H_2 renovable, vector energético
CASTELLÓN 2021

Optimización de $SrFeO_{3-\delta}$ para su uso como cátodo IT-SOFC

Víctor Zapata-Ramírez [a]*, Ulises Amador [b], Clemens Ritter [c], Glenn C. Mather [a], Domingo Pérez-Coll [a]

[a]Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, España.
[b]Universidad San Pablo-CEU, Facultad de Farmacia, Departamento de Química y Bioquímica, Urbanización Monteprincipe, Bohadilla del Monte, 28668, Madrid, España.
[c]Institut Laue-Langevin, BP 156-38042 Grenoble, Cedex 9, Francia.
*vzapata@icv.csic.es

INTRODUCCIÓN

Uno de los principales objetivos en el campo de las pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) es la reducción de la temperatura de trabajo al rango de temperaturas intermedias (500 - 800 ºC), con el objetivo de reducir la degradación de los materiales y los costes del dispositivo. Pero esta reducción lleva asociado un detrimento en las propiedades electroquímicas del sistema. Por este motivo, es necesario la aplicación de materiales con adecuadas prestaciones electroquímicas y estructurales que permitan altos rendimientos a menores temperaturas. En los materiales de electrodo destacan las perovskitas ($ABO_{3-\delta}$) debido a la posibilidad de introducir agentes dopantes que permiten modificar las características estructurales, obteniendo propiedades eléctricas y electroquímicas optimizadas.

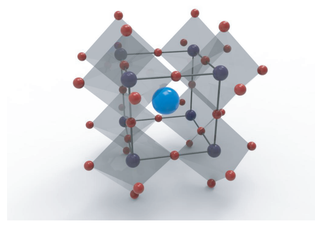
Los materiales basados en cobaltitas de estroncio ($SrCoO_{3-\delta}$) han demostrado tener adecuados rendimientos electroquímicos para ser usados como cátodos, pero los problemas de estabilidad y los problemas asociados al Co (toxicidad, medio ambiente, etc.) hacen necesaria la búsqueda de alternativas. Los materiales basados en ferrita de estroncio ($SrFeO_{3-\delta}$), por el contrario muestran buenos valores de estabilidad, pero rendimientos electroquímicos muy mejorables.

Una de las posibles rutas para mejorar la eficiencia de estos materiales es la síntesis por spray pirólisis. Este método permite tener fases puras a menor temperatura (800ºC) que los métodos tradicionales y mejora la adaptación entre el electrolito y el electrodo por realizar la síntesis directamente sobre el primero.

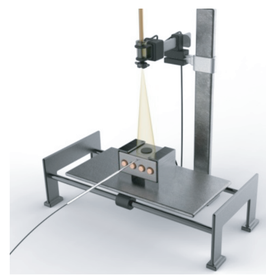
OBJETIVO

El objetivo principal de este trabajo es la obtención de alto rendimiento electroquímico y alta estabilidad en el material de electrodo basado en $SrFeO_{3-\delta}$ (SFO). Para ello, se plantearon dos estrategias complementarias:

Aumento de la estabilidad térmica
Mediante la introducción del 10% de Mo en la posición B, obteniendo el compuesto $SrFe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ (SFM).

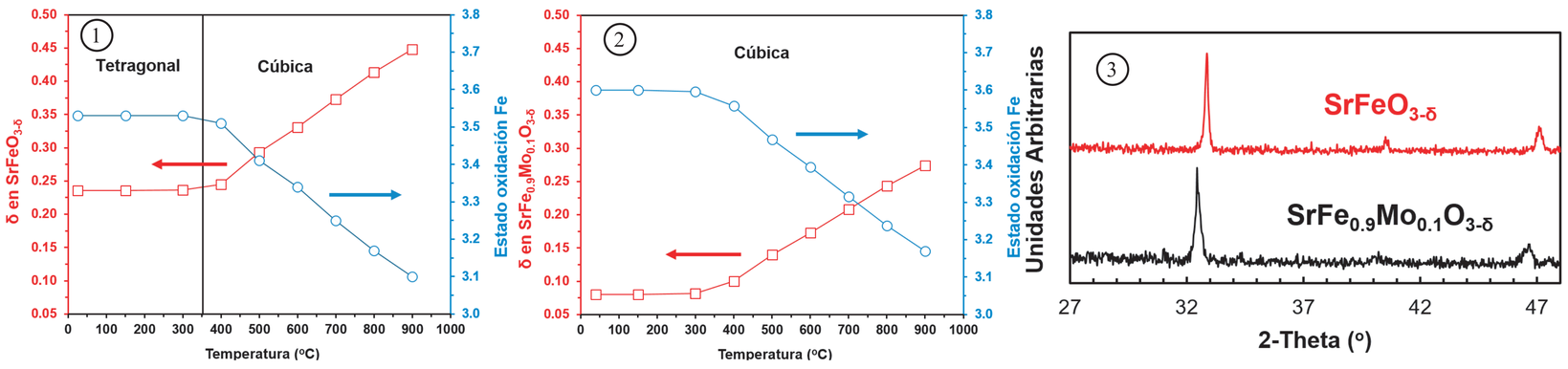


Aumento del rendimiento electroquímico
Obtención de las muestras por spray pirólisis.



