

PROPIEDADES FISICOQUÍMICAS DE $\text{SrMo}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-d}$ Y LA RELACIÓN CON SUS PROPIEDADES CATALÍTICAS EN IT-SOFCs

Acuña Leandro¹; Fuentes Rodolfo², Cabezas Marcelo¹, Muñoz Fernando¹

¹ UNIDEF, CONICET, MINDEF, Departamento de Investigaciones en Sólidos, CITEDEF, J. B. de La Salle 4397, (1603) Villa Martelli, Pcia. de Buenos Aires, Argentina

² INN, CONICET, Departamento de Física, CAC, CNEA, Av. Gral. Paz 1499, (1650) San Martín, Pcia. de Buenos Aires, Argentina.

fmunoz@citedef.gob.ar

Introducción

De los tres componentes principales de una celda de combustible de óxido sólido (SOFC), el ánodo está expuesto a las condiciones de operación más agresivas, y debe catalizar reacciones químicas de diversa complejidad, dependiendo del combustible (H_2 , CH_4 , biogas), donde la pureza del mismo no es un factor crítico. Cuando se utilizan hidrocarburos, hay una pérdida progresiva de eficiencia debido al bloqueo de los sitios activos del ánodo por depósitos de C. En este trabajo se presenta un estudio sobre las propiedades físicoquímicas de $\text{SrMo}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_{3-d}$ (SMC), una perovskita con excelente conducción mixta (electrónica e iónica) y buena actividad catalítica para la reacción de oxidación de combustibles (ROC) a temperaturas intermedias (500-700°C), cualidades indispensables para su aplicación como ánodo de IT-SOFC.

La SMC presenta una transición de fase reversible de esquelita (*e*) a perovskita (*p*) en función del contenido de oxígeno en la red ($\text{SrMo}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_4^e \leftrightarrow \text{SrMo}_{0.9}\text{Co}_{0.1}\text{O}_3^p$), siendo SMC la que presenta conducción mixta a altas temperaturas, y buena actividad electroquímica para la ROC [1]. Sin embargo, su estudio detallado y aplicación es muy difícil por las particulares propiedades químicas del Mo, que dificultan la obtención de un material homogéneo. El conjunto de estudios complementarios aquí presentados aporta nueva información, relevante y detallada, sobre las propiedades físicoquímicas de la SMC, algo clave para la síntesis de un material estructural y químicamente estable y la fabricación de un ánodo de IT-SOFCs eficiente y duradero. La reversibilidad de las transiciones de fase *e* ↔ *p* en ciclos redox es un aspecto saliente que prolongará la vida útil del ánodo en operación.

