



Capítulo 2 - Pilas de Combustible de Alta Temperatura

MoNi-Ce material anódico de SOFC para la oxidación directa de hidrógeno y metano: efecto de la presencia de H₂S en el combustible

M. J. Escudero¹, I. Gómez de Parada^{1,2}, A. Fuerte¹

¹CIEMAT, Av. Complutense 40, 28040 Madrid, España

²UAM, Ciudad Universitaria de Cantoblanco, 28049 Madrid, España

RESUMEN: En este trabajo se ha investigado una formulación bimetálica de Mo y Ni combinada con CeO₂ (MoNi-Ce), en una celda tipo SOFC (MoNi-Ce/LCD/LSGM/LSFC), como material anódico para la oxidación directa de hidrógeno y metano contenido 10 ppm of H₂S a 750, 800 and 850 °C. Se estudió el comportamiento electroquímico de la celda a partir de curvas IV, espectros de impedancia y demandas de carga. Los resultados revelaron un ligero decrecimiento en las prestaciones de la celda en H₂S/H₂, mientras que es significativo en H₂S/CH₄ siendo más acusado 750 °C. Los espectros de impedancia mostraron que principalmente la resistencia de polarización incrementa al incorporar H₂S en el combustible. A pesar de esto, los ensayos de estabilidad en condiciones de demanda de carga no mostraron indicios de degradación de este material anódico después de ser operado durante 20 h en H₂S/CH₄ a cada una de las temperaturas estudiadas.

ABSTRACT – In the current study, a bimetallic formulation of Mo and Ni combined with CeO₂ (MoNi-Ce) has been investigated in a single SOFC cell (MoNi-Ce/LCD/LSGM/LSFC) as anode material for the direct electrochemical oxidation of H₂ and CH₄ containing 10 ppm of H₂S at 750, 800 and 850 °C. The electrochemical behaviour of the cell was studied by IV curves, impedance spectroscopy and load demands. The results revealed a slight decrease of the cell performance in H₂S/H₂ but more pronounced in H₂S/CH₄ particularly at 750 °C. The impedance spectra showed that the polarization resistance mainly increased when adding H₂S in the fuel. Despite this, the stability tests under load demand showed no signs of degradation of this anode material over 20 h in H₂S/CH₄ at each temperature studied.

Palabras clave: MoNi-Ce SOFC, ánodo, metano, H₂S

Keywords: MoNi-Ce, SOFC, anode, methane, H₂S.

1. INTRODUCCIÓN

En la tecnología de pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC) un importante desafío es el desarrollo de materiales anódicos que operen directamente con hidrocarburos y toleren la presencia de compuestos de azufre en el combustible [1]. En este contexto, se consideran muy prometedores los materiales con conducción mixta, iónica-electrónica, ya que amplían las zonas activas en que pueden ocurrir las reacciones electroquímicas [¡Error! Marcador no definido.,2].

Entre los materiales investigados, los compuestos de ceria dopada están siendo muy considerados para la oxidación directa de CH₄. Los cerámicos basados en CeO₂ exhiben conductividad mixta iónica y electrónica en atmósfera reductora y una excelente actividad electrocatalítica en varios combustibles (H₂ y CH₄). Además, la ceria se utiliza ampliamente en procesos de eliminación de azufre y aumenta la resistencia de deposición de carbón en los procesos catalíticos. Sin embargo, el mayor obstáculo es la baja conductividad electrónica de los ánodos basados en ceria lo cual incrementa la resistencia disminuyendo el rendimiento de la celda.

El níquel es un excelente catalizador para la reacciones de oxidación directa y de reformado de metano pero rápidamente ocurre la deposición de carbón cuando se utilizan hidrocarburos como combustible. Sin embargo, ánodos de Ni-CeO₂/YSZ han mostrado una excelente estabilidad durante el reformado de CH₄ y tolerancia al H₂S [3,4]. Asimismo, dopar con metales adicionales al ánodo convencional de Ni-YSZ tales como Mo, Pt, Au y La, favorece las reacciones de reformado de hidrocarburos ya que facilitan la ruptura de enlace C-H. Además, el molibdeno aparece en la composición de materiales anódicos prometedores para operar con hidrocarburos o H₂S tales como doble perovskitas de Sr₂MgMoO₆ y Sr₂CoMoO₆ [5] y sulfuros metálicos mixtos M-MoS₂ (M=Fe, Co, Ni) [6].

Basado en estos resultados, dopar con Mo⁺⁶ el Ni-CeO₂ podría aumentar tanto la actividad catalítica a la oxidación de hidrocarburos como la tolerancia de los compuestos de azufre. En trabajos previos realizados por el grupo, una formulación bimetálica de Mo y Ni combinada con CeO₂ (MoNi-Ce) ha sido preparada y ha mostrado óptimas propiedades para su aplicación como material anódico de una SOFC

directamente alimenta con H_2 o CH_4 [7]. En este trabajo se estudia cómo influye la presencia de 10 ppm H_2S en el combustible (H_2 o CH_4) en el rendimiento de la celda en función de la temperatura (750-850 °C). Este estudio se ha realizado en una monocelda SOFC basada en un electrolito de LSGM y utilizado LSCF como cátodo.

2. PARTE EXPERIMENTAL

MoNi-Ce con una carga metálica total del 30 % at. (Mo/Ni 1:5) ha sido preparado mediante el método de coprecipitación de iones en microemulsión inversa utilizando $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Ni(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ y $(NH_4)_2MoO_4 \cdot 4H_2O$. El precursor fue calcinado en aire a 750 °C durante 2 h, detalles de la preparación se pueden encontrar en un trabajo previo [**!Error! Marcador no definido.**].

A continuación, se ha fabricado una celda con $La_{0.58}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Co_{0.2}O_{3-\delta}$ (LSCF) como cátodo, MoNi-Ce como ánodo y $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$ (LSGM) como electrolito [**!Error! Marcador no definido.**]. Se depositó una capa porosa de $La_{0.4}Ce_{0.6}O_{4-\delta}$ (LDC) entre el electrolito y el ánodo para prevenir posibles reacciones entre Ni y LSGM en condiciones reductoras a alta temperatura. La celda con un área activa de 0,28 cm² y un espesor de ~0,40 mm fue alimentada en el ánodo con un caudal de 50 ml/min de H_2 y CH_4 tras pasar por un humidificador a 750, 800 y 850 °C. Para evaluar la influencia de la presencia de H_2S en el gas de alimentación en las prestaciones de la celda se incorporó 10 ppm H_2S en ambas alimentaciones a las tres temperaturas mencionadas. El cátodo fue expuesto al aire.

La celda fue operada en modo galvanostático y las medidas de caracterización electroquímica se realizaron en un equipo Autolab (PGSTAT 30 con módulo FRA2). Se registraron curvas IV de la celda utilizando la técnica de voltametría de barrido lineal ($v = 10$ mV/s) y las medidas de espectroscopía impedancia se llevaron a cabo a circuito abierto aplicando una señal de 5 mA en un rango de frecuencias de 1 MHz a 10 m Hz.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Operación H_2S/H_2

Fig.1 presenta el voltaje y la densidad de potencia en función de la densidad de corriente en H_2 puro y en H_2 con 10 ppm H_2S a 750, 800 y 850 °C. Los valores obtenidos de potencial a circuito abierto (OCV), densidad de potencia máxima (P_{max}), resistencia óhmica (R_Ω) y resistencia de polarización (R_p) de la celda en H_2 y 10 ppm H_2S/H_2 a las temperaturas estudiadas se recopilan en la Tabla 1.

Como se esperaba, los valores de OCV decrecen con el aumento de temperatura e incrementan con la presencia de H_2S exceptuando a 750 °C que se

mantienen constantes. Ambas tendencias están de acuerdo con los cálculos termodinámicos en equilibrio del OCV. Los valores de P_{max} decrecen un 11,7, 3,3 y 2,7 % al incorporar 10 ppm de H_2S en la alimentación de combustible a 750, 800 y 850 °C, respectivamente.

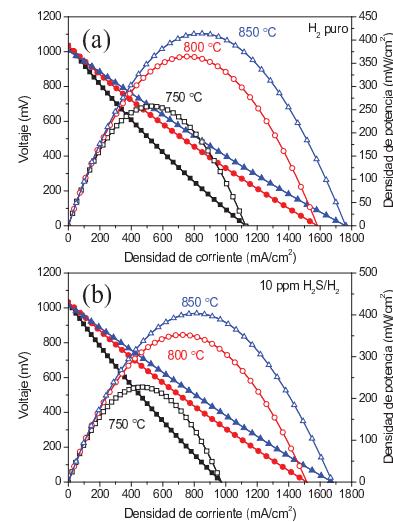
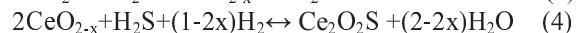
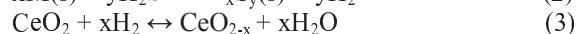
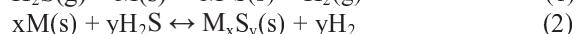
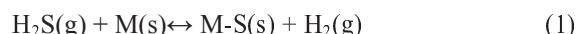


Fig. 1. Curvas IV de la celda medidas en H_2 (a) y en 10 ppm H_2S/H_2 (b) a 750, 800 y 850 °C.

Tabla 1. Principales resultados de la evaluación de la celda en H_2 y en 10 ppm H_2S/H_2 a 750, 800 y 850 °C.

Combustible	Temp (°C)	OCV (mV)	P_{max} (mW/cm ²)	R_Ω ($\Omega \cdot cm^2$)	R_p ($\Omega \cdot cm^2$)
H_2	750	1033	257	0,38	0,83
	800	1021	364	0,28	0,57
	850	1006	414	0,26	0,36
10 ppm H_2S/H_2	750	1032	227	0,38	0,99
	800	1030	352	0,29	0,61
	850	1012	403	0,26	0,38

Los valores de resistencia R_Ω y R_p de la celda han sido medidos por espectroscopía de impedancia. Se puede observar que ambos valores disminuyen con la temperatura, mientras que la presencia de 10 ppm de H_2S sólo afecta al valor de R_p ya que R_Ω permanece constante. Esto último indica que las especies adsorbidas no han formado capas aislantes tales como Ni_3S_2 . El aumento del valor de R_p en presencia de 10 ppm de H_2S , se podría deber a una rápida adsorción de S sobre el Ni, Mo y Ce bloqueando los centros activos para la adsorción y la oxidación de hidrógeno como sigue [**!Error! Marcador no definido.**]:



Lohsoontorn *et al.* [8] estudiaron, a partir de cálculos termodinámicos, la estabilidad del níquel y la ceria cuando es expuesta a H_2S en H_2 . Sugieren que la reacción de Ni con azufre es más favorable cuando la temperatura y la presión parcial de hidrógeno decrecen, mientras que la reacción de

ceria con azufre está favorecida cuando la presión parcial de oxígeno decrece y la temperatura aumenta.

Para investigar la estabilidad del material MoNi-Ce, al incorporarse H_2S en la alimentación de H_2 , la celda fue operada a demanda de corriente durante 1h a las tres temperaturas estudiadas. La densidad de corriente demanda (I_{dem}) en cada ensayo fue variada y corresponde a la intensidad requerida para alcanzar el 90% de la potencia máxima. Los ensayos de durabilidad en H_2 puro y 10 ppm $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ se ilustran en la Fig. 2.

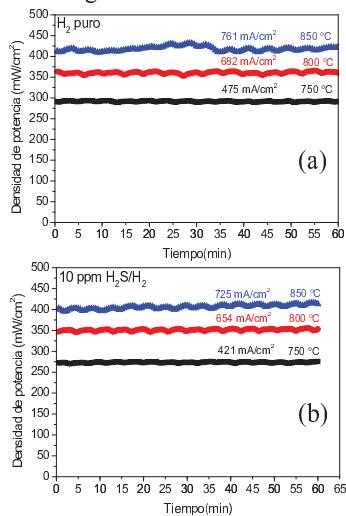
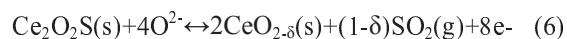


Fig. 2. Densidad de potencia de la celda en función del tiempo en H_2 (a) y en 10 ppm $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ (b) a 750, 800 y 850 °C.

Se puede apreciar que la densidad de potencia aumenta con el incremento de la temperatura y decrece con la presencia de H_2S en el combustible. La celda alcanzó densidades de potencia alrededor de 290, 362 y 420 mW/cm^2 en H_2 y 274, 350 y 406 mW/cm^2 en 10 ppm $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ a 750, 800 y 850 °C, respectivamente. Mencionar que las pérdidas en las prestaciones de la celda en comparación con la celda operada en H_2 puro fueron de 5% a 750°C y de 3% a 800 y 850 °C. Destacar que la celda permaneció estable al incorporarse H_2S en la alimentación en las tres temperaturas. Este resultado sugiere que los sulfuros adsorvidos en la superficie del níquel y el $\text{Ce}_2\text{O}_2\text{S}$ podrían ser eliminados en condiciones de demanda de carga al reaccionar con los iones oxígeno para formar SO_2 como sigue [9]:



Respecto al MoS_2 , es un compuesto térmicamente estable en presencia de Ni, debido a que éste previene la formación de MoO_3 que sublima a temperatura alrededor de 600 °C, manteniendo una alta actividad electrocatalítica para la oxidación de H_2 y H_2S [10]. Por tanto, MoS_2 podría ser favorable para el rendimiento de la celda.

Similares curvas IV y espectros de impedancias fueron medidos antes y después de los ensayos de durabilidad en todas las condiciones experimentales estudiadas.

3.2. Operación $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$

A continuación, se evaluó el efecto en las prestaciones de la celda al incorporar 10 ppm de H_2S a una corriente de CH_4 . Las curvas IV registradas en CH_4 puro y en CH_4 con 10 ppm H_2S se presentan en la Fig. 3 a 750, 800 y 850 °C, y en la Tabla 2 se recogen los valores de OCV, P_{max} , R_Ω y R_p .

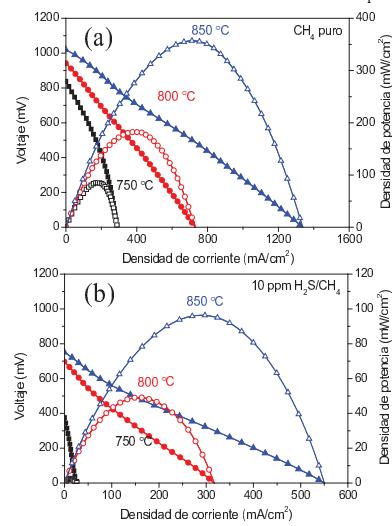


Fig. 3. Curvas IV de la celda medidas en CH_4 (a) y en 10 ppm $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ (b) a 750, 800 y 850 °C.

Tabla 2. Principales resultados de la evaluación de la celda en en H_2 y en 10 ppm $\text{H}_2\text{S}/\text{H}_2$ a 750, 800 y 850 °C

Combustible	Temp (°C)	OCV (mV)	P_{max} (mW/cm^2)	R_Ω ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)	R_p ($\Omega \cdot \text{cm}^2$)
CH_4	750	839	85	0,35	1,77
	800	942	182	0,26	1,26
	850	1019	358	0,19	0,48
10 ppm $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$	750	378	3	2,20	10,5
	800	697	49	0,57	2,57
	850	750	96	0,40	1,88

En CH_4 puro, la celda alcanzó potencias máximas de 85, 182 y 358 mW/cm^2 a 750, 800 y 850°C; al incorporarse 10 ppm H_2S se observa una importante disminución en las prestaciones de la celda siendo del 96% a 750 °C y del 73% a 800 y 850 °C. Esta importante disminución se debe tanto al aumento de valor de las resistencias óhmicas como de polarización, siendo más acusado en la R_p .

Al utilizar el metano se observan valores de OCV inferiores a lo esperado. Esto se puede deber, probablemente, a las múltiples rutas alternativas que pueden ocurrir para la oxidación de metano, cómo puede ser reformado con vapor de agua, oxidación directa u oxidación parcial, reacciones de oxidación, electroquímica y de formación de carbón entre otras [;Error! Marcador no definido.]. Además, se observa un importante decrecimiento en los valores de OCV al incorporarse el sulfídrico en la alimentación. Este comportamiento podría ser

debido a la formación de CS_2 según la siguiente reacción:



El CS_2 es una especie electroquímicamente activa que puede ser oxidada de numerosas maneras, por lo tanto es extremadamente difícil determinar su influencia en el voltaje.

Para evaluar la resistencia a la deposición de carbón del material anódico se operó la celda bajo demanda de carga (I_{dem}) en CH_4 durante 10 h y en CH_4 con 10 ppm de H_2S durante 20 h a las tres temperaturas estudiadas (Fig. 4).

