

ESTUDIO DE LA ACTIVIDAD ELECTROCATALÍTICA DE ÓXIDOS DE Ce-Zr-Sm

Rosario Suarez Anzorena^{1,2,3*}; Susana. A. Larrondo^{3,4}

¹ Departamento de Ingeniería Química, Facultad de Ingeniería, Universidad de Buenos Aires, Pabellón de Industrias, Intendente Güiraldes 2160, Ciudad Universitaria, Bs. As, Argentina.

² Escuela de Ciencia y Tecnología, UNSAM, Campus Miguelete, 25 de Mayo y Francia, 1650 San Martín, Bs. As., Argentina.

³ UNIDEF-CONICET-MINDEF, DEINSO, J. B. de La Salle 4397, 1603 Villa Martelli, Bs. As., Argentina.

⁴ Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, UNSAM, Campus Miguelete, 25 de Mayo y Francia, 1650 San Martín, Bs. As., Argentina.

*rosariosuarezanzorena@gmail.com

Introducción

El cermet 60%NiO/Ce_{0,9}Zr_{0,1}O₂ ha mostrado ser un excelente material de ánodo para celdas de combustible de óxido sólido a temperatura intermedia (IT-SOFC). Sin embargo, es necesario aumentar su conductividad mixta en atmósferas reductoras¹. Se propone la sustitución parcial del Zr⁴⁺ por Sm³⁺ para incorporar vacancias de oxígeno en la estructura del sólido que aumenten la movilidad de los iones y así la conductividad.

Obejtivos

- Estudiar el efecto que tiene la sustitución parcial del Zr⁴⁺ por Sm³⁺ sobre las propiedades electrocatalíticas de los óxidos mixtos de composición nominal Ce_{0,9}Zr_{0,1-x}Sm_xO_{2-x/2} con (x= 0,1; 0,08; 0,06; 0,04; 0,02; 0).
- Analizar si existe una composición óptima tal que se logra un material con la menor resistencia de polarización específica (ASR) en diversas atmósferas y concentraciones para utilizarlo como ánodo en celdas IT-SOFC.

Conclusiones

- ✓ La incorporación del Sm logra aumentar la conductividad mixta de los materiales.
- ✓ Existe una composición óptima (6SmCit 500) tal que se logra la menor ASR en atmósferas diluidas y concentradas de H₂ y CH₄.
- ✓ El material resulta ser más activo en H₂ y a mayor concentración del combustible en la alimentación.
- ✓ La estabilidad estructural fue comprobada. Más importante aún, no se observó la deposición de compuestos carbonosos en CH₄.

Síntesis

Los óxidos de composición Ce_{0,9}Zr_{0,1-x}Sm_xO_{2-x/2} con (x= 0,1; 0,08; 0,06; 0,04; 0,02; 0) fueron sintetizados por el método de gelificación combustión con ácido cítrico. Las cantidades necesarias de los reactivos Ce(NO₃)₃·6H₂O (Sigma-Aldrich, 99,99%), ZrO(NO₃)₂·6H₂O (Sigma-Aldrich, 99%) and Sm(NO₃)₃·H₂O (Sigma-Aldrich, 99,90%) fueron disueltas en 38 ml de H₂O (d). Seguidamente, se agregó el C₆H₈O₇·H₂O (Merck, 99,5%) en 12 mL de H₂O (d), en una relación molar ácido cítrico/cationes metálicos= 2/1. La solución fue agitada y llevada a sequedad a 90 °C durante 18h. Finalmente, se elevó la temperatura hasta 150 °C para producir la autocombustión de los polvos. Las muestras fueron calcinadas a 500 °C (2h) con una rampa de calentamiento de 10 °C.min⁻¹. Las muestras se denominan: XSmCit 500, donde X es el porcentaje atómico de Sm e Y es la temperatura de calcinación.