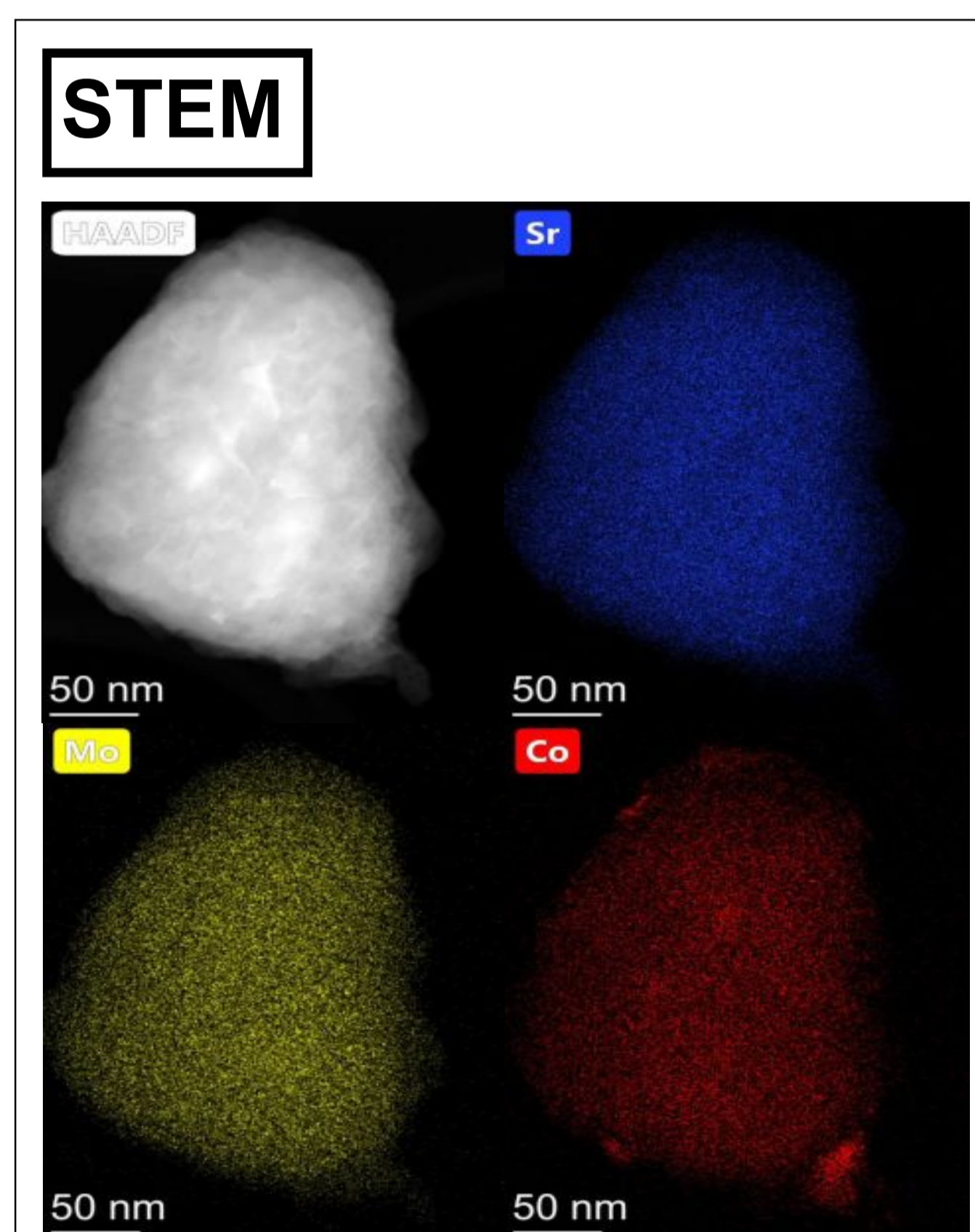
Objetivos

El primer paso en este trabajo fue el desarrollo de un nuevo método de síntesis, eficaz, seguro y de bajo costo, que permitiese obtener un material homogéneo en composición y con las características morfológicas y físicoquímicas necesarias para un ánodo de buen rendimiento catalítico.