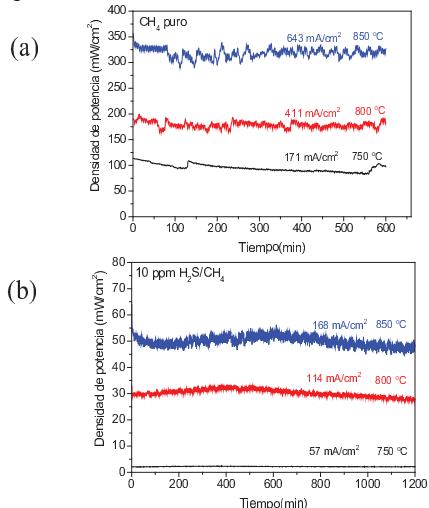


Fig. 4. Densidad de potencia de la celda en función del tiempo en CH_4 (a) y en 10 ppm $\text{H}_2\text{S}/\text{CH}_4$ (b) a 750, 800 y 850 °C.

En general, se puede observar como las prestaciones de la celda permanecieron estables en el tiempo, alcanzando potencias alrededor de 110, 180 y 320 mW/cm^2 en CH_4 puro a 750, 800 y 850 °C. Estos valores indican la vialidad de este material para operar directamente con CH_4 . Esto podría ser debido a que en condiciones de alta demanda de carga, el flujo de iones de oxígeno del catodo al ánodo aumenta favoreciendo las reacciones de oxidación directa de metano. La incorporación de 10 ppm de H_2S en el gas CH_4 produce una caída drástica en la eficiencia de la celda hasta valores de potencia próximas a 3, 31 y 50 mW/cm^2 a las temperaturas anteriormente mencionadas. Indicar que las prestaciones si se mantuvieron estables durante las 20 horas estudiadas. Como era previsto, al aumentar la temperatura aumenta el rendimiento de la celda y el brusco descenso al incorporar sulfídrico en el combustible se podría deber a la formación de CS_2 que se depositaría sobre los centros activos del material anódico, siendo más acusado a 750 °C. En general, las curvas IV y espectros de impedancia medidos después de los ensayos de durabilidad fueron similares en CH_4 puro; mientras que en presencia de H_2S se observó

un ligero aumento en los valores de R_p , obteniéndose valores inferiores de voltaje y densidad de potencia.

4. CONCLUSIONES

Los resultados electroquímicos al operar una celda soportada con electrolito de LSGM utilizando como ánodo la formulación bimetálica Mo y Ni combinado con CeO_2 han puesto de manifiesto la viabilidad de este compuesto para la oxidación directa de hidrógeno y metano a 750, 800 y 850 °C. La incorporación de 10 ppm de H_2S en la alimentación reveló una ligera disminución de las prestaciones en H_2 , mientras que la reducción fue muy significativa al utilizar CH_4 como combustible, siendo más acusada a 750 °C. La pérdida de las prestaciones se debe, principalmente, a un aumento del valor de la resistencia de polarización probablemente debido a la adsorción de depósitos de azufre y carbonosos. Sin embargo, mencionar la estabilidad de la celda en condiciones de demanda de carga, indicándonos una buena tolerancia a la deposición de carbón así como la capacidad de desulfuración del CeO_2 .

Agradecimientos

Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2013-45043).

Bibliografía

- [1] M. Gong, X. Liu, J. Tremly, C. Johnson, J. Power Sources 168 (2007) 289-290.
- [2] C. Sun, U. Stimming, J. Power Sources 171 (2007) 247-260.
- [3] C. Xu, J. W. Zondlo, M. Gong, F. Elizalde-Blancas, X. Liu, I.B. Celik, J. Power Sources 195 (2010) 4583-4592.
- [4] J. Qiao , K. Sun, N. Zhang, B.Sun, J. Kong, D. Zhou, J. Power Sources 169 (2007) 253-258.
- [5] P. Zhang, Y-H Huang, J-G. Cheng, Z.Q. Mao, J. B. Goodenough, J. Power Sources 196 (2011) 1738-1743.
- [6] M. Liu, G. Wei, J.i Luo, A. R. Sanger, K. T. Chuang, J. Electrochemical Soc., 150 (2003) A1025-A1029.
- [7] M. J. Escudero, I. Gómez de Parada, A. Fuerte, J.L. Serrano, J. Power Sources 253 (2014) 64-73.
- [8] P. Lohsoontorn, D.J.L. Brett, N.P. Brandon, J. Power Sources 175 (2008) 60-67.
- [9] J. W. Yun, S. P. Yoon, S. Park, H. S. Kim and S. W. Nam, Int. J. Hydrogen Energy, 36 (2011) 787-796.
- [10] V. Vorontsov, W. An, J.L. Luo, A.R. Sanger and K.T. Chuang, J. Power Sources 179, (2008) 9-16.

Preparation and characterization of Bi-doped LaSrInO_4 : a novel oxide-ion electrolyte with K_2NiF_4 structure

L. Troncoso, J.A. Alonso

Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

RESUMEN: Se prepararon los óxidos $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{SrInO}_4$ ($x = 0.0, 0.2$) y $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.9}\text{InO}_{4+\delta}$ con estructura tipo K_2NiF_4 , que se investigaron como posibles electrolitos sólidos para celdas de combustible de óxido sólido. La síntesis fue realizada mediante la técnica de química suave de citratos-nitratos seguida por recocido en aire. La caracterización por difracción de rayos X indicó que estas perovskitas en capas cristalizan en una estructura ortorrómica, perteneciente al grupo espacial Pbca . Las propiedades eléctricas se estudiaron a través de Espectroscopía de Impedancia (EI) usando Pt como electrodos en un rango de temperatura entre 400-800 °C. Para el compuesto $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{SrInO}_4$ se determinó una menor energía de activación, la cual se encuentra en el rango de las observadas para conductores de oxígeno estándar. Estos materiales constituyen el primer ejemplo de perovskitas laminares conteniendo Bi.

ABSTRACT: K_2NiF_4 -type $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{SrInO}_4$ ($x = 0.0, 0.2$) and $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.9}\text{InO}_{4+\delta}$ oxides have been prepared and investigated as possible solid electrolytes for solid-oxide fuel cells (SOFC). The synthesis has been performed by a citrate-nitrate soft-chemistry technique followed by annealing in air. X-ray diffraction (XRD) characterization indicated that these layered perovskites crystallize in an orthorhombic structure with the space group Pbca . The electrical properties were studied by impedance spectroscopy (IS) using Pt as electrodes in the temperature range of 400–800 °C. The lowest activation energy and better ion conductivity were observed for $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{SrInO}_4$, which is in the range of those observed for standard oxygen conductors. These materials are the first example of Bi-containing layered perovskites, and its description paves the way for the discovery of new families of solid-oxide electrolytes.

Palabras clave: Perovskitas en capas, K_2NiF_4 , Electrolito sólido

Keywords: Layered perovskite, K_2NiF_4 , Solid electrolytes

1. INTRODUCCIÓN

The development of an intermediate temperature SOFC (working between 500 and 800 °C) necessarily requires new electrolyte materials that are able to conduct O^{2-} ions with lower activation energies, so as to decrease the electrical resistance and to improve the electrochemical kinetics. Well-known fast O^{2-} ion conductors, such as YSZ, GDC and LSGM [1-4] are materials where the ionic conduction proceeds by an oxygen-vacancy mechanism, requiring a defect crystal structure including such point defects.

There are reports on layered perovskite-type compounds with the K_2NiF_4 structure that are well known to incorporate interstitial oxygen atoms inside their frameworks[5-7].

The A_2BO_4 framework is constituted [8] by BO_6 octahedra that share vertices in a perovskite layer and alternating with NaCl-type AO layers. The ideal lattice is defined in the $\text{I}4/\text{mmm}$ space group with two types of oxygen atoms; the equatorial O1 atoms link together the BO_6 octahedra in the basal plane

whereas the axial O2 oxygen connect the perovskite layer with the NaCl-type layer.

The interstitial oxygens, responsible for the O^{2-} diffusion, are located at the sodium chloride layer, only coordinated to A-type cations. The capability of inserting large amounts of oxygen interstitials is especially attractive for the use of these materials as electrolytes in SOFCs.

In particular, layered perovskites containing Al, In and Zr with the K_2NiF_4 -type structure, like LaSrInO_4 [9-13], have attracted great interest due to their notable transport properties since they are able to simultaneously exhibit oxygen vacancies and interstitial oxygen atoms in their structural framework [14].

In the present work we describe the synthesis and characterization of a new family of oxides of composition $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{SrInO}_4$ ($x = 0.0, 0.2$) and $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.9}\text{InO}_{4+\delta}$. The starting material is LaSrInO_4 , where some trivalent La is replaced by Bi, with the purpose of studying whether the incorporation of this last atom has an influence in the initial sample, due its no nonbonding electron pair. Also, some divalent Sr ions are replaced by

trivalent La/Bi ions thus driving the incorporation of some oxygen excess into the structure. The characterization includes XRD and the evaluation of the oxide ion conductivity.

2. EXPERIMENTAL

$\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{SrInO}_4$ ($x=0.0, 0.2$) and $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.9}\text{InO}_{4+\delta}$ oxides were prepared via a nitrate-citrate route. Stoichiometric amounts of analytical grade $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, and $\text{In}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ were dissolved under stirring in 250 ml of 10 % citric-acid aqueous solution with several droplets of concentrated HNO_3 . This mixture was slowly evaporated, leading to organic resins where a random distribution of the involved cations is expected. The resins were dried at 120 °C and slowly decomposed at temperatures up to 600 °C. A subsequent treatment at 800 °C for 2 h ensures the total elimination of all the organic materials and nitrates.

The identification and characterization of the final products were carried out by X-ray diffraction (XRD) for phase identification and to assess phase purity in a Bruker-axs D8 diffractometer CuK_α radiation ($\lambda = 1.5418 \text{ \AA}$). The crystal structures were analyzed by the Rietveld method [15], using the FULLPROF refinement program [16]. The peak profiles were modeled by a pseudo-Voigt function.

For the electrical conductivity measurements dense compounds are required. The prepared powders were pressed into pellets (7 mm in diameter and 1.4 mm thick) at 200 MPa during 5 min to form a green pellet. Then, these pellets were sintered in air at 1100 °C for 12 h for the $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.9}\text{InO}_{4+\delta}$ compound and at 1200 °C for $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{SrInO}_4$ ($x=0.0, 0.2$) oxides. The final densities were in the range of 90–95%. Both sides of the pellets were painted with Pt paste, as current collectors and fired at 800°C for 1 hour. Ac conductivity was obtained by impedance spectroscopy. All the impedance measurements were performed in the 400–800 °C temperature range in air atmosphere. The impedance spectra were collected in an AUTOLAB system (PGSTAT30 and FRA2 module) from Eco Chemie B.V. The measurements were performed from 1 MHz to 100 mHz at open circuit using two electrode configurations with a signal amplitude of 50 mV. The experimental data were adjusted with the Zview program [17].

3. RESULTS AND DISCUSSIONS

3.1. Crystal structure: X-ray studies

$\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{SrInO}_4$ ($x=0.0, 0.2$) and $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.9}\text{InO}_{4+\delta}$ oxides samples were obtained as white, well-crystallized powders. Fig. 1 displays the XRD patterns; they are characteristic of the K_2NiF_4 structure for all the samples.

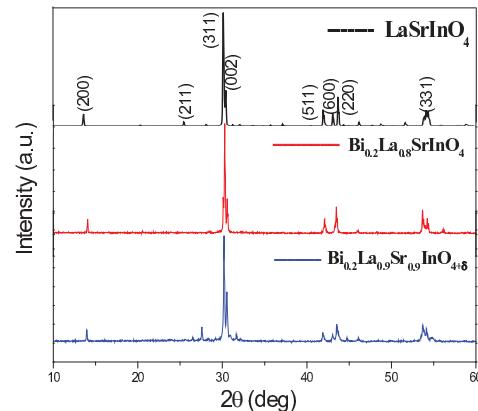


Fig. 1 XRD patterns indexed to an orthorhombic unit cell (space group Pbca).

The crystal structures were refined at RT in the Pbca space group (no. 61) as proposed by Titov [18] for the nominal composition LaSrInO_4 . In this model, La, Bi and Sr are distributed at random over $8c$ (x,y,z) positions; In are located at $4b$ ($1/2,0,0$) sites and the two types of oxygen atoms O1 and O2 are located at two distinct $8c$ Wyckoff sites. A minor impurity phase of $\text{BiLa}_2\text{O}_{4.5}$ was detected in the $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.9}\text{InO}_{4+\delta}$ patterns, and included in the refinement as a second phase. Fig. 2 illustrates the quality of the Rietveld fit for $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{SrInO}_4$. Table 1 contains the main atomic parameters after the refinement. Fig. 3 shows a view of the orthorhombic crystal structure, consisting of layers of rotated InO_6 octahedra alternating with $(\text{Bi}/\text{La}/\text{Sr})-\text{O}$ layers with the NaCl structure.

Despite the ionic radius of Bi^{3+} and La^{3+} (1.03 Å and 1.032 Å in VI coordination respectively) are very similar, the doping of 20% of Bi^{3+} in the A site of the perovskite causes a significant decrease of the volume in $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{SrInO}_4$, mainly due to the dramatic shrink of the a axis. Instead, in $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.9}\text{InO}_{4+\delta}$ the decrease of the a parameter is not so important, may be as a consequence of the repulsion of the extra O^{2-} ions located at the NaCl layer, whereas the shrinking along c is a purely steric effect when Sr^{2+} (ionic radius 1.18 Å) is replaced by smaller Bi^{3+} and La^{3+} ions. The behavior is similar to that observed in layered perovskites $\text{La}_{1+x}\text{Sr}_{1-x}\text{InO}_{4+\delta}$ [9], where by neutron

diffraction it was possible to detect large excess oxygen values of $\delta = 0.11$

Taking into account that the oxygen mobility in these materials has been reported to be anisotropic, with the majority of the conductivity taking place in the *ab* plane, this expansion may have very important and interesting effects on the oxygen transport properties of these materials [19].

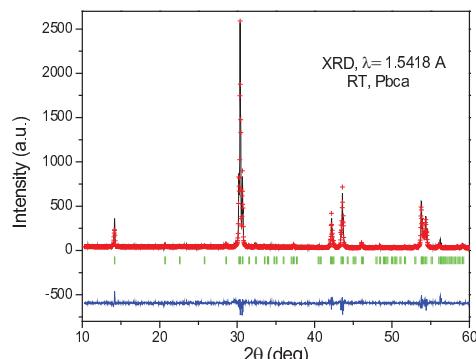


Fig. 2. Observed (crosses), calculated (full line) and difference (at the bottom) XRD profile for $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{SrInO}_4$ at RT refined in the Pbc a space group. The vertical markers correspond to the allowed Bragg reflections.

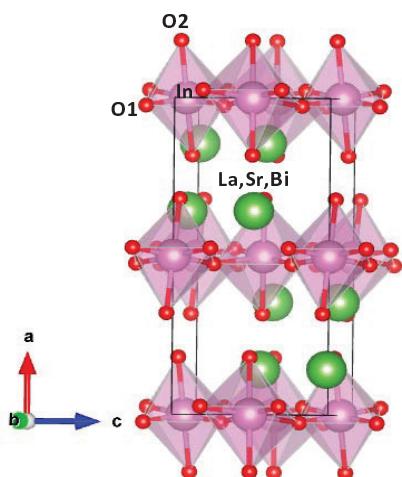


Fig. 3. Crystal structure along the *b* direction of $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{SrInO}_4$ showing sheets of tilted InO_6 octahedra alternating with $(\text{Bi},\text{La},\text{Sr})-\text{O}$ layers,

Tabla 1. Unit-cell parameters after the Rietveld refinement of $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{SrInO}_4$ ($x = 0.0, 0.2$) and $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.9}\text{InO}_{4+\delta}$ oxides in the space group Pbc a from DRX data at RT

	LaSrInO_4	$\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{SrInO}_4$	$\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.9}\text{InO}_{4+\delta}$
<i>a</i> (Å)	12.6035(1)	12.4947(12)	12.5738(21)
<i>b</i> (Å)	5.8780(1)	5.9107(5)	5.8956(10)
<i>c</i> (Å)	5.8395(1)	5.8245(5)	5.8334(9)
<i>V</i> (Å ³)	432.61(1)	430.15(7)	432.43(12)

3.2. ac measurements

The electrical properties of sintered pellets of $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{SrInO}_4$ ($x = 0.0, 0.2$) and $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.9}\text{InO}_{4+\delta}$ were assessed by means of *ac* impedance spectroscopy. Fig. 4 illustrates the impedance diagrams in air at 500 °C. The amplitude of this arc increases slightly as the temperature increases.

It can be seen that the Bi-doped samples exhibit lower impedance values than the parent LaSrInO_4 oxide, especially for $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{SrInO}_4$, exhibiting the highest content of interstitial oxygen.

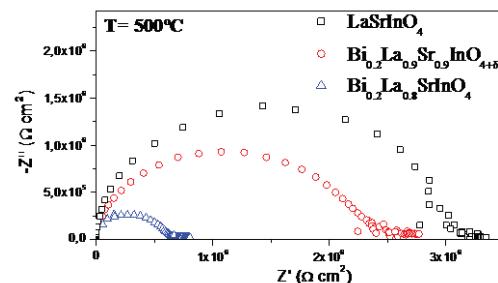


Fig. 4. *ac* impedance spectra of $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{SrInO}_4$ ($x = 0.0, 0.2$) and $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.9}\text{InO}_{4+\delta}$, with Pt electrode at 500 °C in air.

Table 2 summarizes the fitting parameters for the impedance spectrum as a function of temperature.