Se realiza la comparativa de los materiales de $SrFeO_{3-\delta}$ y $SrFe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ sintetizados por el método Pechini modificado (SFO-P y SFM-P, respectivamente) a 1000ºC durante 10h y por spray pirólisis (SFO-SP y SFM-SP) a 800ºC durante 2h.

ANÁLISIS ESTRUCTURAL (DIFRACCIÓN DE NEUTRONES Y DIFRACCIÓN DE RAYOS X)

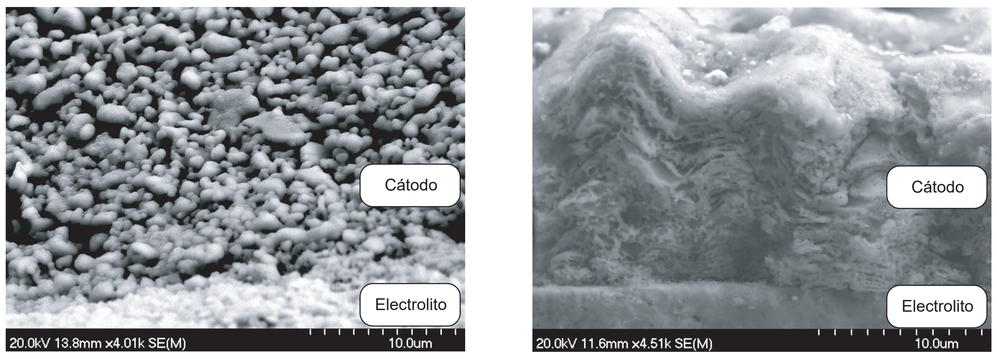


1 - NPD: SFO-P. Obtención de fase tetragonal a baja temperatura. Transformación de fase tetragonal a fase cúbica a 350ºC.

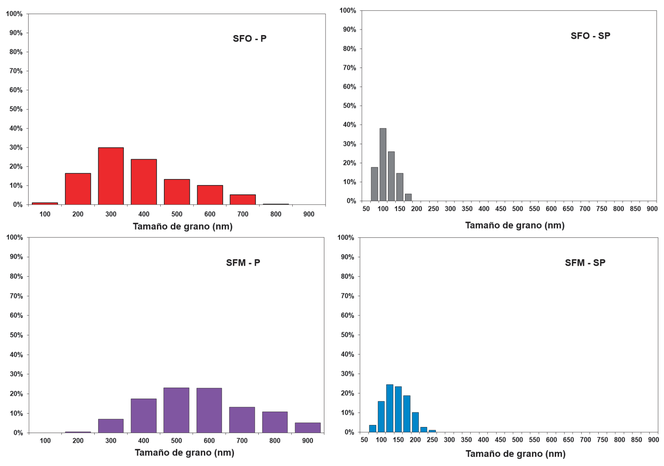
2 - NPD: SFM-P. Obtención de fase cúbica en todo el rango de temperaturas estudiadas (RT-900ºC). Mayor contenido de oxígeno y mayor estado de oxidación del Fe que SFO-P.

3 - DRX ángulo rasante: SFO-SP (gris) y SFM-SP (azul). Apariencia de fase pura en ambos casos. Desplazamiento de picos por introducción de Mo.

CARACTERIZACIÓN MICROESTRUCTURAL (MICROSCOPÍA ELECTRÓNICA DE BARRIDO)

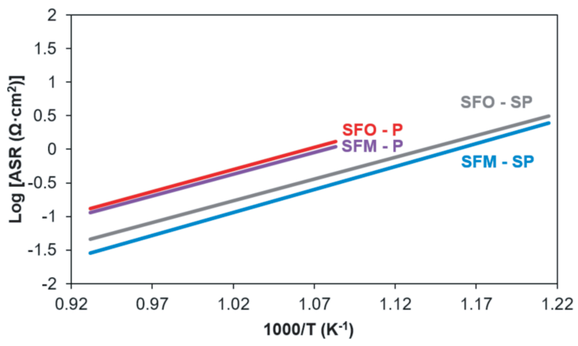


Morfologías obtenidas para los electrodos sintetizados por el método de Pechini modificado y después depositado mediante pintado a 1000ºC durante 2 horas (izquierda) y para los materiales sintetizados y depositados por spray pirólisis a 350ºC, con tratamiento térmico posterior a 800ºC durante 2h (derecha).



