-S	D (nm)	a (nm)
x=0.3	M3	13	H3	19	S3	207	0.3912
x=0.4	M4	12	H4	16	S4	138	0.3911
x=0.5	M5	13	H5	15	S5	64	0.3911

De entre las SLT-M, $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$ (SLT-M2) posee la mayor conductividad, y por ello se la selecciona como candidata para actuar como ánodo en una SOFC. La Figura 2 muestra el rendimiento de una SOFC con un ánodo compuesto de 60 wt.% de SLT-M2 y 40% de YSZ a 900 °C, usando H_2 como combustible. Esta SOFC tiene un valor máximo de densidad de corriente de 422 mA cm^{-2} (231 mW cm^{-2} de potencia máxima a 550 mV). Este máximo de potencia es muy superior a los valores reportados para SLT preparadas por otras técnicas (Sayagués, Gotor, Pueyo, Poyato y Garcia-Garcia, 2018).

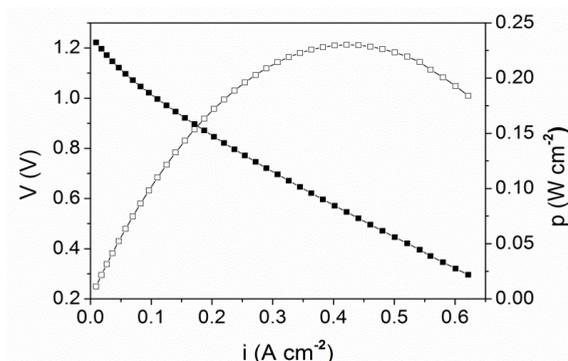


Figura 2. Curvas V-i (símbolos sólidos) y p-i (símbolos vacíos) para una SOFC con un ánodo de SLT (x=0.2)-YSZ a 900 °C con H2 como combustible.

4. Conclusiones

El método mecano-químico es una buena alternativa para sintetizar perovskitas del tipo SLT con una óptima nanoestructura y estructura cristalina, lo que conlleva un aumento de la conductividad eléctrica. De las medidas eléctricas, se obtiene que $\text{Sr}_{0.8}\text{La}_{0.2}\text{TiO}_3$ es el mejor candidato para actuar como ánodo en una SOFC.

Referencias bibliográficas

García-García, F. J., Yubero, F., Espinós, J. P., González-Elipe, A. R., y Lambert, R. M. (2016). Synthesis, characterization and performance of robust poison-resistant ultrathin film YSZ – Ni anodes for application in SOFCs. *Journal of Power Sources*, 324, 679-686. <https://doi.org/10.1016/j.jpowsour.2016.05.124>

- Mahato, N., Banerjee, A., Gupta, A., Omar, S., y Balani, K.** (2015). Progress in material selection for SOFC technology: A review. *Progress in Materials Science*, 72, 141–337. <https://doi.org/10.1016/j.pmatsci.2015.01.001>
- Sayagués, M. J., Gotor, F. J., Pueyo, M., Poyato, R., y Garcia-Garcia, F. J.** (2018). Mechano-synthesis of $\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x\text{TiO}_3$ anodes for SOFCs: Structure and electrical conductivity. *Journal of Alloys and Compounds*, 763, 679-686. <https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2018.05.243>
- Yang, C., Yang, Z., Jin, C., Xiao, G., Chen, F., y Han, M.** (2012). Sulfur-tolerant redox-reversible anode material for direct hydrocarbon SOFCs. *Advanced Materials*, 24(11), 1439-1443. <https://doi.org/10.1002/adma.201104852>
- Zhou, X., Yan, N., Chuang, K. T., y Luo, J.** (2014). Progress in La-doped SrTiO₃ (LST)-based anode materials for SOFCs. *R.S.C. Advances*, 4, 118-131. <https://doi.org/10.1039/C3RA42666A>