The resistances increased with decreasing temperature, as expected. The spectra measured for the Bi-doped samples between 600-800 °C show two depressed arcs that contribute to the electrolyte impedance spectrum, indicating that at least two processes contributed to the electrical properties.

The spectra of the processes were simulated by two series of (R-C) elements and, according to the capacitance values obtained, the first arc may be related to the process that occurs inside the bulk and the grain boundary (R1-C1), and the second arc with the phenomena related to the transfer of charges between the materials and the electrodes (R2-C2).

The Arrhenius plots (Fig. 5) show the temperature dependence of the conductivity (σT). It can be seen that the conductivity increases with temperature, indicating a semiconducting-like conduction. $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{SrInO}_4$ perovskite presents the best conductivity and its E_a is 1.02 eV, whereas $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.9}\text{InO}_{4+\delta}$ and LaSrInO_4 exhibit almost the same values of σ and an activation energy of 1.12 and 1.16 eV, respectively.

The improvement of the conductivity with the Bi doping, probably due its no nonbonding electron pair, is improved by one order of magnitude for $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{SrInO}_4$ at 800 °C with respect to the two other compounds.

For the $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.9}\text{InO}_{4+\delta}$ layered perovskite, we believe that the impurity of $\text{BiLa}_2\text{O}_{4.5}$ detected negatively affects the transfer of O^{2-} ions between

adjacent grains, in detriment of the ionic conductivity of the material.

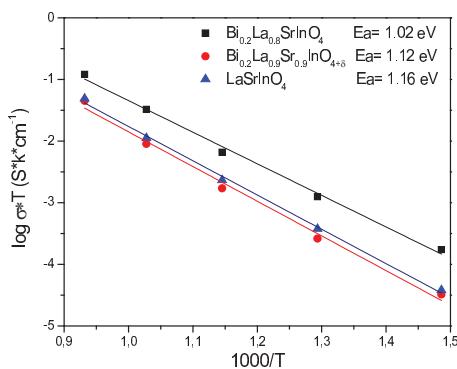


Fig. 5. Arrhenius plot for $\text{Bi}_x\text{La}_{1-x}\text{SrInO}_4$ ($x = 0.0, 0.2$) and $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.9}\text{InO}_{4+\delta}$

4. CONCLUSIONS

The novel K_2NiF_4 -type oxides $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{SrInO}_4$ and $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.9}\text{InO}_{4+\delta}$ have been successfully prepared via a nitrate–citrate technique. A X ray diffraction analysis (in the Pbca space group) demonstrates that the crystal structure incorporates Bi, by partial replacement of La, giving rise to dramatic variations of the unit-cell parameters. The conductivity of these oxides, determined by ac impedance spectroscopy and compared with that of LaSrInO_4 , is higher by an order of magnitude for $\text{Bi}_{0.2}\text{La}_{0.8}\text{SrInO}_4$, accompanied with a lower activation energy. The activation energy of our electrolytes range between 1.02–1.16 eV, is in the range of those observed for standard oxide-ion conductors.

Acknowledgements

We are grateful to the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness for granting the project MAT2013-41099-R. L.T. thanks the financial support of CONICYT for “Becas de Postdoctorado en el Extranjero BECAS CHILE”.

References

- [1] S.P.S. Badwal, Solid State Ionics 52 (1992) 23–32.
- [2] T. Takahashi, H. Iwahara, Energy Convers. 11 (1971) 105–111.
- [3] B.C.H. Steele, Solid State Ionics 129 (2000) 95–110.
- [4] Tatsumi Ishihara, Hideaki Matsuda, Yusaku Takita, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 3801–3803.
- [5] A. Aguadero, J. A. Alonso, M. J. Escudero and L. Daza, Solid State Ionics, 179 (2008) 393–400.
- [6] A. Aguadero, M. Perez, J. A. Alonso and L. Daza, J. Power Sources, 151 (2005) 52-56.
- [7] A. Aguadero, J. A. Alonso, M. T. Fernandez-Diaz, M. J. Escudero and L. Daza, J. Power Sources 169 (2007) 17-24.
- [8] Tomoki Uchiyama, Reiko Karita, Maiko Nishibori, Hisahiro Einaga, Yasutake Teraoka, Catalysis Today, 251 (2015) 7-13
- [9] L. Troncoso, J. A. Alonso, A. Aguadero, J. Mater. Chem. A, 3 (2015) 17797–17803
- [10] L. Troncoso, J. A. Alonso, M.T. Fernández-Díaz, A. Aguadero, Solid State Ionics 282 (2015) 82–87
- [11] A. Novoselov, A. Pajaczkowska and E. Talik, Cryst. Res. Technol., 36 (2001) 859-864
- [12] E. S. Raj, S. J. Skinner and J. A. Kilner, Solid State Sci., 6 (2004) 825-829.
- [13] X. Q. Liu, X. M. Chen and Y. Xiao, Mat. Sci. Eng. B, 103 (2003) 276-280.
- [14] S. Kato, M. Ogasawara, M. Sugai and S. Nakata, Solid State Ionics, 149 (2002) 53-57.
- [15] H.M. Rietveld, J. Appl. Crystallogr. 2 (1969) 65-71
- [16] J. Rodríguez-Carvajal, Physica B, 192 (1993) 55-69
- [17] D. Johnson, Zview Program, versión 3.2b, Scribner Associates, Inc. Southern Pines, North Carolina, 1990, 2010
- [18] Yu.A Titov, N.M. Belyavina, V.Ya Markiv, M.S. Slobodyanik, Ya.A Krayevska, Dopov. Nats. Akad. Nauk. Ukr. (2009) 160–166
- [19] J. M. Bassat, P. Odier, A. Villesuzanne, C. Marin and M. Pouchard, Solid State Ionics, 167 (2004) 341-347.

New Rhenium-doped $\text{SrCo}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskites performing as cathodes in solid-oxide fuel cells

L. Troncoso¹, E. Baati,¹ M.C. Gardey², J.A. Alonso¹

¹ Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco, 28049 Madrid, Spain

² Grupo CLIOPE, National Technological University, Reg. Mendoza, Rodríguez 273, Mendoza (M5502AJE), Argentina

RESUMEN: Se prepararon las fases $\text{SrCo}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x= 0,05$ and $0,10$) por técnicas de citratos. Se investigó su desempeño como material de cátodo en una celda de combustible de óxido sólido a temperaturas intermedias (IT-SOFC). La caracterización incluyó difracción de rayos X (DRX) y de neutrones (DN) "in situ" en función de la temperatura para la muestra de $x= 0,10$. A temperatura ambiente, las perovskitas se definieron en el grupo espacial P4/mmm. La estructura cristalina evolucionó sobre los 380 °C hacia una perovskita cúbica simple, como se observó mediante los datos "in situ" por DN. Las conductividades eléctricas dieron valores máximos de 43,5 Scm⁻¹ y 51,6 Scm⁻¹ para $x= 0,05$ y $x= 0,10$, respectivamente, a 850 °C. La resistencia de polarización de área específica (ASR) determinada en celdas simétricas fueron de 0,087 Ωcm² y 0,065 Ωcm² para $x= 0,05$ y $x= 0,10$, respectivamente, a 850 °C. En monoceldas de prueba, estos materiales generaron una potencia máxima de 0,66 W/cm² a 850 °C utilizando H_2 como combustible. Por lo tanto, proponemos a los óxidos $\text{SrCo}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x= 0,10$ y $0,05$) como candidatos prometedores para cátodos en IT-SOFC.

ABSTRACT : We have designed and prepared $\text{SrCo}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{3-\delta}$ phases ($x= 0.05$ and 0.10). Its performance as cathode materials in intermediate-temperature solid-oxide fuel cells (IT-SOFC) has been investigated. The characterization of these oxides included X-ray (XRD) and "in situ" temperature-dependent neutron powder diffraction (NPD) experiments for $x= 0.10$. At room temperature, $\text{SrCo}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskites are defined in the P4/mmm space group. The crystal structure evolves above 380 °C to a simple-cubic perovskite unit cell, as observed from "in-situ" NPD data. The electrical conductivity gave maximum values of 43.5 Scm⁻¹ and 51.6 Scm⁻¹ for $x= 0.05$ and $x= 0.10$, respectively, at 850 °C. The ASR polarization resistance determined in symmetrical cells is as low as 0.087 Ωcm² and 0.065 Ωcm² for $x= 0.05$ and $x= 0.10$, respectively, at 850 °C. In single test cells these materials generated a maximum power of 0.66 W/cm² at 850 °C with pure H_2 as a fuel. Therefore, we propose the $\text{SrCo}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x= 0.10$ and 0.05) perovskite oxides as promising candidates for cathodes in IT-SOFC.

Palabras clave: IT-SOFC, hidrógeno, cátodo, difracción de neutrones, SrCoO_3

Keywords: IT-SOFC, Hydrogen, Cathode, Neutron diffraction, SrCoO_3

1. INTRODUCCIÓN

Many efforts are being devoted to design and prepare novel cathode materials for solid-oxide fuel cells (SOFC) able to perform at intermediate temperatures (550-850 °C) [1]. A frequently-used strategy is to improve the behavior of the electrodes, developing "mixed ionic and electronic conductors" (MIEC). A promising cathode material is the high-temperature 3C-cubic phase of $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ perovskite, due to its high electrical conductivity and the considerable number of oxygen vacancies it is able to host, allowing a notable oxygen permeation flux.

Unfortunately, this does not occur in the competitive 2H-hexagonal polytype phase, which is easily stabilized below 900 °C when cooling in air the 3C-cubic perovskite. The stabilization of a 3C perovskite framework in the $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ system at room temperature has been achieved through several chemical substitutions that have been performed

either at the Sr ($\text{Sr}_x\text{M}_{1-x}\text{CoO}_{3-\delta}$) or at the Co positions ($\text{SrCo}_x\text{M}_{1-x}\text{O}_{3-\delta}$) with atoms like Ba, La, Sm and Sc, Fe, Ni, Mn respectively. A particularly successful strategy is the introduction of a small fraction of highly charged cations at the Co-sublattice in order to destabilize the columns of CoO_6 octahedra sharing faces that constitute the competitive 2H polytype. Following previous investigations on $\text{SrCo}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{M}= \text{Sb}, \text{Mo}, \text{Nb}, \text{V}, \text{Ti}$), in this work we have successfully explored the introduction of $\text{M}= \text{Re}^{6+}$ at the Co site, since Re is well-known to occupy the octahedral positions in many perovskite-related compounds.

2. EXPERIMENTAL

$\text{SrCo}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.00, 0.05$, and 0.10) were synthesized via a nitrate–citrate route. The starting materials were $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, and ReO_3 of analytical grade. Subsequent treatments in air at 900°C , 1000°C and 1100°C for 12 h each were carried out.

The reaction products were characterized by X-ray diffraction (XRD) using a Brucker D8 diffractometer, with $\text{CuK}\alpha$ radiation ($\lambda = 1.5418\text{ \AA}$). Neutron powder diffraction (NPD) data were collected for $\text{SrCo}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, using the D2B diffractometer at ILL, Grenoble ($\lambda = 1.549$). The measurements were carried out at $25, 400, 600, 800$ and 950°C . Diffraction data were analyzed by the Rietveld method, using the FULLPROF refinement program.

Thermal expansion was performed in a dilatometer Linseis L75HX1000. The dc conductivity was measured in air by the four-point method. AC electrical conductivity was measured by impedance spectroscopy (IS). A dense electrolyte pellet of $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.83}\text{Mg}_{0.17}\text{O}_{3-\delta}$ (LSGM) was used in configuration $\text{SrCo}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{3-\delta}$ /LSGM/ $\text{SrCo}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.00, 0.05$ and 0.10), using Pt as electrodes. The data obtained were analyzed with the Zview software. The ac and dc currents were applied and collected with a Potentiostat-Galvanostat AUTOLAB (PGSTAT 302 and FRA2) module from ECO CHEMIE.

Fuel single-cell tests were made on electrolyte-supported configuration with LSGM as the electrolyte, $\text{SrCo}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.05, 0.10$) (SCRO) as cathode materials and $\text{SrMo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SMFO) as anode material. $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{2-\delta}$ (LDC) was used as a buffer layer between the anode and the electrolyte. Pt gauze was used as current collector at both the anodic and the cathodic sides. The cells were tested in a vertical tubular furnace at 850°C ; the anode side was fed with pure dry H_2 , whereas the cathode worked in an air flow. The fuel-cell tests were performed with an AUTOLAB 302N Potentiostat/Galvanostat by changing the voltage of the cell from the OCV (Open circuit voltage) to 0.1 V . The current density was calculated by the recorded current flux through the effective area of the cell (0.25 cm^2)

3. RESULTS AND DISCUSSION

3.1. Crystallographic Characterization.

A NPD diagram was collected at RT for the $\text{SrCo}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ compound as shown in Fig. 1a.

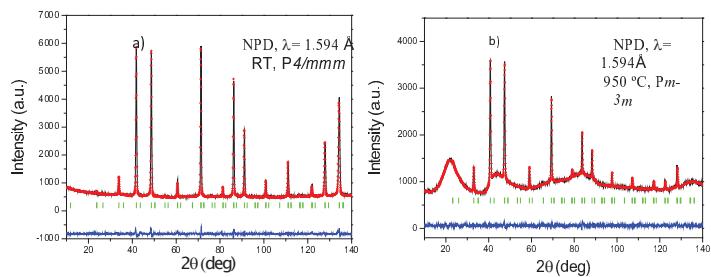


Fig. 1. Observed (red crosses), calculated (black line) and difference (bottom line) NPD Rietveld profiles at a) RT refined in the $\text{P}4/\text{mmm}$ space group and b) 950°C refined in the cubic $\text{Pm}-3\text{m}$.

All the reflections can be indexed in the $\text{P}4/\text{mmm}$ space group, which corresponds to a subtle tetragonal perovskite superstructure with unit-cell parameters $a = b \approx a_0$, $c = 2a_0$. The crystal structure was refined in a model derived for $\text{SrCo}_{0.9}\text{Sb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ [2].

The occupancy factors for a significant oxygen deficiency, corresponding to a total $\delta = 0.155(2)$, i.e. at RT we obtained a crystallographic formula $\text{Sr}(\text{Co}_{0.9}\text{Re}_{0.1})\text{O}_{2.845(2)}$ from the NPD refinement.

At 400°C and above, the NPD data could be indexed in a simple-cubic perovskite unit cell. The high-temperature crystal structures were refined in the $\text{Pm}-3\text{m}$ space group.

Fig. 1b illustrates the goodness of the fit for the 950°C pattern. Figure 2a displays the thermal variation of the unit-cell parameters, showing the transition from a low-temperature tetragonal superstructure to the high-temperature simple-cubic symmetry. As it will be shown below, the dilatometric measurements indicate that the transition temperature takes place at 385°C . Fig. 2b shows the variation of the oxygen stoichiometry of the perovskite, which appreciably decreases with temperature, thus providing a large amount of oxygen vacancies at the working conditions of a SOFC, enabling the diffusion of oxide anions across the solid. On the other hand, Fig. 2c presents the thermal variation of the equivalent thermal displacement factor (B_{eq}) for oxygen atoms, which noticeably increases with temperature, accounting for the large mobility expected for oxide ions at high temperatures; it is noteworthy that the slope increases at the phase transition, implying a better ability of oxygen atoms in the cubic phase.

Fig. 3a and Fig. 3b show a view of the crystal structures highlighting the orientation of the ellipsoids for the tetragonal (at RT) and cubic (at 950°C) phases from an anisotropic refinement of the thermal displacement factors of the oxygen atoms.

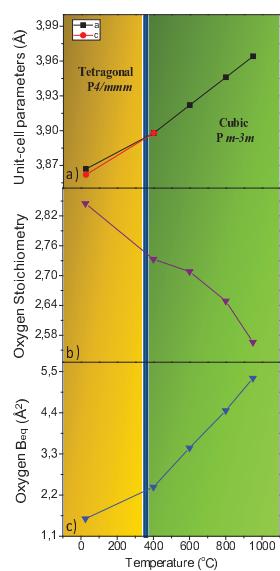


Fig. 2. a) Thermal variation of the unit-cell parameters of $\text{SrCo}_{0.90}\text{Re}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ from in situ NPD data. The phase transition from tetragonal to cubic occurs at 385 °C from dilatometric measurements. b) Oxygen stoichiometry of $\text{SrCo}_{0.90}\text{Re}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$ from “in situ” NPD data, c) Thermal variation of the equivalent thermal displacement factor (B_{eq}) for oxygen atoms.

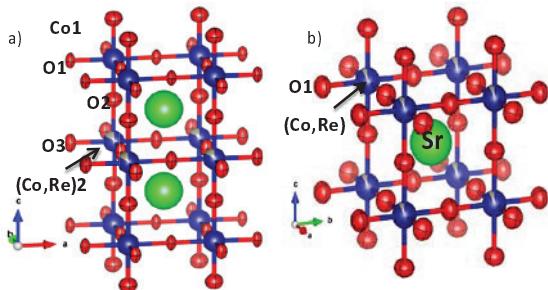


Fig. 3. a) Tetragonal crystal structure observed for $\text{SrCo}_{0.90}\text{Re}_{0.10}\text{O}_{3-\delta}$. b) High-temperature structure corresponding to the cubic aristotype.