Experimental

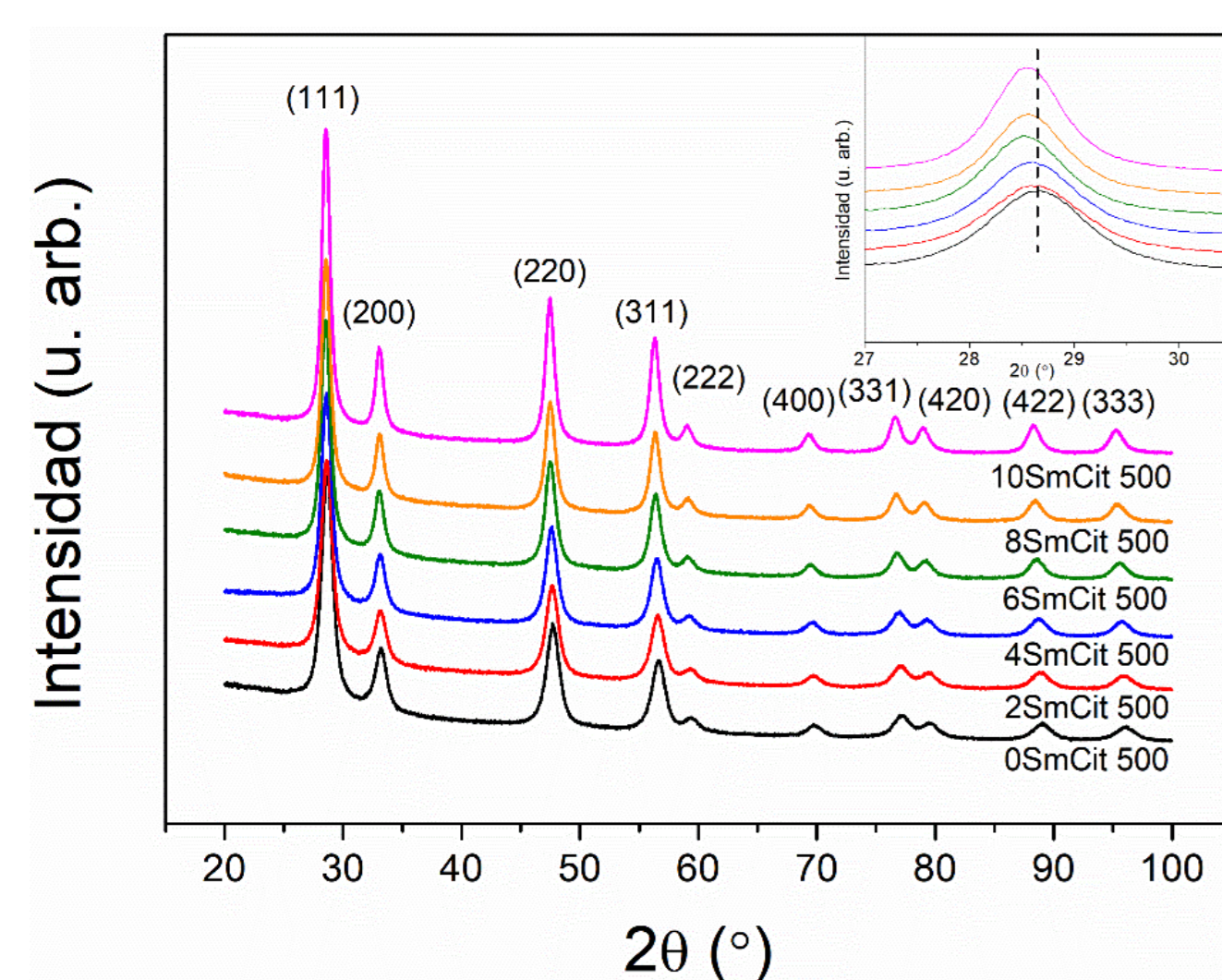
XPD: Fueron realizados en un equipo de laboratorio Panalytical Modelo Epyrean con un detector PIXCEL3D utilizando radiación CuKα, con filtro de Ni.