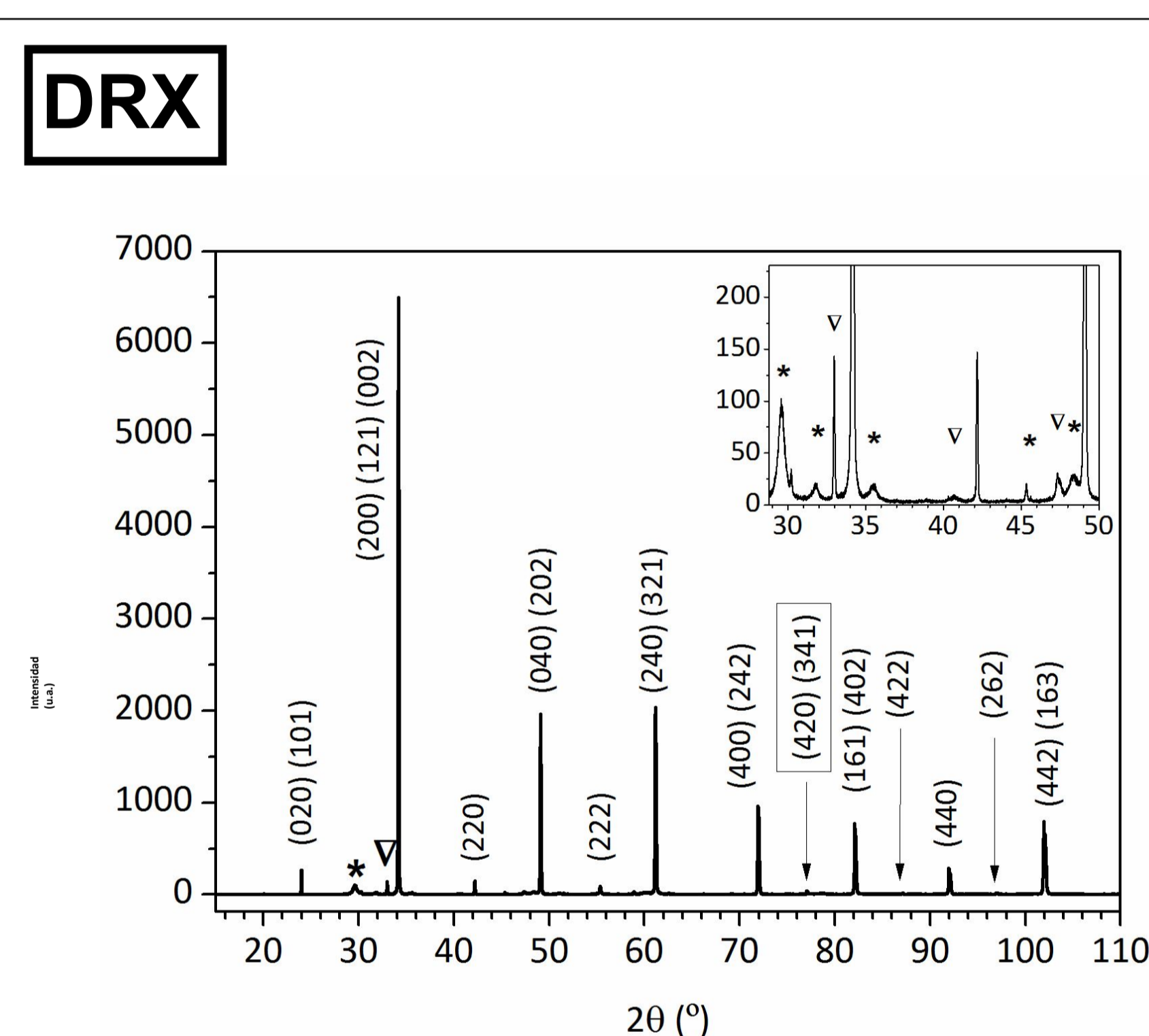
A tal fin, la mezcla uniforme a nivel molecular de los precursores en solución se logró mediante la sintonía fina de los equilibrios implicados (pH, precipitación, complejación). La liofilización de esa solución aseguró que las sustancias agregadas a tales fines no fueran dañadas térmicamente y mantuvieran su función asignada. El proceso sintético en sí consistió por lo tanto en una complejación de cationes modificada y altamente controlada, utilizando como precursores a los nitratos de Co y Sr, y molibdato de amonio; elegidos precisamente para que sus contraiones no introdujeran ningún contaminante que no pudiera eliminarse mediante tratamientos térmicos posteriores.

Las caracterizaciones llevadas a cabo incluyeron estudios físicoquímicos con radiación sincrotrón en el LNLS (Brasil), efectuándose espectroscopía de absorción de rayos X (XAS: XANES y EXAFS) *in situ* sobre polvos de SMC, entre 20 y 900°C, en atmósferas de 5% H_2/He (condiciones reductoras) y aire sintético (condiciones oxidantes); midiendo los bordes K-Co, K-Sr y K-Mo, en modo de transmisión. Además se complementó con difracción de rayos X (DRX) *in situ*, en idénticas condiciones. Adicionalmente, la morfología y la composición fueron estudiadas mediante HR-TEM y STEM (scanning-TEM).