3.2. Thermal expansion measurements and chemical compatibility

Fig. 4 shows the thermal expansion of $\text{SrCo}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x= 0.05$ and 0.10). The dilatometric analysis shows a variation in the slope for both compounds at 385 °C, which could be related to the change in the symmetry of the structure observed from NPD data for $x= 0.1$ perovskite. The TEC values are $24.61 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ and $30.45 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ for $x= 0.05$ and $x= 0.10$ respectively; the last figure is in excellent agreement with that determined for $x=0.1$ oxide in the cubic phase domain from NPD data. In any case, those values are substantially higher than those usually displayed by SOFC electrolytes (LSGM, $\text{TEC}= 12.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$) and it is typical of Co-based perovskites.

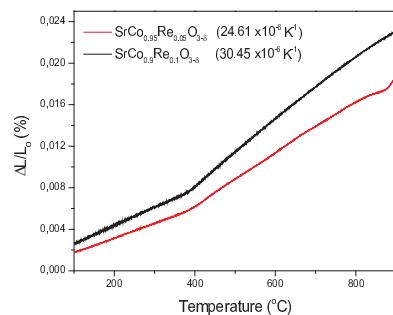


Fig. 4. Thermal expansion determined by dilatometry for $\text{SrCo}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x= 0.05$ and 0.10) perovskite.

3.3. Electrical conductivity measurements

Fig. 5 shows the thermal variation of the electrical conductivity of $\text{SrCo}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x= 0.05$ and 0.10). The compound $\text{SrCo}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ shows a conductivity as high as 270 Scm^{-1} at 400°C, in the domain of existence of the tetragonal phase, and then a metal-insulator transition at 450 °C; the conductivity at 850 °C is above 52 Scm^{-1} . The perovskite $\text{SrCo}_{0.95}\text{Re}_{0.05}\text{O}_{3-\delta}$ instead, shows a semiconducting-like conductivity; which raises up to 44 S cm^{-1} at 850°C. In both cases, the conductivity at the working temperature of a SOFC is similar to that of the most widely used derivatives of SrCoO_3 .

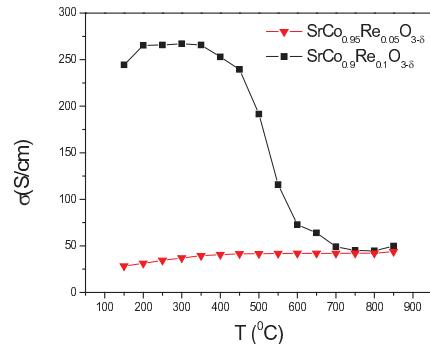


Fig. 5. dc -conductivity as a function of temperature for $\text{SrCo}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x= 0.05$ and 0.10).

3.4. Impedance Spectroscopy results

Fig. 6 shows the impedance spectra obtained at 850 °C for $\text{SrCo}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x= 0.0, 0.05, 0.10$). All the spectra measured include an ohmic resistance. The impedance spectra were fitted with an equivalent circuit as shown in the inset of Fig. 6, which contemplates the processes in the electrode reaction. The resistances ASR associated with the kinetics of electrode processes decrease with increasing temperature, as expected. The good performance of $\text{SrCo}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{3-\delta}$ as a cathode with the LSGM electrolyte is evidenced by the low electrode polarization resistance: 0.864, 0.120 and 0.087 Ωcm^2 for temperatures of 750, 800, and 850 C, respectively for $x= 0.05$ and 0.648, 0.125, and 0.065

Ωcm^2 respectively for $x=0.1$. Those values are similar, especially at 850 °C, than those described in previous works for good cathode materials with related compositions.

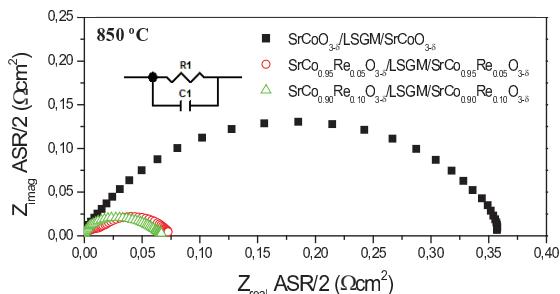


Fig. 6. Impedance spectra obtained at 850 °C in symmetrical cells of $\text{SrCo}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.00, 0.05$ and 0.10) over LSGM electrolyte.

It is interesting to evaluate the performance of pristine $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ (2H hexagonal phase) for the sake of comparison, at 850 °C. The electrode polarization in this case is: 5.366, 0.719 and $0.379 \Omega\text{cm}^2$ for temperatures of 750, 800, and 850 °C, respectively. These values are much higher (by an order of magnitude at 850 °C) than those obtained in the cubic phase, which demonstrates that the performance of pristine $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ as a cathode would be much poorer.

3.5. Fuel-cell tests

Fig. 7 illustrates the cell voltage and power density as a function of current density at 850 °C for the single cells fed with pure H_2 . The maximum power densities generated by the cell are 0.57 and 0.66 mWcm^{-2} , for $x=0.10$ and 0.05 , respectively.

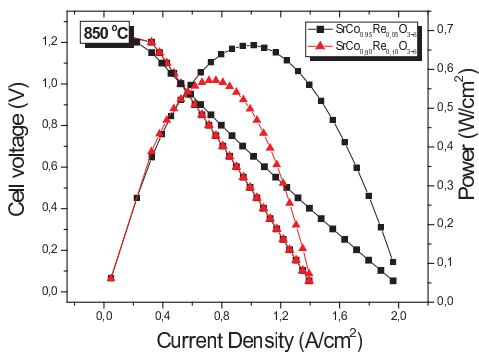


Fig. 7. Cell voltage (left axis) and power density (right axis) as a function of the current density for the test cell

This test confirms the good performance of these cathode materials, comparable to those reported for similar systems like $\text{SrCo}_{1-x}\text{Sb}_x\text{O}_{3-\delta}$. The observed performance as a MIEC oxide, combining excellent ionic and electronic conductivity in the operating temperatures of an IT-SOFC, relies on the presence

of highly charged Re^{6+} cations distributed at random over the Co octahedral positions, preventing the highly repulsive conformations derived from the octahedral face-sharing involved in the hexagonal 2H polytypes.

4. CONCLUSIONS

We have studied the effect of the Re doping in the $\text{SrCoO}_{3-\delta}$ system, showing that $\text{SrCo}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.05$ and 0.10) oxides can be successfully utilized as cathode materials in single SOFC cells with LSGM as electrolyte. A maximum power density of 0.57 and 0.66 mWcm^{-2} was obtained at 850 °C with pure H_2 as fuel for $x=0.05$ and $x=0.10$, respectively. The crystal structure $\text{SrCo}_{0.9}\text{Re}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ has been refined at RT in the tetragonal P4/mmm space group, and from 400 to 950 °C in the cubic Pm-3m space group. The presence of a large number of oxygen vacancies, $\delta=0.351$ at 850 °C, with high displacement factors, suggests high oxygen-ion mobility. The electrical conductivity in both samples (close to 50 Scm^{-1} at 850°C) seems to be enough to deliver a good performance. The polarization resistances in the electrode-electrolyte interface are small in both compounds, with ASR values as low as $0.065 \Omega\text{cm}^2$ and $0.087 \Omega\text{cm}^2$ for $x=0.10$ and $x=0.05$ respectively at 850 °C. Although the thermal expansion is substantially higher than those usually displayed by SOFC electrolytes, there are no abrupt changes in the unit-cell volume, which increases smoothly over the entire temperature interval up to 900 °C. These characteristics make $\text{SrCo}_{1-x}\text{Re}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x=0.10$ and 0.05) perovskites good candidate as cathode materials in intermediate-temperature SOFC.

Acknowledgements

We are grateful to the Spanish Ministry of Economy and Competitiveness for granting the project MAT2013-41099-R, and ILL for making all facilities available for the neutron diffraction experiments. L.T. thanks the financial support of CONICYT for "Becas de Postdoctorado en el Extranjero BECAS CHILE".

Bibliografía

- [1] A. Atkinson, S. Barnett, R. J. Gorte, J. T. S. Irvine, A. J. McEvoy, M. Mogensen, S. C. Singhal, J. Vohs; J.Nat Mater, 3 (2004) 17-27
- [2] A. Aguadero, C. De la Calle, J.A. Alonso, M.J. Escudero, M.T. Fernández-Díaz, L. Daza, Chem. Mater., 19 (2007) 6437-6444

Efecto de los siloxanos sobre ánodos de SOFC basados en Cu-ceria

A. Fuerte, M.J. Escudero

CIEMAT, Av. Complutense 40, 28040 Madrid, España

RESUMEN: La exitosa utilización de combustibles alternativos al hidrógeno en las SOFC está limitada principalmente por los distintos contaminantes que acompañan a los combustibles hidrocarbonados. En este estudio nos hemos centrado en evaluar el efecto perjudicial de los siloxanos, presentes en el biogás, en las prestaciones de los ánodos de SOFC basados en Cu-ceria, por ser estos los que mejores resultados han proporcionado en SOFC operadas con hidrocarburos. Se han realizado ensayos de contaminación de la muestra con el octametilciclotetrasiloxano (D4) en H_2 seco a 750 °C, así como en monocelda, utilizando SDC como electrolito y LSCF como cátodo, en hidrógeno humidificado incluyendo 2 ppm D4. Los resultados obtenidos en monocelda evidencian un deterioro irreversible de la misma, debido a la formación de depósitos de SiO_2 . Sin embargo, en el ensayo realizado en atmósfera seca el material anódico (Cu-CaCe) parece no verse afectado por la presencia de siloxanos.

ABSTRACT: The successful utilisation of alternative fuels in SOFC is strongly related to the amount of contaminants in hydrocarbon fuels. This study focuses on the evaluation of detrimental effect of siloxanes (from biogas) on the performance of SOFC Cu-ceria anodes, probably the best anode materials for direct oxidation of hydrocarbons in fuel cells. Experiments on both Cu-CaCe anode material and Cu-CaCe/SDC/LSCF-single cell are performed at 750 °C fed with dry H_2 and humidified H_2 , respectively, co-feeding D4-siloxane (2ppm). Results give evidence of an irreversible degradation in the single cell test due to a SiO_2 deposition. However, when experiment was carried out under dry atmosphere anode (Cu-CaCe) seems not to be affected by siloxane.

Palabras clave: ánodo, ceria dopada, SOFC, biogás, siloxanos.

Keywords: anode, doped ceria, SOFC, biogas, siloxanes.

1. INTRODUCCIÓN

Una de las principales ventajas de las SOFC frente a otros tipos de pilas de combustible es la posibilidad de utilizar una gran variedad de combustibles, como el gas natural, biogás, alcohol, etc [1]. Sin embargo, existen distintos tipos de impurezas en los mismos que limitan la eficiencia y durabilidad de la SOFC. Aunque la purificación previa del combustible es tecnológicamente posible, el entendimiento de los mecanismos de envenenamiento del ánodo con cada posible impureza es esencial para alcanzar un sistema operativo estable y duradero además de reducir costes pensando en la comercialización de las SOFCs.

Hasta el momento la mayoría de los estudios se han centrado en los compuestos de azufre (principalmente) [2-4] y de cloro [5,6] que descomponen a H_2S y HCl en las condiciones de operación de las SOFCs. Sin embargo el biogás, que ha ganado interés como combustible renovable especialmente en SOFC donde las elevadas temperaturas de operación permiten el reformado interno de metano, también contiene otro tipo de impurezas, tales como amoniaco, siloxanos o VOCs [7].

Según nuestro conocimiento existen algunos estudios sobre el efecto de los siloxanos en turbinas [8] pero un número muy limitado de su efecto en las SOFCs, siendo todos ellos referidos a ánodos de Ni [9,10]. Es bien sabido que los catalizadores basados en Cu-ceria presentan muchas ventajas en comparación con el ánodo comercial Ni-YSZ para operar con combustible hidrocarbonados, minimizando la deposición de carbón y aumentando la tolerancia los compuestos de azufre [2]. Por ello resulta interesante estudiar el efecto de los siloxanos en este tipo de materiales a fin de poder operar una SOFC directamente con biogás. En este contexto, en el presente trabajo hemos seleccionado Cu-CaCe (40 % at. Cu combinado con $Ca_{0.2}Ce_{0.8}O_{2-\delta}$) como posible ánodo de SOFC para operar con biogás, por presentar propiedades mejoradas respecto Cu-Ce (40 % at. Cu-CeO₂) en cuanto a actividad catalítica para la oxidación de metano y resistencia a la formación de depósitos de carbono [11], así como alta tolerancia al azufre [12].

Los siloxanos presentes en el biogás pueden ser lineales o cílicos y su concentración varía entre 2 y 10 ppm según la procedencia del mismo. Para el presente estudio hemos seleccionado el octametilciclotetrasiloxano (D4) por ser uno de los más abundantes en el biogás, junto con el

decametilciclopenta-siloxano (D5) y tener menor punto de ebullición lo que minimiza los problemas de condensación en las líneas.

El estudio se ha llevado a cabo tanto sobre la muestra Cu-CaCe fresca, calcinada en aire a 750 °C, como en monocelda, utilizando óxido de cerio dopado con samario como electrolito (SDC) y la ferrita de lantano dopada con estroncio y cobalto (LSCF) como cátodo.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Cu-CaCe, 40% at. combinado con $\text{Ca}_{0.2}\text{Ce}_{0.8}\text{O}_{2-\delta}$, fue preparado por el método de precipitación de iones en microemulsión inversa y calcinada en aire a 750 °C. El material fue caracterizado por XRD, XPS, Raman, ICP-AES, medidas de conductividad eléctrica y se ha estudiado su compatibilidad con los electrolitos comúnmente utilizados en SOFC [12].

Para estudiar su posible interacción con el siloxano D4 se llevó a cabo un estudio de reactividad en un reactor de cuarzo, haciendo pasar una corriente de D4 (2 ppm)/H₂ seco sobre Cu-CaCe a 750 °C durante 50 h, siendo el caudal de 50 ml/min. La muestra tratada fue analizada por XRD, en un difractómetro Philips X'Pert-MPD (tamaño de paso= 0,04 °/2θ, tiempo por paso 2 s) y por SEM-EDX, utilizando un microscopio electrónico de barrido marca Hitachi-S-2500.

Para su evaluación en celda se preparó una monocelda, de 0,28 cm² de área activa, utilizando SDC como electrolito y LSCF como cátodo (Cu-CaCe/SDC/LSCF), siguiendo el método descrito en un trabajo previo [2]. La celda fue evaluada a 750 °C en H₂ y D4 (2 ppm)/H₂, en modo galvanostático, aplicando la demanda de corriente necesaria para alcanzar el 90 % de la máxima densidad de potencia, El cátodo fue expuesto al aire. Antes y después de cada cambio en la composición de la alimentación anódica se registraron curvas I-V usando un sistema Autolab (PGSTAT30 y módulo FRA2, Eco Chemie) y espectros de impedancia en el rango de frecuencias 1 MHz-0.01 Hz a circuito abierto y con una amplitud de señal de 5 mA.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Cu-CaCe está constituido principalmente por la óxido mixto $\text{Cu}_x\text{Ca}_y\text{Ce}_{1-x-y}\text{O}_{2-\delta}$ (fase fluorita) y el óxido de cobre (Fig. 1a), el cual bajo las condiciones de trabajo, atmósfera reductora y alta temperatura, es totalmente reducido a la fase metálica Cu⁰ (Fig. 1b). Cu-CaCe fue seleccionado para este estudio por presentar excelente compatibilidad química con los electrolitos comúnmente utilizados en SOFC, así como propiedades eléctricas y actividad catalítica

óptimas para su utilización como ánodo de SOFC alimentado con combustibles hidrocarbonados [11,12]. En la Fig. 1 se incluye el difractograma de rayos X obtenido tras la exposición prolongada (50 h) de Cu-CaCe a 2 ppm de D4/H₂ seco a 750 °C (Fig. 1c).

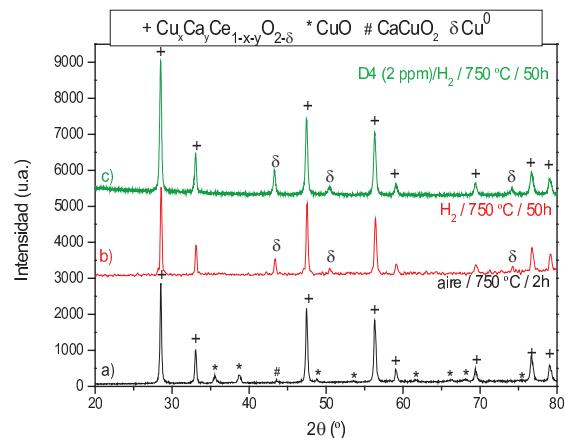


Fig. 1. Difractogramas de rayos X de Cu-CaCe calcinada en aire a 750 °C y tras la exposición prolongada a D4 (2 ppm)/H₂.