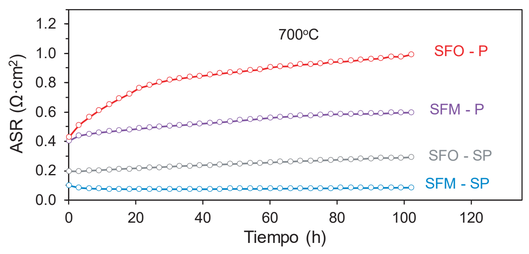
Comparativa de los tamaños de grano obtenidos para los electrodos SFO-P (rojo), SFM-P (morado), SFO-SP (gris) y SFM-SP (azul). En todos los casos se muestran una distribución de tamaños homogénea. El dopado con Mo aumenta ligeramente el tamaño de grano. Se muestra una clara reducción del tamaño de grano al utilizar la síntesis por spray pirólisis, pasando de unos 400 - 500 nm para el Pechini modificado a 150 - 200 nm aprox. para spray pirólisis. Se debe, principalmente, a la reducción del tratamiento térmico de 1000ºC (Pechini modificado) a 800ºC (spray pirólisis).

PROPIEDADES ELECTROQUÍMICAS

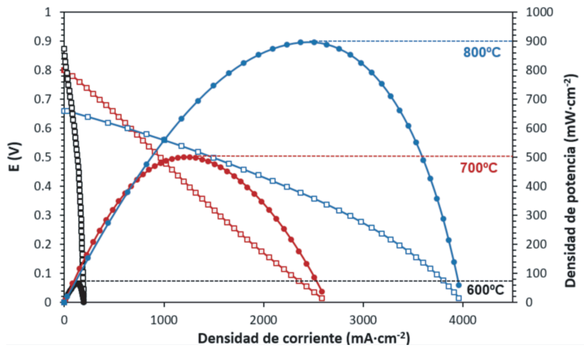


Los resultados de ASR obtenidos en condiciones OCV, muestran una mejoría en la respuesta electroquímica con la introducción del Mo, debido a una conductividad electrónica más alta. La variación en la morfología del material mediante el uso de spray pirólisis supone una reducción en la resistencia de polarización del material.

El estudio de la estabilidad realizado a 700ºC durante 100h muestra un mejor resultado para el SFM debido a la estabilidad de la fase cúbica. Los materiales obtenidos por SP muestran una gran estabilidad frente al tiempo por su morfología y una mejor adaptación al electrolito.

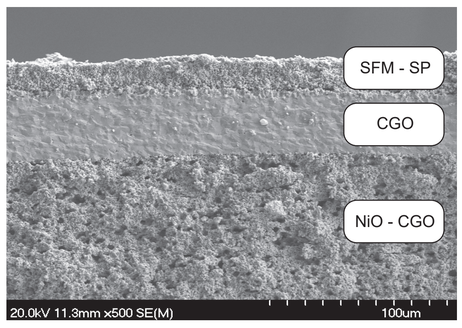


TEST MONOCELDA



Se obtienen valores de 500 y 900 mW·cm^{-2} para las temperaturas de 700 y 800ºC. Esto demuestra un buen rendimineto del material de cátodo depositado por spray pirólisis (SFM-SP).

Los resultados de SEM muestran un electrolito muy denso y un soporte anódico muy poroso. El cátodo depositado por spray pirólisis muestra una gran porosidad, una muy buena homogeneidad y una gran adherencia con el electrolito. No hay signos de degradación tras el estudio electroquímico de la celda de combustible.



CONCLUSIONES

La introdución de un 10% de Mo en la posición B de $SrFeO_{3-\delta}$ estabiliza la fase cúbica en todo el rango de temperaturas estudiadas (RT - 900ºC). Además, mejora el rendimiento electroquímico, siendo muy destacable la mejora en la estabilidad del material expuesto a altas temperaturas por largos periodos de tiempo.

El método de spray pirólisis permite la obtención de las fases puras de los electrodos SFO y SFM depositadas sobre los electrolitos a baja temperatura. Este método permite obtener un menor tamaño de grano que el método de Pechini, mejorando su morfología y adaptación al electrolito, lo que proporciona una mejor respuesta electroquímica en todo el rango de temperaturas estudiadas, siendo muy notable su mejora en la estabilidad a temperaturas intermedias.

El uso de $SrFe_{0.9}Mo_{0.1}O_{3-\delta}$ preparado por spray pirólisis como electrodo en una monocelda permite obtener valores de potencia muy competitivos (900 mW·cm^{-2} a 800ºC) sin el uso del cobalto en el material.

Los autores agradecen a la *Fundación Domingo Martínez* (Ayuda a la Investigación 2017. Área de Materiales: celdas de combustible) y al *Ministerio de Ciencia, Innovación y Universidades* (RTI2018-095088-B-I00 y RTI2018-093735-B-I00) por la financiación recibida. La colaboración entre grupos se facilitó gracias al programa *Red de Excelencia* (MINECO, MAT2017-090695-REDT).