Resultados



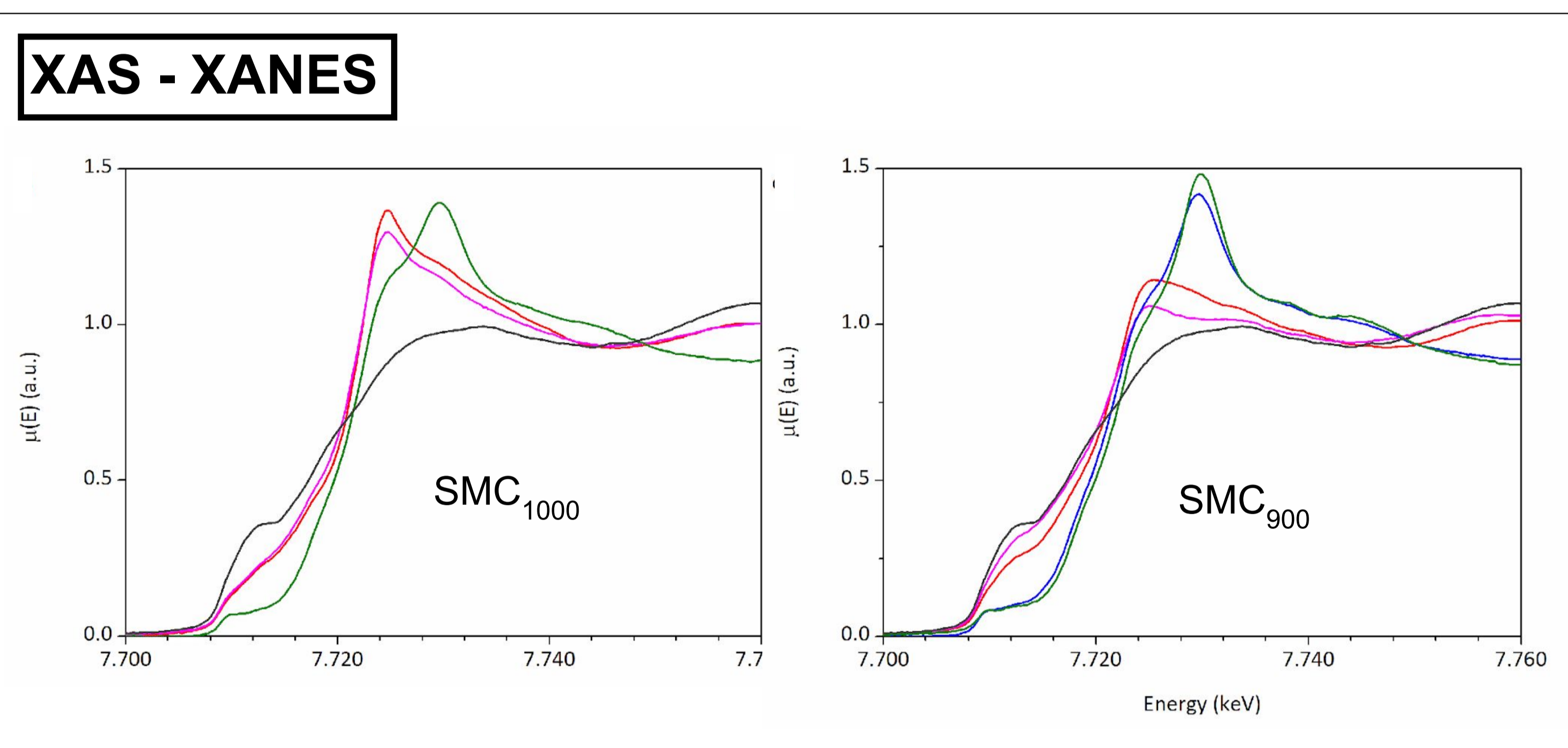
Las imágenes STEM con detector HAADF (campo oscuro anular de alto ángulo) exhiben gran homogeneidad, que se mantiene yendo de elemento a elemento, en un grano nanométrico de SMC, calcinado a 900°C (SMC_{900}), aunque fue posible detectar partículas con pequeñas regiones ricas en alguno de los átomos componentes, especialmente en muestras tratadas a 1000°C (SMC_{1000}).