Basados en el estudio por difracción de rayos X se puede a priori descartar la presencia de compuestos de silicio cristalino en la muestra tratada con D4 en H₂ seco (Fig. 1c), tan solo se observan las difracciones correspondientes al óxido mixto de cerio y al cobre metálico. No obstante, cabe destacar que el pico principal de difracción del SiO₂ puede haber quedado solapado por el del óxido mixto de cerio (28,2°) pero deberían distinguirse picos de menor intensidad a 22,3° y 41,4°. A fin de corroborar estos resultados se está realizando el estudio de la muestra tratada por SEM-EDX.

El efecto de los siloxanos también ha sido estudiado en monocelda (Cu-CaCe/SDC/LSCF), siendo evaluada en primer lugar sus prestaciones en hidrógeno humidificado a una demanda de corriente constante que permite operar al 90 % de la máxima densidad de potencia. A continuación se incluyeron 2 ppm de D4 en el combustible alimentado al ánodo y se mantuvo 1 h a circuito abierto y 1 h a demanda de corriente, tras realizar el análisis por curva IV e impedancia compleja se mantuvo la demanda de corriente durante 50 h. Tras este ensayo la celda se volvió a operar en hidrógeno humidificado para evaluar la posible recuperación de las prestaciones iniciales de la celda. Los principales resultados de la evaluación de la monocelda se recogen en la Tabla 1.

Tabla 1. Principales resultados de la evaluación de Cu-CaCe/SDC/LSCF a 750 °C en H₂ y D4 (2 ppm)/H₂ humidificado.

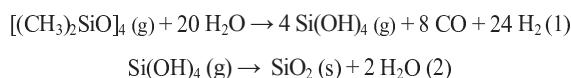
	I _{max} (mA/cm ²)	P _{max} (mW/cm ²)	Resistencia (Ω·cm ²)	R _p
			R _Ω	R _p
H ₂ (i)	266	63	0,70	1,02
D4/H ₂ -1h	233	49	0,74	1,32
D4/H ₂ -50h	218	48	0,77	1,33
H ₂ (ii)	218	47	0,76	1,36

i. Antes de la exposición a D4

ii. Tras la exposición prolongada a D4

En esta ocasión se observa un empeoramiento de las prestaciones de la pila de combustible derivado de la presencia de siloxanos (D4) en el combustible humidificado. Se produce una disminución de aproximadamente el 20 % de la densidad máxima de corriente y de un 25 % en la máxima densidad de potencia tras la exposición prolongada al siloxano (D4/H₂-50h), siendo el deterioro muy acusado al inicio de la exposición (D4/H₂-1h). Dicha disminución va asociada a un aumento de la resistencia óhmica y en mayor grado de la resistencia de polarización por la presencia del siloxano en el combustible (Tabla 1). Además el proceso de envenenamiento no parece ser reversible ya que las prestaciones de la celda no mejoraron tras su operación en hidrógeno (ii).

En un estudio reciente realizado sobre ánodos de Ni con 10 ppm de D5 [10] concluyen que el principal problema derivado de la presencia de siloxanos en el combustible de las SOFCs es la formación de depósitos de SiO₂, según la siguiente secuencia de reacciones (1,2), lo que va mermando las prestaciones de la pila:



Los depósitos de SiO₂ bloquean los centros catalíticamente activos impidiendo el reformado del combustible y por tanto disminuyendo paulatinamente las prestaciones de la celda.

Actualmente se está analizando por SEM-EDX la celda Cu-CaCe/SDC/LSCF tras su operación en presencia de D4 a fin de evaluar la posible existencia de SiO₂ sobre la superficie del ánodo.

A la espera de los resultados de SEM-EDX de la muestra tratada con D4/H₂ seco, en la cual parecen no haberse formado dichos depósitos de SiO₂ cristalino, podríamos concluir que la presencia de H₂O en el medio parece influir directamente en el envenenamiento del ánodo con óxido de silicio. Resulta imprescindible el análisis post-morten tanto de la muestra tratada con D4 en atmósfera seca como de la celda operada con siloxanos en hidrógeno humidificado para poder concluir el efecto real de los mismos sobre los ánodos basados en Cu-ceria.

4. CONCLUSIONES

Se ha evaluado la posible degradación del ánodo Cu-CaCe con el octametilciclotetrasiloxano (D4), por ser una de las posibles impurezas presentes en el biogás que limitan su utilización directa como combustible de las SOFCs.

Basados en los resultados obtenidos en los diferentes ensayos realizados, en atmósfera seca y en monocelda en hidrógeno humidificado, a priori podríamos concluir que la presencia o ausencia de agua en el medio está estrechamente relacionada con la degradación del ánodo derivada de la formación de depósitos de SiO₂. No obstante es necesario esperar a los análisis post-morten de las muestras para confirmar dicho postulado.

Agradecimientos

Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2013-45043-P).

Bibliografía

- [1] M.L. Faro, V. Antonucci, P.L. Antonucci, A. S. Aricò, Fuel 102 (2012) 554–555.
- [2] A. Fuerte, R.X. Valenzuela, M.J. Escudero, L. Daza, Int. J. Hydrogen Energ. 39 (2014) 4060-4066.
- [3] H. Kim, J.M. Vohs, R.J. Gorte, Chem. Comm. (2001) 2334-2335.
- [4] D. Papurello, A. Lanzini, S. Fiorilli, Chem. Eng. J. 283 (2016) 1224-1233.
- [5] C. Xu, M. Gong, J.W. Zondlo, A. Liu, H.O. Finklea, J. Power Sources 195 (2010) 2149-2158.
- [6] K. Haga, Y. Shiratori, K. Ito, K. Sasaki, J. Power Sources 155 (2008) B1233-B1239.
- [7] M. Gandiglio, A. Lanzini, M. Santarelli, P. Leone, J. Fuel Cell Sci. Technol. 11 (2014) 031003-031003-13.
- [8] K. Haga, Y. Shiratori, K. Ito, K. Sasaki, ECS Transaction 25 (2009) 2031-2038.
- [9] K. Haga, S. Adachi, Y. Shiratori, K. Itoh, K. Sasaki, Solid State Ionics 179 (2008) 1427-1431.
- [10] H. Madi, A. Lanzini, S. Diethelm, D. Papurello, J. Van Herle, M. Lualdi, J.G. Larsen, M. Santarelli, J. Power Sources 279 (2015) 460-471.
- [11] A. Fuerte, R.X. Valenzuela, M.J. Escudero, L. Daza, J. Power Sources 196 (2011) 4324-4331.
- [12] A. Fuerte, R.X. Valenzuela, M. J. Escudero, L. Daza, en *Proceedings of 10th European Solid Fuel Cell Forum 2012*. F. Lefebvre-Joud (Editor), Luzerna (Suiza), 2012, C.18, 25-34.

Voltage peak attenuation with integrated steamer and new full ceramic kit for electrolysis experiment

Pierre Coquoz, André Pappas, Raphael Ihringer

Fiaxell Sarl, PSE A - Science Park, 1015 Lausanne, Switzerland

ABSTRACT: Electrolysis experiments have been carried out on a commercial cell with the Open Flanges™ test Set-Up and its integrated steamer. During operation under galvanostatic conditions, voltage peaks could be observed and were studied. It appeared that these fluctuations (amplitude and periodicity) were linked to different parameters as water utilization (WU) and type of peristaltic pump head (3 rollers or 10 rollers). Correlation between peristaltic pump head rotation and voltage peaks periodicity are presented through different graphs. This paper also presents a new kit with ceramic components for gas analysis.

Keywords: Electrolysis, Gas analysis, Integrated steamer, SOEC

1. INTRODUCTION

With the Open-Flanges™ Set-Up, Fiaxell is proposing an integrated steamer that allows direct injection of water in the test rig. The later replaces the typical external steamer and its complex heated lines to avoid condensation often used in SOEC research labs.

The amount of water flowing in the integrated steamer is controlled directly thanks to a peristaltic pump and the evaporation occurs in the hot zone of the set-up, before reaching the cell. An interchangeable ceramic cartridge inside the steamer ensures continuous water evaporation and thus a constant flux of steam. The interchangeable ceramic cartridge can also be impregnated with catalyst and the integrated steamer becomes a reactor for fuel processing (POX, SR etc.).

More and more lab research groups are using the integrated steamer for SOEC experiments as for instance EPFL [1] (Lausanne-CH), Eifer (Karlsruhe-DE), ICGM (Montpellier-FR), IMN (Nantes-FR), Sintef (Oslo-NO) and many others.

The electrolysis experiments carried out at EPFL (Swiss Institute of Technology) show that constant and smooth flux of steam allows for accurate impedance measurements as it can be seen on Fig. 1. When zooming in the potential response, peaks become visible as it will be shown in the next figures and in Fig. 2.

2. EXPERIMENTAL

The origin of the cell voltage peaks has been investigated in the following experimental conditions: a commercial cell (ASC700 from SOLIDpower—with standard LSCF cathode electrode) is tested in the Open Flanges™ test Set-

Up (see www.fiaxell.com). The steam is produced directly in the setup thanks to the integrated steamer which smoothly evaporates the water injected with a calibrated peristaltic pump. Formiergas (92% N₂, 8% H₂) was flushed along with the steam to ensure a reducing atmosphere on the nickel side of the cell. During all the experiments, a constant flux of 60% H₂O, 37% N₂ and 3 % H₂ was fed to the cell.

The influence of two parameters was studied, the type of pump head (3 or 10 rollers) and the water utilization, WU (7.5 and 45 %). The water utilization is defined by the ratio of the current going through the cell over the current necessary to electrolyze all the injected water (during the experiments, only the current density is modified).

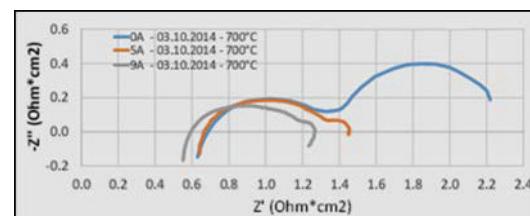


Fig. 1. Galvanostatic EIS at OCV, 5 A and 9 A, 700°C, 90% H₂O, 10% H₂, carried out at EPFL (JVH group, Swiss Institute of Technology, Lausanne-CH)

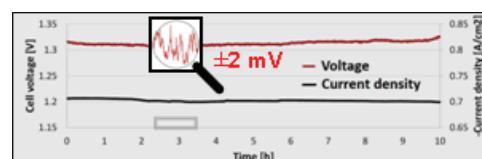


Fig. 2. Polarization at 0.7 A/cm², 750°C, 90% H₂O, 10% H₂, carried out at EPFL (JVH group, Swiss Institute of Technology, Lausanne-CH)

3. RESULTS AND DISCUSSION

Fig. 3 shows the evolution of the potential over time at 7.5 % WU (0.2 A/cm²) with a 3-rollers pump head. No apparent periodicity was observed and the range of fluctuations did not go higher than 1 mV.

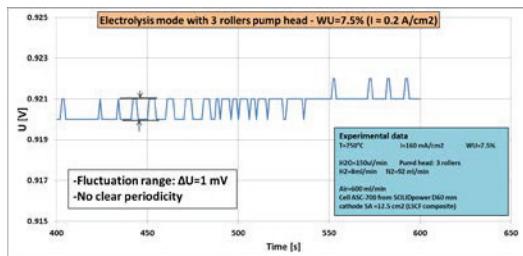


Fig. 3. Evolution of the potential over time at 0.2 A/cm² and 7.5 % WU, with 3 rollers pump head

However when the WU was increased (45% WU, 1 A/cm²) peaks appeared with a higher fluctuation range (20-25 mV), Fig. 4. These peaks had a period of 8 seconds. It appeared that this corresponds to a third of the 3 rollers pump head rotation period, implying that this phenomenon is related to mechanical action of the rollers on the tube.

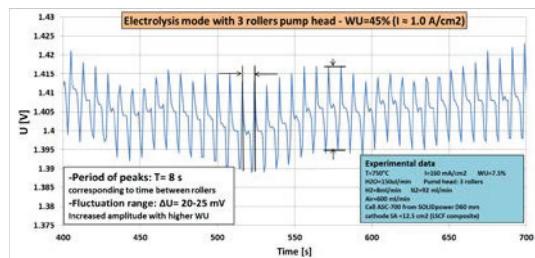


Fig. 4. Evolution of the potential over time at 1 A/cm² and 45 % WU, with 3 rollers pump head (fluctuations of 20-25 mV; peak period of 8 sec.)

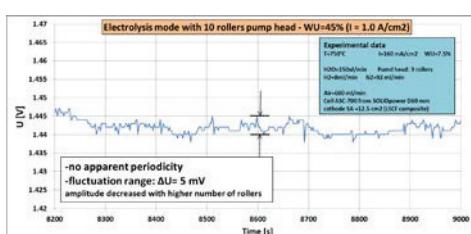


Fig. 5. Evolution of the potential over time at 1 A/cm² and 45 % WU, with 10 rollers pump head (fluctuations of 5 mV; no apparent peak periodicity)

In order to reduce the range of fluctuations a 10-rollers head was installed on the peristaltic pump. The water flow and WU (45%) were kept the same. Figure 5 shows the voltage of the cell over time. At

45 % WU, the 10-rollers head reduced the fluctuation range to 5mV. No apparent periodicity could be observed during our two days experiment.

Following researchers request in protonic conducting ceramics and SOEC material development, Fiaxell is designing a new testing kit for the Open-Flanges™ Set-Up answering the following targets: 1) Fully made of alumina ceramic to avoid any gas reaction with stainless steel or nickel 2) gas recovery and steam injection on both anode and cathode side 3) easy sealing with special arrangement of Vermiculite material (till 50 kg of weight on the cell edges and few hundred grams/cm² on the electrodes) or standard glass/gold sealing 4) Variable cell size and shape (from 25 mm till 50 mm in diameter) and fixed electrode surface area of 14 mm in diameter. 5) Catalyst assisted gas processing in the fuel feeding tube with temperature control. The kit will be presented in the full paper and available first quarter of 2016 (Fig. 6).

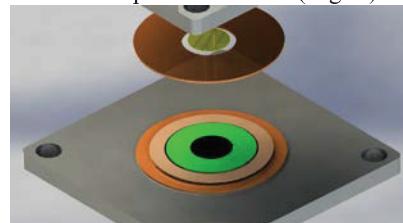


Fig. 6. New full ceramic kit for gas analysis, with integrated steamer on both electrode sides and pure alumina gas inlet/outlet

4. CONCLUSIONS

The stability of the cell potential with the Open Flanges Set-up and the integrated steamer is influenced by the choice of pump head and the water utilization. With the 3 roller head at 7.5% WU the fluctuation range is only 1 mV, but is increased to 20-25 mV at 45% WU. The use of a 10 roller head produced a fluctuation range five times smaller. The difference with 3 and 10 rollers head is significant, suggesting that the number of rollers is the main factor causing the instability.

The tests were performed using our Fiaxell Pro steamer. Further tests will be done with other version of our steamer, the full ceramic and the easy version.

References

- [1] G. Rinaldi, S. Diethelm, J. Van herle, Steam and Co-electrolysis Sensitivity Analysis on Ni-YSZ Supported Cells, ECS Transactions, 68 (1) 3395-3406 (2015).

SrMo_{1-x}Mg_xO_{3-δ} (x=0.1 y 0.2) como ánodos potenciales para pilas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC)

V. Cascos^{1,*}, J.A. Alonso¹, M.T. Fernández-Díaz²

¹Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Cantoblanco 28049 Madrid, Spain

²Institut Laue Langevin, BP 156X, Grenoble F-38042, France

RESUMEN: Los óxidos de tipo perovskita SrMo_{1-x}M_xO_{3-δ} ($M = Fe$ y Cr , $x = 0.1$ y 0.2) fueron descritos recientemente como excelentes materiales de ánodo para pilas de combustible de óxido sólido utilizando como electrolito LSGM [1,2]. En este trabajo, hemos seguido la misma estrategia dopando la posición B de este material con iones de Mg que tienen una valencia menor. Los óxidos de composición SrMo_{1-x}Mg_xO_{3-δ} ($x = 0.1$, 0.2) se han preparado, caracterizado y probado como materiales de ánodo en pilas de combustible de óxido sólido dando potencias de salida cerca de 900 mW/cm² a 850 °C utilizando H₂ puro como combustible. Hemos estudiado su estructura cristalina mediante un experimento de difracción de neutrones en polvo (DNP) a temperatura ambiente. Una adecuada deficiencia de oxígeno junto con elevados factores de desplazamiento isotrópico sugieren una alta conductividad iónica a esta temperatura. Además se han realizado medidas de expansión térmica, compatibilidad química con el electrolito LSGM, conductividad electrónica y se ha visto la reversibilidad bajo ciclado en atmósferas de oxidación-reducción con el objetivo de encontrar la relación entre el excelente rendimiento como ánodo y las características estructurales.

ABSTRACT: SrMo_{1-x}M_xO_{3-δ} ($M = Fe$ and Cr , $x = 0.1$ and 0.2) perovskite oxides have been recently described as excellent anode materials [1-2] for solid oxide fuel cells (SOFC) with LSGM as electrolyte. In this work, we have followed the same strategy by doping with aliovalent Mg ions at the B-site in this material. Oxides of composition SrMo_{1-x}Mg_xO_{3-δ} ($x = 0.1$, 0.2) have been prepared, characterized and tested as anode materials in single solid-oxide fuel cells, yielding output powers near 900 mW/cm² at 850 °C using pure H₂ as a fuel. We have studied its crystal structure neutron power diffraction (NPD) data at RT. An adequately oxygen deficiency together with elevate isotropic displacement factors suggest a high ionic conductivity at this temperature. Also, thermal expansion measurements, chemical compatibility with the LSGM electrolyte, electronic conductivity and reversibility upon cycling in oxidizing-reducing atmospheres have been carried out to find out the correlation between the excellent performance as anode and the structural features.