EIS: El equipo utilizado para realizar los ensayos es un potenciostato/galvanostato AUTOLAB PGSTAT302N con módulo analizador de frecuencia FRA32. El potencial aplicado es de 20 mV, el colector de corriente es de Ag. Las atmósferas ensayadas fueron:

- 7 %vol. H₂ en el rango de temperatura de 750-500 °C
- 7 %vol., 10 %vol., 20 %vol. y 40 %vol. de H₂ a 750 °C
- 7 %vol. y 20%vol. CH₄ en el rango de temperatura de 750-500 °C

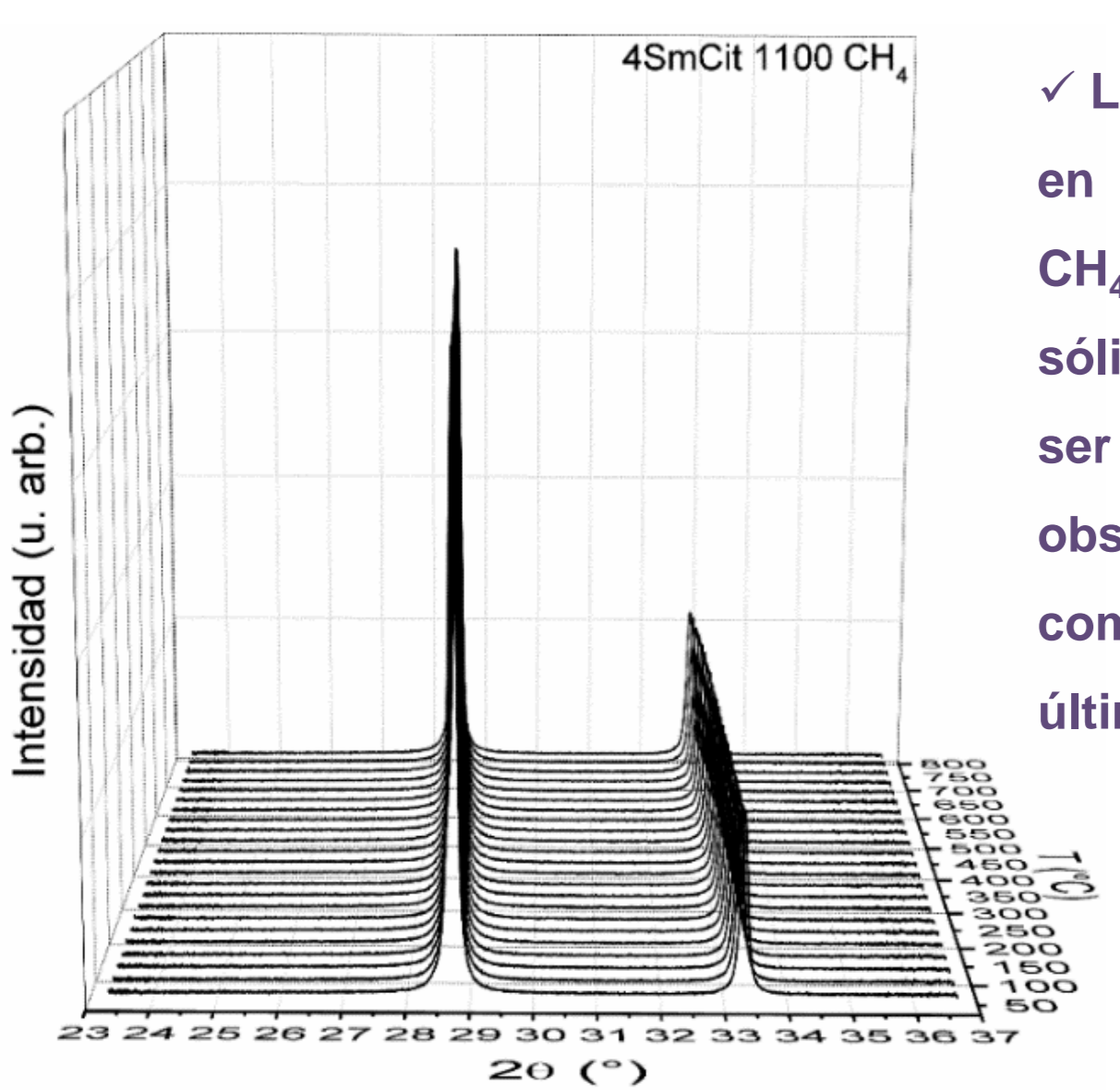
El caudal procesado es de 70 mL.min⁻¹ en balance de N₂ humidificado con un 3%mol de H₂O. Todas las muestras fueron calentadas en aire hasta 500 °C y luego hasta 750 °C en 7 %vol. H₂.