Patrón de DRX de SMC_{1000} a 20°C. Las reflexiones indexadas corresponden a la fase perovskita en estudio.

En el gráfico se señala adicionalmente a la fase esquelita (*) y a una fase secundaria desconocida ∇. La figura insertada detalla a esas fases adicionales. Con la excelente relación señal-ruido de las medidas, ninguna fase extraña adicional fue detectada.

En todos los casos, la fase secundaria está presente en menos de 3% m/m. La presencia de la fase esquelita se debe a una lenta reoxidación del material almacenado, fácilmente eliminable mediante un tratamiento reductor, lo que constituye una evidencia de la capacidad de ciclado del material.

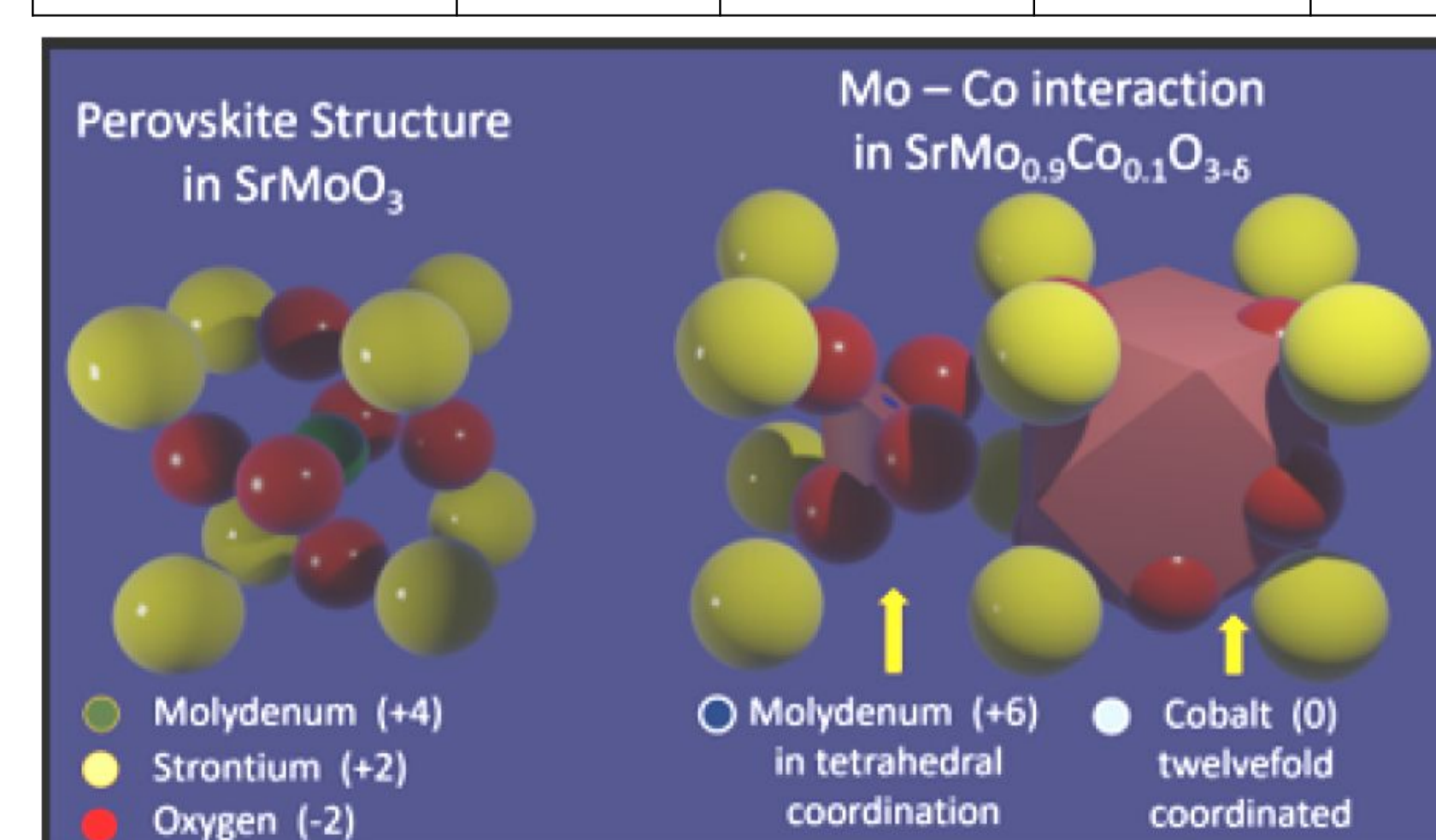


Referencias

- SMC^p a 20°C
- SMC^p a 700°C
- SMC^e a 600°C
- SMC^e a 20°C
- Co metálico

El detalle de los espectros XANES del borde K-Co muestran que en condiciones reductoras, el Co en SMC_{900} se reduce más fuertemente que en SMC_{1000} . Como puede verse en la especiación, al concluir el ciclo redox, casi el 90% del Co está en estado +4 ó +3. El Co segregado sólo puede pasar del estado metálico a Co^{2+} en condiciones oxidantes, por lo que, precisamente, la segregación de Co metálico está descartada, en concordancia con los resultados de DRX.

	Especiación del Co (reducción 700°C, oxidación 600°C)							
	Condiciones reductoras				Condiciones oxidantes			
	0	+2	+3	+4	0	+2	+3	+4
SMC_{1000}	83	17	0	0	8.3	15.8	0	75.9
SMC_{900}	100	0	0	0	0	10.3	8.2	81.5



El diagrama muestra a la celda unidad ideal de la fase perovskita de Mo sin dopar (izquierda) y dos celdas vecinas en la variante dopada en estudio (SMC), una con Mo en entorno tetraédrico y la otra con Co coordinado con 8 a 12 O^{2-} , mostrando las características notables de este compuesto para el almacenamiento de oxígeno.