Palabras clave: ánodo, IT-SOFC, SrMoO₃, perovskita, difracción de neutrones.

Keywords: anode, IT-SOFC, SrMoO₃, perovskite, neutron diffraction.

1. INTRODUCCIÓN

Para evitar los problemas asociados a los ánodos de tipo “cermet” en pilas de combustible de óxido sólido (SOFC) se han investigado materiales activos monofásicos con estructura tipo perovskita ABO₃. Estos compuestos son óxidos estables en atmósferas reductoras que con un dopaje adecuado pueden mantener la estabilidad y proporcionar suficiente conductividad iónica y electrónica para actuar como ánodos en SOFC. Se sabe desde antiguo que la perovskita cúbica de SrMoO₃ con Mo (IV) en la posición B, tiene una conductividad eléctrica muy elevada a temperatura ambiente de unos 10⁴ Scm⁻¹ [3]; además el molibdeno es un elemento muy adecuado para catalizar la oxidación del combustible. Sin embargo, este compuesto tiene la desventaja de que es un óxido estequiométrico en oxígeno por lo que no presenta una buena difusión

de los iones O²⁻, y como consecuencia la conductividad iónica no es suficiente para que funcione adecuadamente.

En trabajos anteriores de nuestro grupo de investigación se obtuvo buenos resultados al dopar la posición del Mo con un 10 y 20 % de Fe y Cr [1,2], consiguiendo introducir en el material vacantes de oxígeno, aumentando la conductividad iónica de estos materiales y convirtiéndolos en unos excelentes conductores mixtos iónicos y electrónicos (MIEC) con buen desempeño como materiales de ánodo.

Por lo tanto, hemos decidido continuar con esta investigación, explotando la estrategia de dopar la posición del Mo con elementos de inferior carga que adopten habitualmente la coordinación octaédrica en un óxido de tipo perovskita. En este caso se ha introducido 10 y 20 % de Mg²⁺, desarrollando

nuevos materiales MIEC con aplicación potencial como ánodos en SOFC de temperatura intermedia.

2. PARTE EXPERIMENTAL

Para sintetizar las muestras policristalinas de $\text{SrMo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1$ y 0.2) se utilizaron procedimientos de química suave. Las cantidades estequiométricas de $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, $(\text{NH}_4)_6\text{Mo}_7\text{O}_{24} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ y $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ se disolvieron en una solución de ácido cítrico al 10%. Las resinas que se formaron se descompusieron a 600°C durante 12 horas en aire. Mediante DRX se identificó que la fase precursora era la fase oxidada de $\text{SrMo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{4-\delta}$ con Mo(VI) (estructura scheelita). Por último se llevó a cabo un tratamiento térmico en $5\% \text{H}_2/95\% \text{N}_2$ a 1050°C durante 15 horas en un horno tubular donde se obtuvo la fase de perovskita reducida.

La caracterización inicial de los productos se llevó a cabo mediante DRX en un equipo Bruker D8 Advance (40 kV, 30 mA), controlado por un software DIFFRACT^{PLUS} con radiación $K_{\alpha 1}$ y $K_{\alpha 2}$ del Cu ($<\lambda> = 1.5418 \text{ \AA}$) en configuración Bragg-Bretano. Los datos fueron obtenidos para valores de 2θ comprendidos entre 10° y 64° en pasos de 0.02° . Las medidas de difracción de neutrones se llevaron a cabo en el difractómetro de alta resolución D2B del Instituto Laue-Langevin de Grenoble (Francia). El refinamiento de la estructura cristalina se realizó mediante el método de Rietveld [4], utilizando el programa FULLPROF para los refinamientos [5].

Para el análisis térmico se utilizó un equipo Mettler TA3000 equipado con un procesador TC15. Las curvas termogravimétricas se obtuvieron en una unidad TG50. Se introdujeron unos 50 mg de muestra y se fijó una atmósfera de O_2 desde 35 hasta 900°C , y una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C min}^{-1}$.

El equipo empleado para las medidas de expansión térmica es un dilatómetro LINSEIS L75/H. Las medidas se realizaron en atmósfera $\text{H}_2(5\%)/\text{N}_2(95\%)$ entre 100 y 900°C . La conductividad eléctrica se midió entre 25 y 850°C en la misma atmósfera mediante el método de las cuatro puntas aplicando una corriente continua de 100 mA mediante un equipo Autolab PGSTAT 302, ECO CHEMIE.

Para el montaje de la monocelda se utilizó una configuración soportada sobre una pastilla de electrolito LSGM, $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (SCFO) como cátodo, y $\text{SrMo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ (SMMO) como ánodo. Sobre una de las caras del electrolito se depositó una tinta de buffer-layer $\text{La}_{0.4}\text{Ce}_{0.6}\text{O}_{2-\delta}$ (que sirve para evitar la interdifusión iónica entre el electrolito y el ánodo) seguido de un tratamiento térmico a 1300°C durante una hora. Encima de la "buffer-layer" se añadió una capa de tinta del ánodo y se introdujo en

un horno a 1050°C durante una hora. El cátodo se depositó por la otra cara de la pastilla. La adhesión entre el cátodo y el electrolito se logró mediante un calcinado en aire a 1100°C durante 1 hora. El área de trabajo del electrodo de la monocelda es de 0.25 cm^2 ($0.5 \text{ cm} \times 0.5 \text{ cm}$). Una rejilla de Pt se utilizó como colector de corriente a ambos lados de la pastilla para asegurar el contacto eléctrico. Una vez preparada la pastilla se montó en un tubo de alúmina para poder realizar las medidas como celda de combustible a 800 y 850°C . Mientras la temperatura fue aumentando se hizo pasar una corriente de 5% H_2 por el ánodo. Una vez que la temperatura alcanzó los 850°C se procedió a medir con H_2 puro en el rango de temperaturas 850 - 800°C . Por último, se registraron las curvas corriente-voltaje. Para esto se utilizó un Potenciómetro-Galvanómetro AUTOLAB 302N con un voltaje desde OCV hasta 0.1 V con pasos de 0.010 V, esperando 10 segundos en cada paso. Para la evaluación del rendimiento de la monocelda se obtuvo la curva de densidad de potencia como producto de la tensión por la densidad de corriente obtenidos.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización estructural.

$\text{SrMo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1$ y 0.2) se obtuvieron en forma de polvo con buena cristalinidad con fase perovskita cúbica. La Fig.1 muestra los patrones de difracción de rayos X de la serie $\text{SrMo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1$ y 0.2).

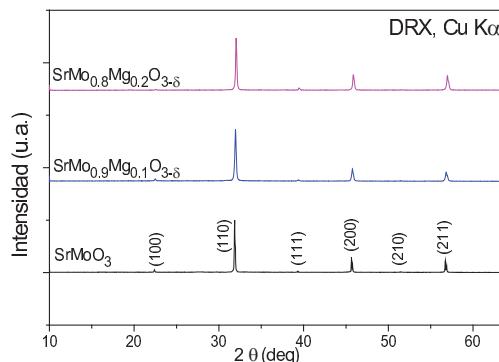


Fig. 1. Patrones de DRX para $\text{SrMo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0, 0.1$ y 0.2) característicos de fases puras de perovskita cúbica.

Los diagramas de DNP a RT se refinaron en el grupo espacial cúbico Pm-3m (No. 221), con $Z=1$. Los átomos de Sr se sitúan en la posición 1b ($\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2}$), los átomos de Mo y Mg están distribuidos al azar en 1a ($0, 0, 0$) y los átomos de oxígeno O1 se sitúan en la posición 3d ($\frac{1}{2}, 0, 0$). Al refinar el factor de ocupación de los átomos de oxígeno se observó una pequeña deficiencia de oxígeno a temperatura ambiente. Despues del refinamiento completo de la muestra podemos observar que hay un buen acuerdo

entre el patrón de DNP observado y calculado a temperatura ambiente, como se puede ver en la Fig.2. La estructura cristalina cúbica se puede ver dentro de la Fig.2.

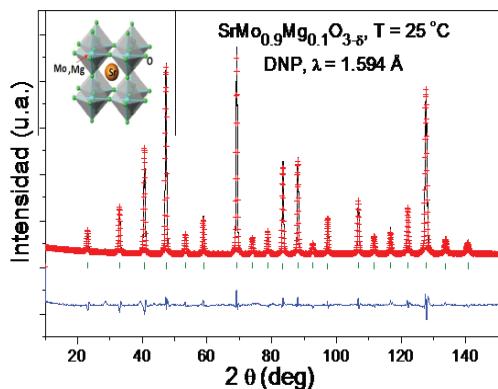


Fig.2. Refinamiento Rietveld de $\text{SrMo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ a partir de los datos de DNP a temperatura ambiente. La estructura cristalina aparece como inset.

3.2. Análisis térmico

La oxidación, mediante ganancia de oxígeno, de las muestras reducidas se determinó mediante un análisis termogravimétrico llevado a cabo en aire desde 25 hasta 900 °C. La Fig.3 muestra el ATG para las muestras $\text{SrMo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1$ y 0.2). Las curvas indican una ganancia de 0.67 oxígenos para la muestra con $x = 0.1$ y de 0.49 oxígenos para la de $x = 0.2$. Esto significa que al calentar las muestras se produce la oxidación de los compuestos de tipo perovskita dando lugar a las fases con estructura cristalina tipo scheelita. La incorporación de los átomos de oxígeno se produce en el rango de temperaturas de 350-500 °C.

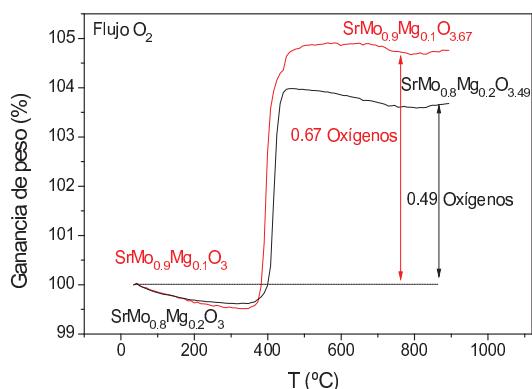


Fig.3. Análisis térmico de $\text{SrMo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1$ y 0.2).

El posterior tratamiento térmico de la fase scheelita oxidada en atmósfera reductora (5%H₂/95%N₂), restauró la fase reducida perovskita, confirmando la reversibilidad requerida en los ciclos de oxidación-reducción.

3.3. Medidas de expansión térmica y compatibilidad química.

Para comprobar que los materiales en estudio son compatibles mecánicamente con el resto de componentes de la pila, se llevaron a cabo medidas de dilatación térmica de las muestras densificadas en una atmósfera de 5%H₂/95%N₂. El análisis dilatométrico se llevó a cabo entre 25 y 900 °C durante varios ciclos. La Fig.4 muestra la expansión térmica de $\text{SrMo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ y de $\text{SrMo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{4-\delta}$ ($x = 0.1$ y 0.2) en la que no hay ningún cambio brusco en todo el rango de temperaturas medido. Los CETs medidos aparecen reflejados en la Fig.4.

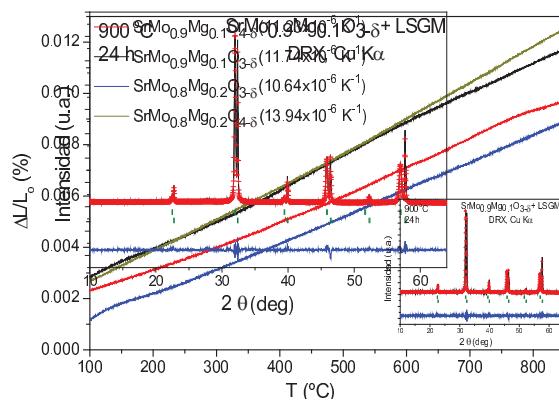


Fig.4. Expansión térmica de $\text{SrMo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ en 5%H₂/95%N₂ y $\text{SrMo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{4-\delta}$ en aire. El recuadro muestra el refinamiento Rietveld del patrón de DRX de $\text{SrMo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ con LSGM después de un tratamiento térmico a 900 °C durante 24 h.

Los CETs obtenidos para las fases perovskita y scheelita son muy similares y se ajustan perfectamente con los valores que generalmente presentan los electrolitos SOFC por lo que no se esperan problemas de compatibilidad mecánica durante los ciclos de oxidación-reducción.

La compatibilidad química de la serie $\text{SrMo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ con el electrolito (LSGM) se ha estudiado mezclando ambos materiales en polvo al 50% y calentando la mezcla a una temperatura de 900 °C en una atmósfera de H₂/N₂ (5%/95%) durante 24 horas. El recuadro de la Fig.4 muestra un análisis de Rietveld del producto para $\text{SrMo}_{0.9}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$, que consiste en una mezcla de ambas fases inalteradas. El mismo resultado se obtuvo para el compuesto con $x = 0.2$.

3.4. Medidas de conductividad eléctrica

La Fig.5 muestra la variación térmica de la conductividad eléctrica del $\text{SrMo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ ($x = 0.1$ y 0.2) medida en pastillas rectangulares densificadas. La Fig.5 ilustra las fases reducidas presentando una conductividad tipo metálica en condiciones reductoras en ambos casos.

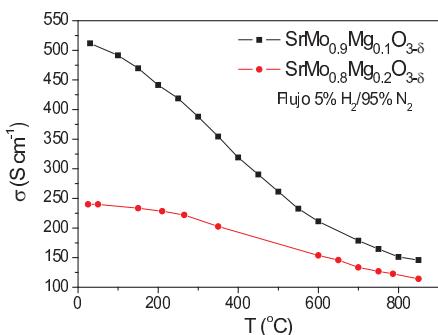


Fig.5. Conductividad eléctrica en función de la temperatura para $\text{SrMo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$.

La Fig.5 ilustra una clara disminución de la conductividad eléctrica cuando aumenta el contenido de Mg, debido seguramente a que el contenido de Mg^{2+} disminuye los caminos para la conducción electrónica a través de los enlaces Mo-O-Mo, dando unos valores de conductividad total a la temperatura de trabajo ($850\text{ }^{\circ}\text{C}$) de 146 y 114 Scm^{-1} para $x = 0.1$ y 0.2 respectivamente.

3.5. Medidas de monocelda

El rendimiento como ánodo de SMMO se probó en una celda de combustible soportada sobre el electrolito LSGM con un espesor de $300\mu\text{m}$, utilizando como cátodo $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ y se midió la potencia de salida a 800 y $850\text{ }^{\circ}\text{C}$. La Fig. 6 ilustra el voltaje de la pila y la densidad de potencia en función de la densidad de corriente a estas temperaturas, para la monocelda alimentada con H_2 puro correspondiente al ánodo con $x= 0.1$. Las densidades de potencia máximas generadas por la celda son de 684 y 887 mW/cm^2 , respectivamente.

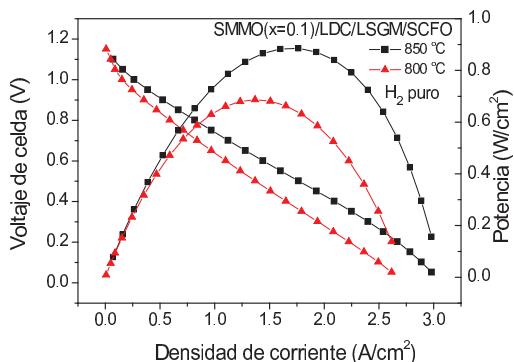


Fig.6. Voltaje de la celda (eje izquierdo) y densidad de potencia (eje derecho) en función de la densidad de corriente para $\text{SMMO}(x=0.1)/\text{LDC}/\text{LSGM}/\text{SCFO}$ en H_2 puro medido a $T= 800$ y $850\text{ }^{\circ}\text{C}$.

En el caso del ánodo con $x= 0.2$, las densidades de potencia máximas generadas por la celda son 555 y 832 mW/cm^2 , respectivamente. Aunque los dos ánodos presentan unos valores excepcionales, se

observa una ligera disminución de la potencia de las celdas del ánodo con $x= 0.2$ con respecto al de $x= 0.1$. Esta reducción de la densidad de potencia podría estar relacionada con la disminución del contenido de Mo en el ánodo en la muestra $x= 0.2$, ya que se considera al molibdeno como el responsable de la oxidación catalítica del combustible [6].