La estructura de los sólidos de partida



- ✓ Todas las muestras poseen una estructura única de tipo fluorita característica del CeO₂.
- ✓ Todos los sólidos poseen un tamaño de cristalita (Dv) nanométrico < 11 nm.
- ✓ El Dv y el parámetro de red aumentan con el contenido de Sm por su mayor radio iónico [2].

La estabilidad estructural in-situ con luz sincrotrón



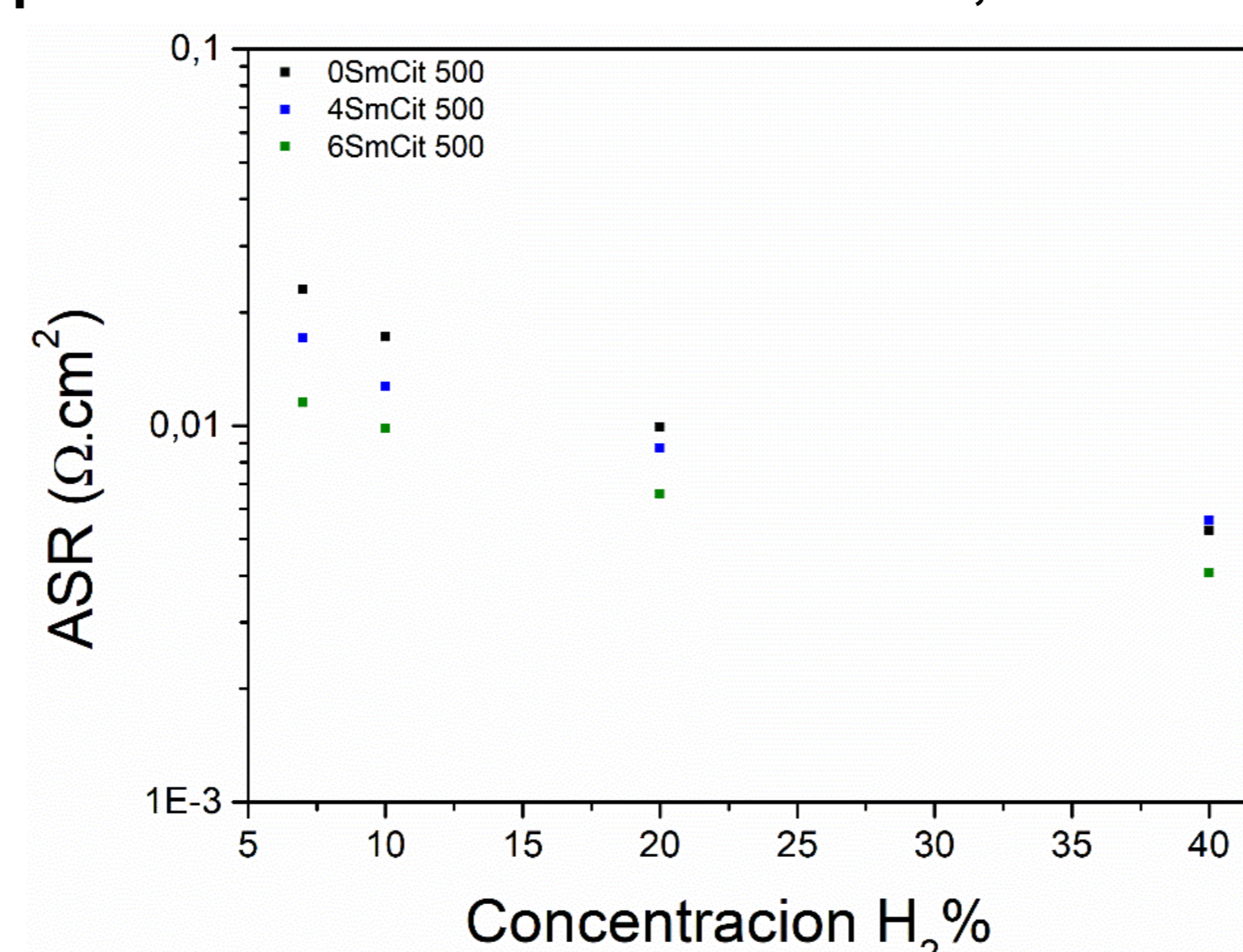
* Nota: 1100 °C es la temperatura de pegado de los electrodos al electrolito de SDC20 (CeO₂ dopada un 20% con Sm₂O₃).