Conclusiones

- En este trabajo, se desarrolló un método de síntesis simple, seguro y confiable, fácilmente escalable, que permite obtener polvos porosos de SMC de tamaño submicrométrico, homogéneos en composición, con buenas propiedades estructurales y físicoquímicas, químicamente estable en condiciones de operación y de ciclos redox.
- Estudios preliminares en celdas simétricas mostraron una resistencia de polarización baja, aunque resta diseñar un procedimiento experimental que optimice su rendimiento como ánodo y evaluar su desempeño operando con diversos combustibles.
- Los estudios combinados de HR-TEM, STEM, DRX y XAS indican que la introducción de Co en la red del Mo induce la oxidación de $\text{Mo}^{4+} \rightarrow \text{Mo}^{6+}$ sin provocar la transición *p* → *e*. El Mo^{6+} muestra un entorno tetragonal, y los 2O^{2-} sobrantes migran al entorno del Co, que baja fuertemente su estado de oxidación para admitir una coordinación de 8 a 12 O^{2-} ubicados a distancias más largas.
- Los resultados sugieren un posible mecanismo para la conducción mixta y para la ROC y ponen de relieve la extraordinaria capacidad de almacenamiento de O^{2-} que la SMC posee, algo sumamente importante en vistas de su aplicación como ánodo de IT-SOFC.

Agradecimientos

PICT 2016 1921, ANPCyT. Proyecto N° 03P016/12 CITEDEF. CNPEM, Brasil. Universidad de Cádiz, España.

Referencias

[1] Martínez-Coronado, R, Alonso, J.A., Fernández-Díaz, M.T., *J. Power Sources*, 2014, 258, 76–82.