4. CONCLUSIONES

En este estudio hemos demostrado que la introducción de iones de magnesio en la subred del molibdeno crea una cantidad extra de vacantes de oxígeno apreciable. Los óxidos de tipo perovskita $\text{SrMo}_{1-x}\text{Mg}_x\text{O}_{3-\delta}$ se comportan satisfactoriamente como materiales de ánodo en monoceldas SOFC en una configuración soportada sobre electrolito (LSGM) con unas potencias extraordinarias de salida a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ de 887 y 832 mW/cm^2 , respectivamente, con H_2 puro como combustible. El buen rendimiento del material como ánodo se puede relacionar con la elevada conductividad electrónica asociada a la muestra prística, SrMoO_3 y las vacantes de oxígeno inducidas mediante el dopaje de Mg. Los valores de conductividad eléctrica a $850\text{ }^{\circ}\text{C}$ entre 146 y 114 Scm^{-1} son adecuados para que las monoceldas mantengan un excelente rendimiento, actuando como buenos catalizadores en la reacción de oxidación de hidrógeno.

Agradecimientos

Agradecemos la financiación económica del Ministerio Español de Ciencia e Innovación por el proyecto MAT2013-41099-R, y al ILL por el tiempo de haz de neutrones.

Bibliografía

- [1] R. Martínez-Coronado, J.A. Alonso, A. Aguadero, M.T. Fernández-Díaz, *J. Power Sources*, 208 (2012) 153-8.
- [2] R. Martínez-Coronado, J.A. Alonso, A. Aguadero, M.T. Fernández-Díaz, *Int. J. Hydrogen Energ.* 39 (2014) 4067-73.
- [3] H. Mizoguchi et al., *J. Appl. Phys.* 85 (2000) 6502.
- [4] H. M. A. Rietveld. *J Appl Crystallogr.* 2 (1969)65–71.
- [5] J. Rodríguez-Carvajal. *Physica B.* 192 (1993)55–69.
- [6] Y.H. Huang, R.I. Dass, Z-L. Xing, J.B. Goodenough, *Science*. 312 (2006) 254-257.

Película delgada de CeO₂-YSZ depositadas mediante evaporación por haces de electrones: uso como interfase electrodo-electrolito en las μ-SOFC

Jolita Sakaliūnienė¹, Brigita Abakevičienė^{1,2}, Miguel Ángel Muñoz Fuentes³, Miguel Ángel Cauqui López³, Sigitas Tamulevičius¹, María del Pilar Yeste Sigüenza³

¹Kaunas University of Technology, Institute of Materials Science, Kaunas, Baršausko 59, LT-51423 Kaunas, Lithuania

²Department of Physics, Kaunas University of Technology, Studentų str. 50, LT-51368 Kaunas, Lithuania

³Universidad de Cádiz, Dpto. Ciencia de los Materiales, Ingeniería Metalúrgica y Química Inorgánica, Facultad de Ciencias, 11510 Puerto Real, Cádiz, España.

RESUMEN: El desarrollo de una nueva generación de micro celdas de combustible de óxido sólido (μ -SOFC) que operan a baja temperatura requieren el uso de películas delgadas de alta calidad, ya sea como electrolitos, electrodos o como interfase entre ambos. En este estudio, se ha sintetizado y caracterizado el óxido $Ce_{0.13}Zr_{0.75}Y_{0.12}O_{1.94}$ (CeO₂-YSZ) usado como interfase entre el electrodo y el electrolito. Como material de partida para la preparación de la película delgada, el óxido $Ce_{0.13}Zr_{0.75}Y_{0.12}O_{1.94}$ se preparó mediante impregnación a humedad incipiente de CeO₂ sobre YSZ. La película delgada se preparó a partir del óxido $Ce_{0.13}Zr_{0.75}Y_{0.12}O_{1.94}$ mediante la técnica de evaporación por haces de electrones usando como substratos silicio, óxido de silicio y níquel. La película es homogénea y queda bien adherida al sustrato. La estructura y la morfología de la superficie de las películas de CeO₂-YSZ se analizaron mediante las técnicas de Difracción de Rayos X y Microscopía de Fuerza Atómica. La conductividad iónica de la cerámica CeO₂-YSZ se midió mediante la técnica de Espectroscopía de Impedancia en un intervalo de temperatura de 200 a 650 °C. Se observó que la conductividad iónica del óxido en forma de polvo calcinado a 1000 °C y 1500 °C era $4.5 \cdot 10^{-4}$ y $4.3 \cdot 10^{-3}$ [$S \cdot cm^{-1}$] respectivamente.

ABSTRACT: The development of a new generation of micro solid oxide fuel cells (μ -SOFC) operating at lower temperatures requires the use of high quality thin films, either as electrolytes, electrodes or interlayers. In this study, the $Ce_{0.13}Zr_{0.75}Y_{0.12}O_{1.94}$ (denoted as CeO₂-YSZ) anode/electrolyte interlayer was synthesized and characterized. As a source material for the evaporation $Ce_{0.13}Zr_{0.75}Y_{0.12}O_{1.94}$ ceramic powder synthesized by **incipient wetness impregnation** of CeO₂ over YSZ was used. For the formation of CeO₂-YSZ thin film on silicon, silicon oxide and nickel substrates, electron beam (e-beam) evaporation technique was used. Dense, homogeneous and well adhered to the substrate thin films were deposited. The structure and surface morphology of CeO₂-YSZ thin films were analyzed using X-ray diffraction and atomic force microscopy. The ionic conductivity of CeO₂-YSZ ceramics was measured using the technique of impedance spectroscopy in a range of 200-650 °C. It was observed that bulk ionic conductivity of the powder annealed at 1000 °C and 1500 °C was $4.5 \cdot 10^{-4}$ and $4.3 \cdot 10^{-3}$ [$S \cdot cm^{-1}$] at 650 °C, respectively.

Palabras clave: CeO₂-YSZ, μ -SOFC, película delgada, conductividad iónica

Keywords: CeO₂-YSZ, μ -SOFC, thin films, ionic conductivity

1. INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) son dispositivos electroquímicos capaces de convertir directamente la energía química de un combustible en electricidad y calor. La celda electroquímica está formada por tres elementos principales: ánodo, electrolito y cátodo. En el ánodo se oxida el combustible y los electrones circulan a través de un circuito externo hacia el cátodo, donde son consumidos en el proceso de reducción de oxígeno. El electrolito es un óxido sólido que transporta los iones O²⁻.

Entre los materiales usados como electrolito, la zirconia estabilizada con itria (YSZ) es el más utilizado. No obstante, actualmente hay una nueva generación de micro celdas de combustible de óxido sólido (μ -SOFC) que operan a baja temperatura, por debajo de los 700°C. Para estas celdas, el YSZ no da buenos resultados debido a la disminución de la conductividad iónica con la temperatura [1]. La ceria dopada con gadolinio (GDC) presenta una buena conductividad iónica a baja temperatura. No obstante, tiene una alta conductividad electrónica pudiendo producir un cortocircuito [2].

Debido a la alta conductividad electrónica del electrolito GDC, es necesario el uso de películas delgadas de otro material cerámico, con una baja conductividad electrónica, situado en la interfase electrodo/electrolito. En este estudio se ha sintetizado y caracterizado el óxido $\text{Ce}_{0.13}\text{Zr}_{0.75}\text{Y}_{0.12}\text{O}_{1.94}$ (CeO_2 -YSZ) para su uso como interfase entre el electrodo y el electrolito. Como material de partida para la preparación de la película delgada, el óxido $\text{Ce}_{0.13}\text{Zr}_{0.75}\text{Y}_{0.12}\text{O}_{1.94}$ se preparó mediante impregnación a humedad incipiente de CeO_2 sobre YSZ. Este óxido se caracterizó mediante técnicas de Difracción de Rayos X y Reducción Térmica Programada con el objeto de conocer si tiene las propiedades adecuadas para su empleo como componente de una SOFC. A continuación, se han crecido láminas delgadas de CeO_2 -YSZ sobre distintos substratos para su posterior caracterización mediante Difracción de Rayos X y Microscopía de Fuerza Atómica. Finalmente la conductividad iónica se ha evaluado mediante Espectroscopía de Impedancia.

2. PARTE EXPERIMENTAL

2.1. Óxido precursor

Preparación del óxido precursor

El material usado como soporte, YSZ (8% molar de Y_2O_3) ha sido suministrado por Sigma-Aldrich. Como precursor del cerio para la preparación del óxido se ha usado nitrato de cerio (III), $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6 \text{H}_2\text{O}$, suministrado también por Sigma-Aldrich. El cerio se ha depositado sobre YSZ mediante el método de “impregnación a humedad incipiente”. Se utilizó una disolución acuosa del precursor de cerio, sometiendo al óxido YSZ a tres ciclos de impregnación-secado. Tras cada etapa de impregnación, la mezcla se dejó secar en estufa, a 105°C , durante 24h. Finalmente el óxido fue molido en un mortero de ágata, y tamizado en un tamiz con un paso de luz de 0.075 mm. A continuación, el precursor metálico se descompone mediante tratamiento de calcinación al aire con una velocidad de calentamiento de $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ hasta 500°C , temperatura a la que se mantiene durante 1h. La composición del óxido preparado CeO_2 -YSZ es de $\text{Ce}_{0.13}\text{Zr}_{0.75}\text{Y}_{0.12}\text{O}_{1.94}$.

Caracterización del óxido precursor

El óxido de CeO_2 -YSZ se ha estudiado mediante la técnica de reducción térmica programada (RTP) con análisis de los productos gaseosos mediante Espectrometría de Masas. Esta técnica se ha usado para estudiar la reducibilidad del óxido en hidrógeno, que puede ser indicativa de la movilidad de los iones oxígeno en la red del óxido. En este

experimento, el óxido se somete a un programa lineal de calentamiento, al tiempo que circula a través del reactor 5% H_2/Ar . El óxido se calienta hasta 900°C , temperatura a la que se mantiene 1h. El equipo utilizado para el análisis fue un Espectrómetro de Masas marca Pfeiffer, modelo QME-200-D-35614.

Para la identificación de cada una de las fases cristalográficas presentes en el óxido precursor se ha usado la técnica de Difracción de Rayos X usando para ello un difractómetro de polvo marca Bruker D-8. Se ha estudiado la evolución de la estructura cristalina con la temperatura de calcinación, desde 500°C hasta 1100°C .

2.2. PELÍCULAS DELGADAS CeO_2 -YSZ

Preparación de las películas

Se han crecido películas delgadas de CeO_2 -YSZ sobre varios substratos mediante la técnica de evaporación por haces de electrones. Los substratos seleccionados han sido Si(100), SiO_2 y Ni. Para realizar la deposición de la película delgada, en primer lugar los polvos de CeO_2 -YSZ se compactan en un pellet de 10 mm de diámetro, a través del cuál se va a bombardear un haz de electrones de 10 Kw. El pellet se calienta a 1100°C durante 5h y la deposición de la película se realiza a una presión de $7 \cdot 10^{-1}$ Pa. Durante la evaporación, la temperatura del sustrato se mantiene a 200°C .

Caracterización de las películas delgadas

La estructura de las películas delgadas sobre cada uno de los sustratos se ha estudiado mediante Difracción de Rayos X usando un difractómetro marca Bruker AXS GMBH.

Con la Microscopía de Fuerza Atómica se ha realizado un estudio morfológico de la superficie de las láminas crecidas sobre los substratos. Se ha realizado a temperatura ambiente usando un microscopio de fuerza atómica modelo Microtestmachines NT-206. Las imágenes se han procesado usando el software SurfaceXplorer.

Para la realización de los ensayos de Espectroscopía de Impedancia, el óxido CeO_2 -YSZ se prensó en forma de pellet de forma cilíndrica (diámetro 0,70 cm y espesor 0,19 cm) usando una presión de 200 MPa. Para la fabricación de los electrodos, la probeta se unió a un hilo de platino. Las medidas se llevaron a cabo en un intervalo de frecuencia de 1Hz a 1 MHz, incrementando la temperatura desde 200°C hasta 650°C . Se realizó la medida de impedancia sobre el pellet calcinado a 1000°C y a 1500°C .

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Estudio del óxido precursor

El perfil de RTP del óxido en forma de polvo se muestra en la figura 1 dónde se representa el consumo de hidrógeno en función de la temperatura. El óxido se reduce en un intervalo comprendido entre 400 y 950°C. La reducibilidad se ve favorecida por la movilidad de los aniones en la red cristalina, de forma que el óxido preparado presenta una buena movilidad aniónica a la temperatura de operación de las celdas SOFC. La buena movilidad de los aniones en la red del óxido se asocia con la estructura cúbica tipo fluorita. Los estudios de DRX del óxido CeO₂-YSZ confirman la estructura cúbica tipo fluorita. Como para la deposición de las películas delgadas el óxido se calienta a 1100°C, se ha estudiado cómo evoluciona la estructura del óxido calcinado a temperaturas crecientes hasta 1100°C, observándose que la estructura cúbica se conserva.

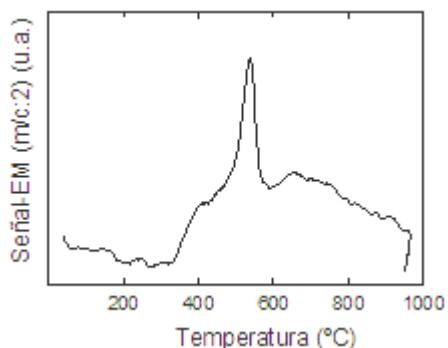


Fig. 1. Experimento de RTP-EM en 5% H₂/Ar para el óxido CeO₂-YSZ

3.2. Estudio de las películas delgadas CeO₂-YSZ

Debido a las buenas propiedades que presenta el óxido CeO₂-YSZ en forma de polvo, se han depositado películas delgadas del mismo sobre varios substratos (Si (100), SiO₂ y Ni) mediante la técnica de evaporación por haces de electrones. Estas películas delgadas también se han estudiado mediante DRX (Fig. 2).

En todos los casos se sigue observando los picos de difracción característicos de la estructura cúbica (111), (200), (220) y (311). Además, en el caso de la película depositada sobre el substrato de níquel, también se observan los picos de difracción correspondientes al níquel.

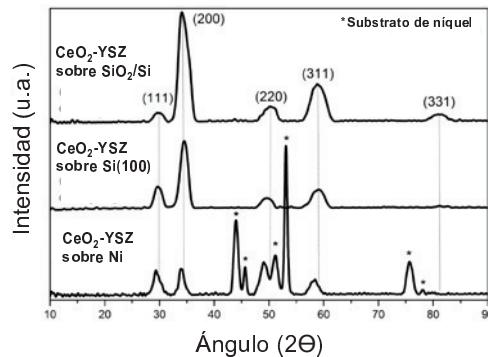


Fig. 2. Diagramas de DRX del óxido depositado sobre cada uno de los substratos

Es bien sabido que las propiedades de la película delgada como la porosidad, la estabilidad mecánica, la conductividad, etc., están estrechamente relacionadas con su microestructura, sobre todo con la morfología y la rugosidad de la superficie [3]. Es por eso que se ha evaluado la topografía de las películas delgadas mediante microscopía de fuerza atómica (figura 3). De acuerdo con las imágenes de microscopía, las películas delgadas de CeO₂-YSZ depositadas sobre Si(100) y SiO₂ presentan una superficie uniforme y densa, con un grosor de capa de 0,96 nm y 0,81 nm respectivamente. En el caso del substrato de níquel, el crecimiento de la película delgada ha sido diferente, formándose una superficie mucho más rugosa con un grosor de película de 8,29 nm. En todos los casos las películas depositadas son mecánicamente estables y se han quedado bien adheridas al substrato.

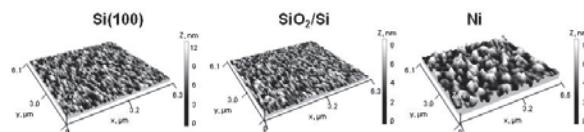


Fig. 3. Imágenes de microscopía de fuerza atómica de las películas delgadas de CeO₂-YSZ depositadas sobre diferentes substratos

Finalmente se realizó espectroscopía de impedancia al aire con el fin de evaluar la conductividad iónica en los granos y en los límites de grano sobre la cerámica CeO₂-YSZ calcinada a 1000°C y a 1100°C (Tabla 1). Tanto la conductividad en los granos como en los límites de grano medidas a 650°C es un orden de magnitud mayor para la cerámica calcinada a 1500°C con respecto a la cerámica calcinada a 1000°C. No obstante para las dos temperaturas de calcinación estudiadas, la conductividad iónica de la cerámica es

adecuada para su uso como componente en una μ -SOFC.

Tabla 1. Conductividad iónica en los granos (g) y en los límites de grano (g-l) a 650°C para el óxido calcinado a 1000°C y a 1500°C

CeO ₂ -YSZ		
Parámetros	σ_g (S/cm)	σ_{l-g} (S/cm)
Temperatura		
1000 °C	$4.5 \cdot 10^{-4}$	$2.1 \cdot 10^{-3}$
1500 °C	$4.3 \cdot 10^{-3}$	$1.4 \cdot 10^{-2}$

4. CONCLUSIONES

Se ha sintetizado un sistema formado por óxido de cerio disperso sobre YSZ, el cual muestra buenas propiedades redox y estructura cúbica estable hasta temperaturas del orden de los 1100°C.

El material anterior se ha utilizado como fuente para la preparación de películas delgadas sobre distintos tipos de sustratos (Si(100), SiO₂ y Ni), empleando para ello la evaporación mediante haces de electrones. En los tres casos se obtiene una buena

adherencia de la película delgada, siendo esta más uniforme para los sustratos Si(100) y SiO₂.