- ✓ Todos los sólidos mantienen su tamaño nanométrico durante las experiencias.

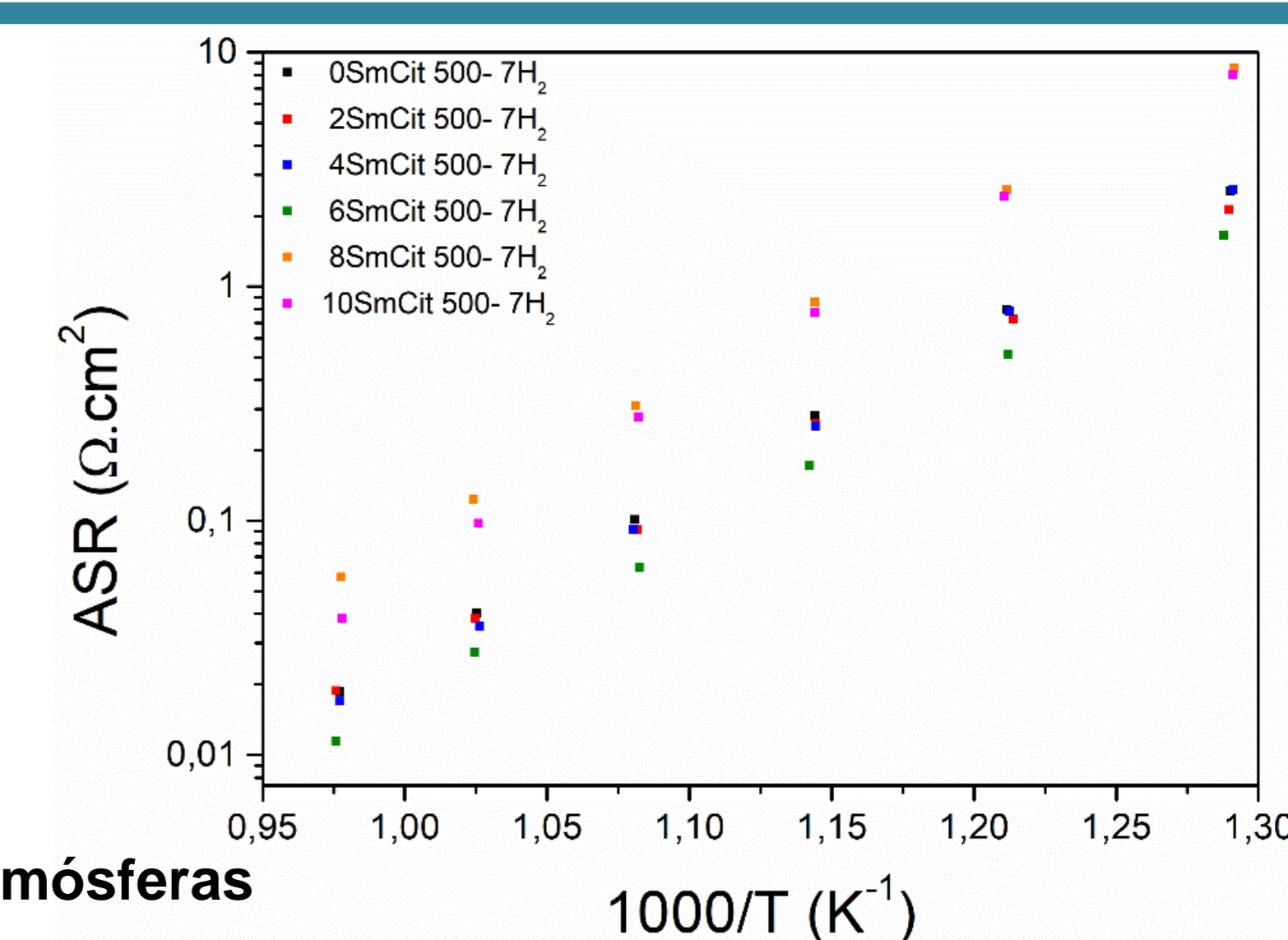
La actividad electrocatalítica de los sólidos