Se ha evaluado la conductividad iónica a 650°C del óxido calcinado a 1000°C y a 1500°C. Aunque la conductividad iónica del óxido calcinado a 1500°C es mayor que la del óxido calcinado a 1000°C, para las dos temperaturas de calcinación estudiadas, la conductividad iónica de la cerámica es adecuada para su uso como componente en una μ -SOFC.

Agradecimientos

Los autores agradecen la financiación obtenida del proyecto MINECO/FEDER, Ref.: MAT2013-40823-R.

Bibliografía

- [1] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbstritt, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1805–1811
- [2] S. Ji, I. Chang, Y.H. Lee, J. Park, J.Y. Paek, M.H. Lee, et al., *Nanoscale Res. Lett.* 8 (2013) 48.
- [3] F.L. Forgerini, R. Marchiori, *Biomatter*. 4 (2014) 1–11.

Laboratorio de Tecnología de Óxido Sólido del CNH2

R. Campana, J. Rodríguez, G. Sevilla, L. Rodríguez

Centro Nacional del Hidrógeno, Prolongación Fernando El Santo s/n, Puertollano (Ciudad Real), España

RESUMEN: Las pilas de combustible de Óxido Sólido (SOFC, en inglés) han atraído la atención de la comunidad científica debido a las numerosas ventajas que presentan: elevada eficiencia, bajo precio de los catalizadores, versatilidad de combustibles, reversibilidad, etc. Sin embargo, hoy día esta tecnología se enfrenta a una serie de desafíos para su desarrollo e implantación: reducción de la temperatura de operación, aumento de la durabilidad de los sistemas, etc. Desde el Centro Nacional del Hidrógeno (CNH2) somos conscientes de la potencialidad de esta tecnología y queremos contribuir a generar las sinergias necesarias entre los diferentes factores implicados para favorecer su avance. Por ello hemos diseñado un Laboratorio de Óxido Sólido con el equipamiento y las técnicas más novedosas, y queremos ponerla al servicio de la comunidad científica e industrial. El presente trabajo es una descripción del Laboratorio de Tecnología de Óxido Sólido, de su equipamiento y su potencialidad para tejer redes entre los diferentes agentes implicados en el desarrollo de esta tecnología.

ABSTRACT: Solid Oxide Fuel Cells (SOFC) have attracted the attention of scientific community due to their optimal advantages: high efficiency, cheap catalyst materials, wide fuel compatibility, reversibility, etc. However, nowadays this technology must to face different challenges such us reduction of operation temperature, increasing of systems durability, etc. In CNH2, we know about the strong potential of SO Technology and we would want to improve the synergies between the different involved factors, in order to favour the development of this technology. For these reasons, we designed a Solid Oxide Technology Lab with novel scientific equipment and techniques. We want to make it available to the industrial and scientific community. The present work reports a description of the Solid Oxide Technology Lab, the equipment and its potential as a collaboration tool in order to improve the development of this technology.

Palabras clave: SOFC, Tecnología Cerámica, Laboratorio.

Keywords: SOFC, Ceramic Technology, Laboratory.

1. INTRODUCCIÓN

Las SOFC son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de los reactantes directamente en energía eléctrica con una eficiencia próxima al 60%, la cual puede ser incrementada hasta valores superiores al 85% aprovechando el calor de los vapores salientes en turbinas integradas en sistemas de cogeneración [1]. Además de su alta eficiencia, esta tecnología presenta otras ventajas que hacen que, en la actualidad, sea considerada como una de las candidatas más prometedoras para la generación distribuida de energía eléctrica a gran escala y en sistemas CHP (Combined Heat and Power). Las ventajas a destacar se listan a continuación:

- Alta eficiencia
- Posibilidad de integrar y aprovechar el calor
- Catalizadores baratos
- Electrolito/Materiales Sólidos
- Versatilidad de combustibles
- Reformado interno de hidrocarburos

A día de hoy, los principales desafíos de la tecnología SOFC es la disminución de las temperaturas de operación (500-800°C), la reducción del coste y el aumento de la durabilidad de estos sistemas. Para ello es necesaria la modificación de los materiales actuales o el desarrollo de nuevos, así como el desarrollo de nuevos procesos y optimización de los ya existentes [2].

Uno de los principales problemas de esta tecnología reside en el escalado y la estandarización de los procesos productivos que aseguren la uniformidad, homogeneidad, fiabilidad y bajo coste de los productos fabricados. A nivel estatal, los mayores esfuerzos se centran en el desarrollo de nuevos materiales que permitan la operación de las celdas a menor temperatura manteniendo los rendimientos (eficiencias). Estos esfuerzos están dando su fruto, y en la actualidad el país cuenta con una producción científica importante en esta temática. A pesar de esto, se hace latente la ausencia de una unión entre el mundo científico y la industria estatal para el desarrollo de este tipo de dispositivos,

lo que nos sitúa como un país consumidor y no productor de esta tecnología.

El Centro Nacional de Hidrógeno (CNH2) pretende ser el vehículo tractor que aúne, desde el punto de vista de desarrollo de tecnología, la experiencia desarrollada por los expertos en materiales cerámicos nacionales con la experiencia acumulada por las empresas del sector cerámico nacional en el escalado y estandarización de procesos productivos cerámicos.

2. LABORATORIO DE TECNOLOGÍA DE ÓXIDO SÓLIDO

El Laboratorio de Tecnología de Óxido Sólido del Centro Nacional del Hidrógeno dispone del equipamiento y las infraestructuras suficientes como para dar servicio tanto al sector científico como a las empresas que quieran apostar por dicha tecnología.

Además, la potencialidad de este laboratorio se ve incrementada gracias a la interacción con otros laboratorios del Centro Nacional del Hidrógeno como el Laboratorio de Caracterización de Materiales, el Laboratorio de Simulación u otros laboratorios centrados en la fabricación y testeo de otro tipo de pilas de combustible como las alcalinas o las poliméricas.

A continuación se detallan las capacidades tecnológicas del laboratorio, que abarcan desde el procesado de material cerámico hasta el testeo de dispositivos en diferentes condiciones de operación.

2.1. Síntesis y Procesado de Materiales Cerámicos

La síntesis de materiales cerámicos es una etapa fundamental para el desarrollo e integración de nuevas materias primas en la tecnología de óxido sólido. Por ello desde el CNH2 se ha querido contar con una de las técnicas que más atención han despertado recientemente en la comunidad científica dedicada a la tecnología de óxido sólido [3]: Electrospinning (Figura 1). A través de esta técnica es posible la fabricación y electrodeposición de partículas y fibras nano- y micro-métricas compuestas por diferentes tipos de materiales (polímeros, metales óxidos cerámicos...). El equipo disponible en el laboratorio (StartUp Electrospinning Equipment, Yflow) permite alcanzar un voltaje máximo 60KV, y dispone de un colector plano y de un tambor provisto de dosificadores tanto simples como coaxiales de alta productividad.

Esta técnica está siendo usada en SOFC con excelentes resultados y, de hecho, hay autores [3] que han reportado mejores rendimientos en pilas fabricadas con materiales obtenidos por esta técnica, gracias a que la estructura de las fibras incrementa la

porosidad, la percolación, la conductividad eléctrica y facilita la infiltración de dichos materiales con partículas de catalizador.



Fig. 1. Sistema de Electro-hilado (Electrospinning) en el Laboratorio de Tecnología de óxido sólido.

En lo que respecta al procesado cerámico, el laboratorio dispone de una amplia gama de técnicas para la deposición de capas delgadas tanto en superficies planas como para soportes con otras geometrías:

- Spin Coating (WS-650-23, Laurell): deposición de capas delgadas en soportes planos con adaptadores que permiten la deposición de capas en muestras de diferentes superficies.
- Dip-Coating (RCD15, Bundgard Elektronik): para la deposición de capas delgadas sobre soportes de diferentes geometrías, el equipo dispone de velocidad regulable y recorrido vertical de 60cm.
- Tape-Casting (Byko-drive V, BYC): conformado de láminas delgadas, el equipo tiene velocidad regulable y la posibilidad de conformar diferentes superficies de lámina.
- Screen-Printing (Maincer): deposición de capas delgadas en superficies planas, se trata de un equipo semiautomático y con elevado grado de reproducibilidad.
- Spray (Iwata): provisto de válvula de aguja que permite la deposición de capas delgadas de manera controlada.

La geometría es un parámetro crítico a la hora de desarrollar sistemas OS. A fin de ser capaces de fabricar dispositivos de diferentes geometrías el Laboratorio de Tecnología de Óxido Sólido cuenta con dos prensas: una prensa uniaxial de hasta 40 Tn (GT0768, Gabbrini srl.), para el desarrollo de dispositivos planos; y una prensa isostática de hasta 20 Tn (YLJ-CIP-20A, MTI Corp.) para la fabricación de nuevas geometrías, como por ejemplo las tubulares [4]. Además para la fabricación de pilas con geometrías diferentes a la plana el laboratorio cuenta con dos extrusoras, una para pequeños dispositivos (Arcilla de Metal) y otra una para el conformado de soportes de tamaños superiores (MANS).

Fig. 2. Prensa isostática (izquierda) y prensa Uniaxial (derecha) en el Lab. de Tecnología OS.

2.2. Procesado Químico y adecuación de materiales

El Laboratorio de Tecnología OS cuenta con un área específica para el tratamiento, manejo y procesado de suspensiones cerámicas y materias primas. En este apartado se dispone de los siguientes equipos:

- *Preparación de muestras:* Placas calefactoras (Ika), Balanza y Kit de densidad (Sartorius), Baños Termoestático (Selecta), Pulidora (Minimet 1000, Buehler).
- *Mezclado, molido y adecuación de materiales:* Punta de ultrasonidos (3200 HD, Bandelin), Mezcladores de palas (Heidolph), Molinos de Jarras (UR-1-600-FU-EH,Germatec), Molino Planetario (Retsch).
- *Corte y Pulido:* Cortadora de disco diamantado (Rubi), Cortadora de precisión (Buehler).

2.3. Tratamiento Térmico y Sinterizado

El CNH2 dispone de una sala de hornos de alta temperatura asociada al Laboratorio de Tecnología OS. Se trata de un espacio versátil con equipos que permiten trabajar con temperaturas hasta 1600°C y diferentes atmósferas:

- 2 Hornos de sinterización tipo mufla de 20 l de capacidad y T^a max: 1200°C.
- 1 Horno de sinterización tipo mufla de 10 l de capacidad y temperatura máxima de 1600°C.
- 1 Horno tubular de hasta 1500°C, con capacidad para trabajar bajo diferentes atmósferas.

2.4 Testeo y Caracterización electroquímica

Dentro del Laboratorio de Tecnología OS se ha dedicado un espacio específico para el testeo y caracterización electroquímica tanto de materiales como de pilas y electrolizadores. Este espacio está cerrado y separado del resto del laboratorio por cuestiones de seguridad, limpieza y protección de los equipos de medida. Además, para fortalecer las medidas de seguridad, el cerramiento dispone de extracción forzada y sensores de gases.

El área de testeo alberga cuatro puestos de trabajo o *test stations* que pueden ser usados indistintamente para materiales individuales, pilas o electrolizadores, en base a las condiciones de operación. Todos las *test station* disponen de puntos de suministro de H₂ (puro y diluido), así como de O₂ y aire sintético. Además, dos de las estaciones

permiten trabajar con CO₂ e hidrocarburos ligeros, así como con mezclas de diferentes gases.

Cada uno de estos puestos está compuesto por un horno de testeo tipo mufla o Split de hasta 1100°C, una fuente de alimentación programable de hasta 1500 W (SM1500-100, Delta Elektronika BV), una carga electrónica programable de hasta 500 W (H&H), con modo de trabajo 0V, un Holder (Norec o Fiaxell) donde se ubican los dispositivos a estudiar en función de su geometría y la instrumentación necesaria para la medida y control de las diferentes condiciones de operación: caudales de gases, temperatura, etc. Todo este equipamiento se encuentra automatizado y monitorizado mediante un sistema SCADA (Supervisory Control And Data Acquisition) desarrollado en el CNH2 mediante software NI Labview.

Gracias a este equipamiento es posible la realización de curvas de polarización (I-V-P) en diferentes condiciones de operación. Sin embargo, para ampliar las capacidades de esta instalación con técnicas de caracterización electroquímica, se dispone de un potenciómetro multicanal Bio-Logic (SP150) con cuatro canales, todos ellos con analizador de frecuencia. Además se dispone de dos boosters de alta potencia. Este dispositivo permite llevar a cabo técnicas electroquímicas en DC como las voltametrías cíclicas, y técnicas en AC como la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS, en inglés).

Por otra parte la coordinación con el laboratorio de Simulación del CNH2, concede la posibilidad de desarrollar modelos avanzados en códigos CFD (Computational Fluid Dynamics) para la simulación de sistemas de pilas de combustible y electrolizadores tipo OS. Modelos que pueden ser posteriormente validados mediante la experimentación bajo condiciones controladas en las *test stations* y que comprendan tanto el modelado electroquímico y termofluidodinámico.

2.5 Caracterización de Materiales

La caracterización de los materiales usados se afronta desde una perspectiva amplia, ya que a la potencialidad del propio laboratorio de Tecnología OS, hay que unir la del Laboratorio de Materiales del CNH2.

En lo que respecta al Laboratorio de Tecnología OS, se pueden encontrar los siguientes equipos:

- Analizador de Partícula y Pontencial Z (Nanobrook Omni, Brookhaven): Determinación de las dimensiones de partículas esféricas y medición de la estabilidad de las materias primas en suspensiones coloidales.
- Dilatómetro Vertical (L75PT, Linseis): Determinación del Coeficiente de Expansión Térmica en diferentes atmósferas y hasta una

- temperatura de 1600°C. Estudios de sinterizabilidad.
- Reómetro (Kinexus Pro+, Malvern): Caracterización reológica de las suspensiones, pastas y tintas.

Los estudios morfológicos se realizan mediante el uso de un microscopio electrónico de barrido con un módulo de microanálisis por dispersión de energías de rayos-X (SEM-EDX), Jeol JSM 6010 LV.

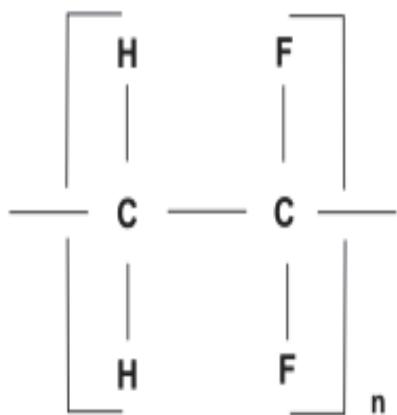


Fig. 3. Diferentes equipos de caracterización de materiales: a) Analizador de tamaño de partícula b) Reómetro y c) Dilatómetro.

Con el equipo simultáneo TGA-DSC, TA Instruments Q-600 se realizan análisis termogravimétricos, así como la determinación del flujo de calor para estudiar el comportamiento térmico de los diferentes materiales utilizados.

La identificación de grupos funcionales y por tanto la caracterización estructural de las muestras, pueden llevarse a cabo con el espectrómetro de infrarrojo (FTIR) que dispone de módulo ATR (reflectancia total atenuada), y que permite obtener el espectro de IR tanto de muestras sólidas como líquidas y gaseosas.

Para la determinación de la mayoría de los elementos de la tabla periódica, el laboratorio dispone de un espectrómetro de emisión óptica por

plasma acoplado inductivamente (ICP-OES), Agilent 5100. En este equipo las muestras sólidas necesitan un tratamiento previo que se realiza con el Digestor Microondas (Ethos Up, Milestone) del laboratorio.

Con el Equipo de Fisisorción y Quimisorción (3Flex Chemi TCD, Micromeritics) se puede llevar a cabo el análisis de sólidos porosos, volumen y tamaño de poros, áreas superficiales, superficies activas de catalizadores, etc.

3. CONCLUSIONES

El Laboratorio de Tecnologías OS del CNH2 centra su actividad en la investigación, el desarrollo, el estudio, la experimentación y el escalado de pilas de combustible y electrolizadores de óxidos sólidos. Se trata de una infraestructura versátil, equipada con la tecnología más avanzada y que se pone al servicio de la comunidad científica-técnica para optimizar, fortalecer y asentar los desarrollos en tecnología OS impulsados desde los diferentes sectores.

Agradecimientos

El trabajo descrito ha sido realizado en el CNH2, cuya financiación procede del *Ministerio de Economía y Competitividad* (MINECO), *Junta de Comunidades Castilla-La Mancha* (JCCM) y *Fondos Europeos de Desarrollo Regional* (FEDER).

Bibliografía

- [1] S. C. Singhal and K. Kendall, High Temperature Solid Oxide Cells. Fundamentals, Design and Applications, Elsevier, Oxford, 2004.
- [2] <http://www.netl.doe.gov/File%20Library/research/coal/energy%20systems/fuel%20cells/JT-Manufacturing-Study-Report-070522.pdf>
- [3] M. Zhi, S. Lee, N. Miller, N.H. Menzler, N. Wu., Energy Environ. Sci., 5 (2012) 7066-7071.
- [4] R. Campana, R.I. Merino, A. Larrea, I. Villarreal, V.M. Orera, J. Power Sources, 192 (2009) 120-125.