- 7 %vol. H₂ en 70 mL.min⁻¹ (balance de N₂) con 3%mol. H₂O
- ✓ La resistencia de polarización específica (ASR) disminuye con el contenido de Sm en el sólido hasta una concentración ≤ al 6 %at. Sm, en todo el rango de temperatura (500- 750 °C).
- ✓ ARS del sólido 6SmCit 500: 0,011 Ω.cm² a 750 °C.

La respuesta de las muestras 0SmCit 500, 4SmCit 500 y 6SmCit 500 fue ensayada en distintas atmósferas

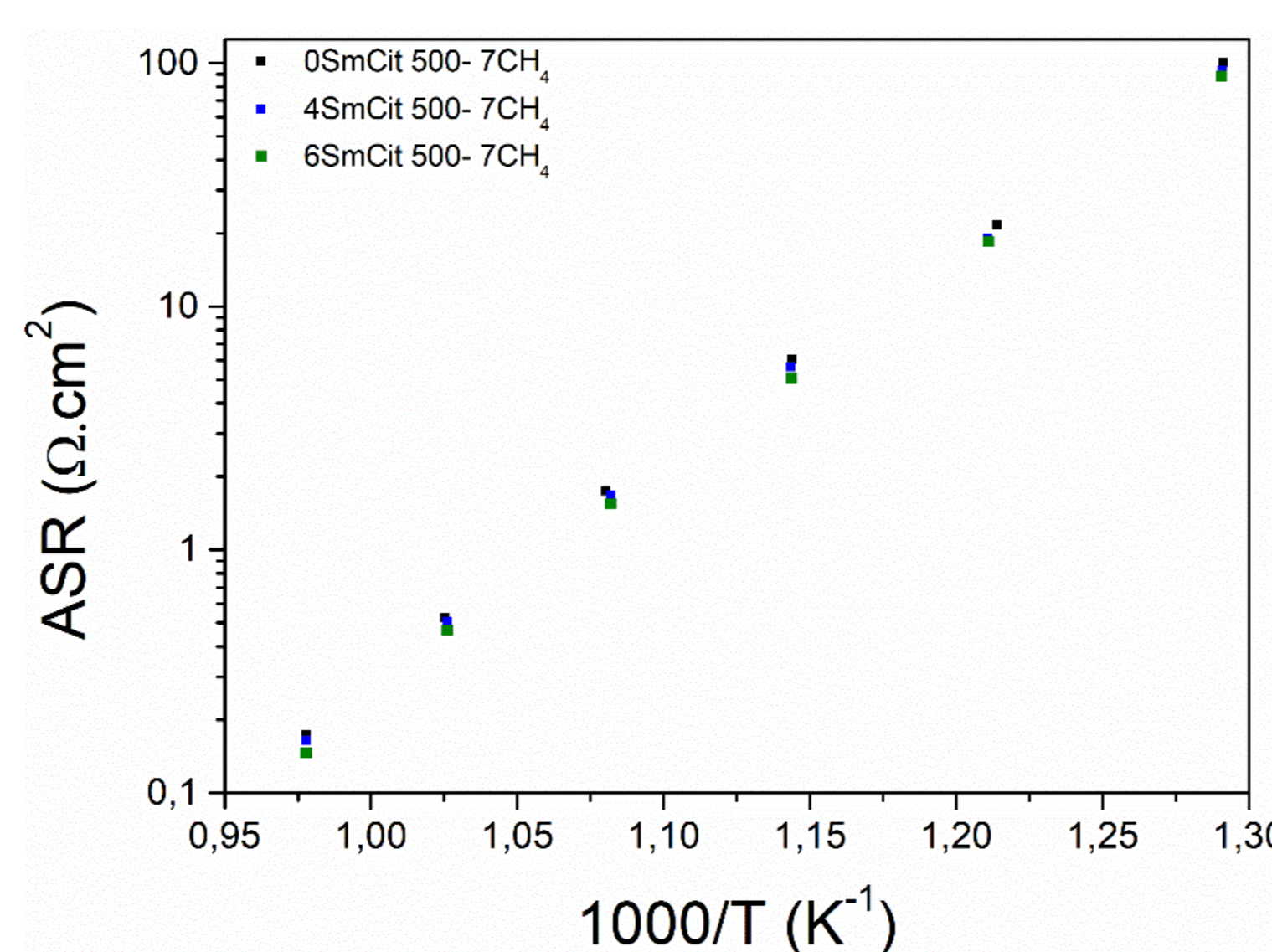


- Variación del %vol. H₂ en 70 mL.min⁻¹ (balance de N₂) con 3%mol. H₂O
- ✓ La ASR disminuye con la concentración de H₂ en la alimentación. Debido a la reducción del Ce⁴⁺ a Ce³⁺ y al aumento de los procesos difusivos gaseosos
- ✓ 6SmCit 500: 0,004 Ω.cm² a 750 °C con 40% vol. H₂



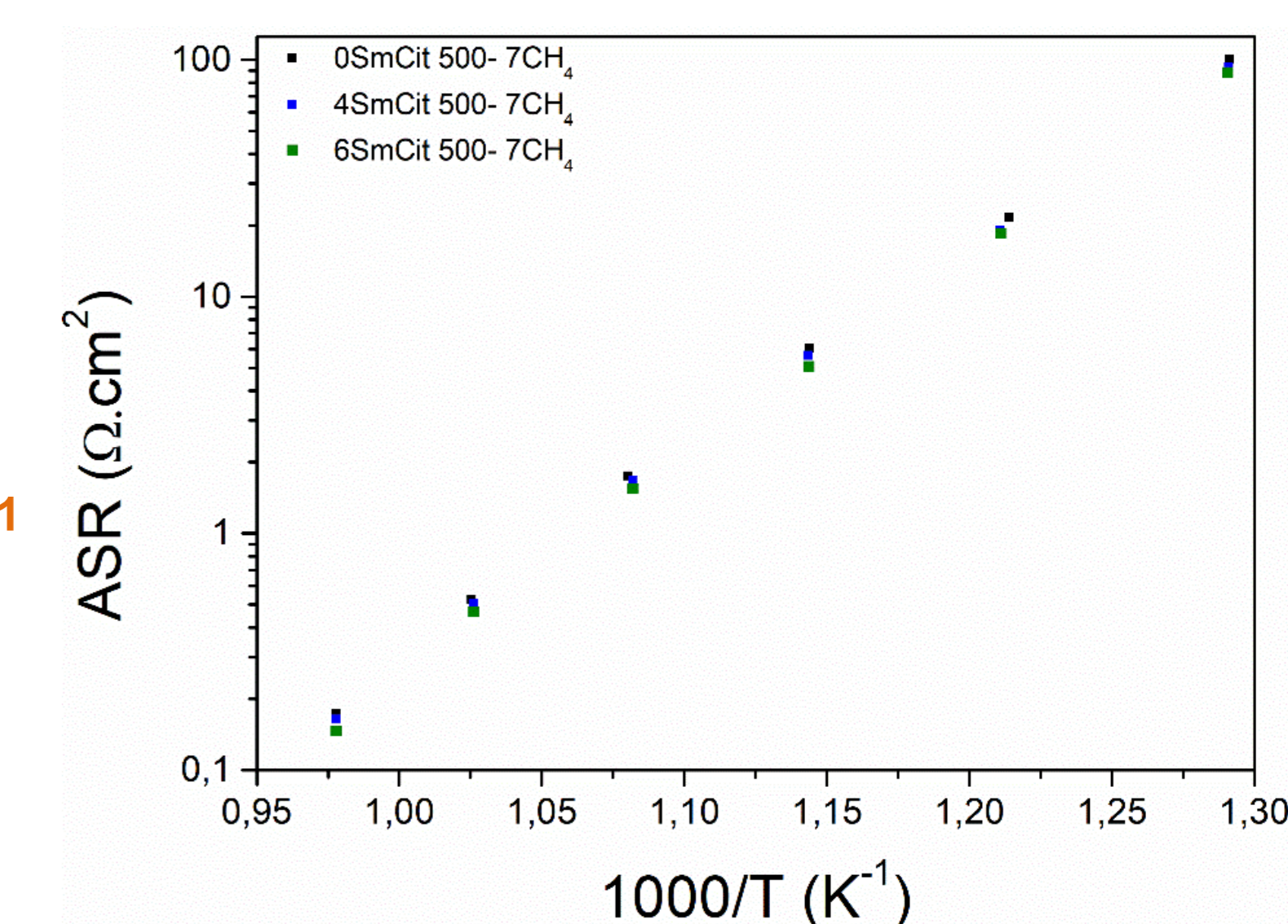
7 %vol. CH₄ en 70 mL.min⁻¹ (balance de N₂) con 3%mol. H₂O

- ✓ La ASR aumenta respecto a los valores obtenidos en H₂ (aproximadamente 1 orden de magnitud).
- ✓ 6SmCit 500 sigue teniendo la mejor respuesta (0,14 Ω.cm² a 750 °C)



20 %vol. CH₄ en 70 mL.min⁻¹ (balance de N₂) con 3%mol. H₂O

- ✓ El aumento en la concentración del combustible disminuye la ASR.
- ✓ 6SmCit 500: 0,09 Ω.cm² a 750 °C



Agradecimientos

Al CONICET y la UNSAM por la beca doctoral de la Dra. Inga. Suarez Anzorena. Al MINDEF y a la ANPCyT por los subsidios PIDDEF N° 011/11, PICT 2013 N° 1587 y PICT 2016 N° 1921. Al CNPEM por la ayuda económica brindada para realizar las mediciones en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), Brasil.

Referencias

- [1] M. G. Zimic et al., *J. Power Sources*, 2013, 238, 87-94.
- [2] R.D. Shannon. C.T. Prewitt, *Acta Crystallographica B25*, 1969, 925-946.