

Orozco Gil Stefania<sup>1,2\*</sup>, Larralde Ana L.<sup>2</sup>, Larrondo Susana A.<sup>1,3</sup> y Lamas Diego G.<sup>2</sup>

<sup>1</sup>UNIDEF-MINDEF-CONICET, Departamento de Investigaciones en Sólidos, CITEDEF, J. B. de La Salle 4397, CP 1603 Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina.

<sup>2</sup>ITECA-ECYT-UNSAM-CONICET, Laboratorio de Cristalografía Aplicada, Campus Miguelete, Martín de Irigoyen 3100, CP 1650 San Martín, Buenos Aires, Argentina.

<sup>3</sup>Instituto de Investigación e Ingeniería Ambiental, 3iA-UNSAM, Campus Miguelete, Av. 25 de Mayo y Francia, CP1650 San Martín, Buenos Aires, Argentina.

\*stefa.22og@gmail.com

## Introducción

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs) son dispositivos electroquímicos de rendimiento elevado para la producción de energía eléctrica, con bajo impacto ambiental y flexibilidad en la elección del combustible. Las SOFCs convencionales operan a alta temperatura (900 - 1000 °C). Sin embargo, se están investigando SOFCs de temperatura intermedia (IT-SOFCs), que operan entre 500 y 800 °C, a fin de disminuir los costos de fabricación y minimizar los problemas de degradación, sin afectar el rendimiento de la celda. Por ello, se estudian electrodos basados en óxidos cerámicos de conducción mixta, iónica-electrónica (Mixed Ionic Electronic Conductor, MIEC), que tienen mayor número de sitios activos para las reacciones de oxidación del combustible en el ánodo o de reducción del oxígeno en el cátodo (TPB, Triple Phase Boundary)(Figura 1).

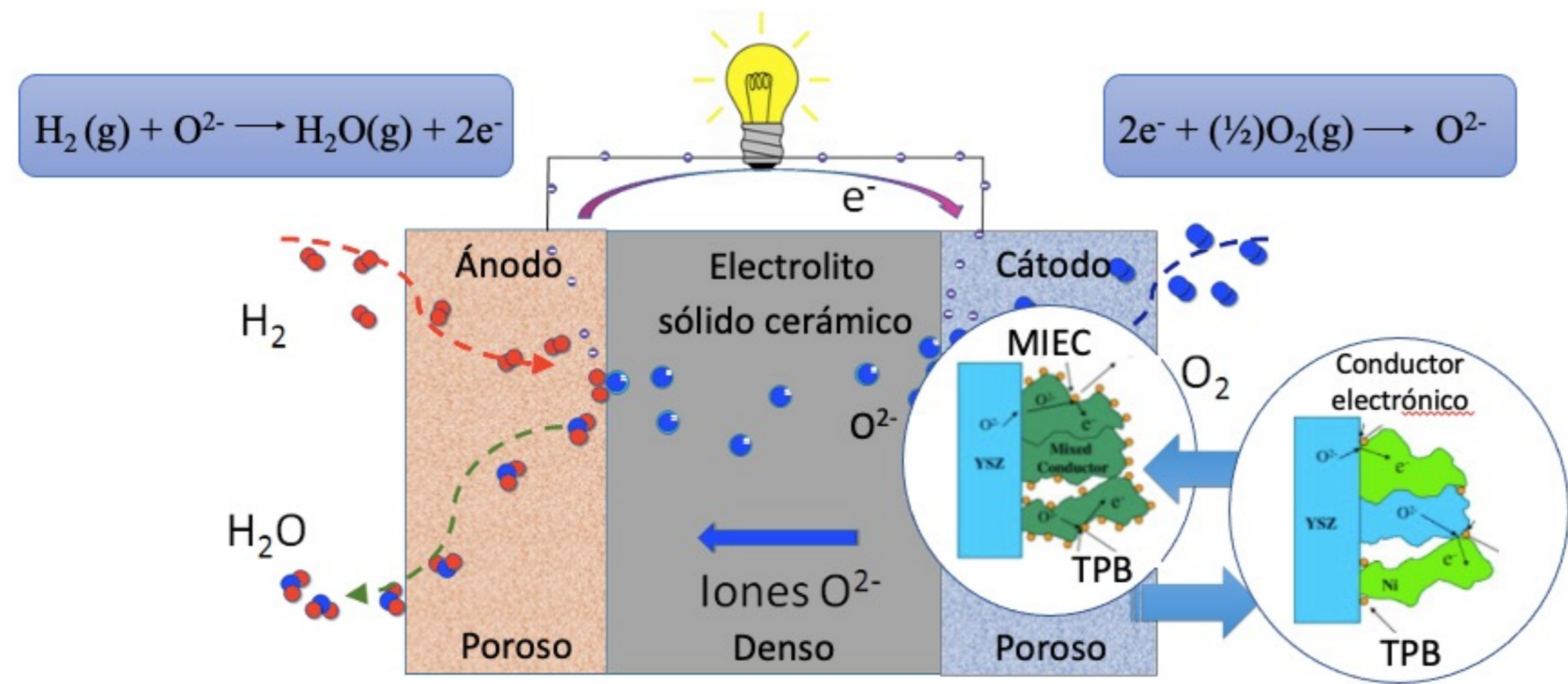


Figura 1. Celda de combustible de óxido sólido con  $H_2$  como combustible con dos tipos de electrodos, el conductor electrónico convencional y el MIEC.

Por otra parte, se está evaluando un nuevo diseño para las SOFCs conocido como celdas simétricas (SSOFCs), que emplea el mismo material para ambos electrodos. Esto permitiría, gracias a la configuración simétrica, resolver los problemas de compatibilidad térmica de los materiales que las SOFCs presentan actualmente y reducir los pasos de fabricación, reduciendo los costos de fabricación y mantenimiento del dispositivo.

En este trabajo se espera obtener la doble perovskita de  $Sr_2(Co;Mo)O_{6-\delta}$  con características estructurales óptimas para su aplicación como electrodo de IT-SSOFCs, especialmente analizando su estabilidad del lado del cátodo. Se presenta la síntesis de  $SrCo_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), mediante el método de gelificación-combustión glicina-nitrato, con tratamientos térmicos entre 600 °C y 1100 °C en aire, y su caracterización mediante las técnicas de DRX (difracción de rayos X), RTP (reducción a temperatura programada) y MEB (microscopía electrónica de barrido), haciendo énfasis particularmente en las muestras  $Sr_2CoMoO_{6-\delta}$  y  $Sr_2Co_{1,2}Mo_{0,8}O_{6-\delta}$ .

## Experimental

A partir del método de gelificación-combustión glicina-nitrato, se disuelve el combustible, es decir la glicina, en agua destilada con una proporción de 2,6 veces la concentración estequiométrica. Posteriormente se agregan los nitratos, que contienen los cationes metálicos, y después se calienta la solución en agitación constante a una temperatura de aproximadamente 80 °C durante 2h para evaporar el agua. Una vez formado el gel precursor, se suspende la agitación e incrementa la temperatura hasta producir la combustión del gel a 260 °C, aproximadamente. El polvo obtenido se muele y posteriormente se calcina a 600 °C. Finalmente, se realiza un tratamiento térmico a 1100°C durante 12 h en aire para estabilizar la estructura cristalina deseada (Figura 2).

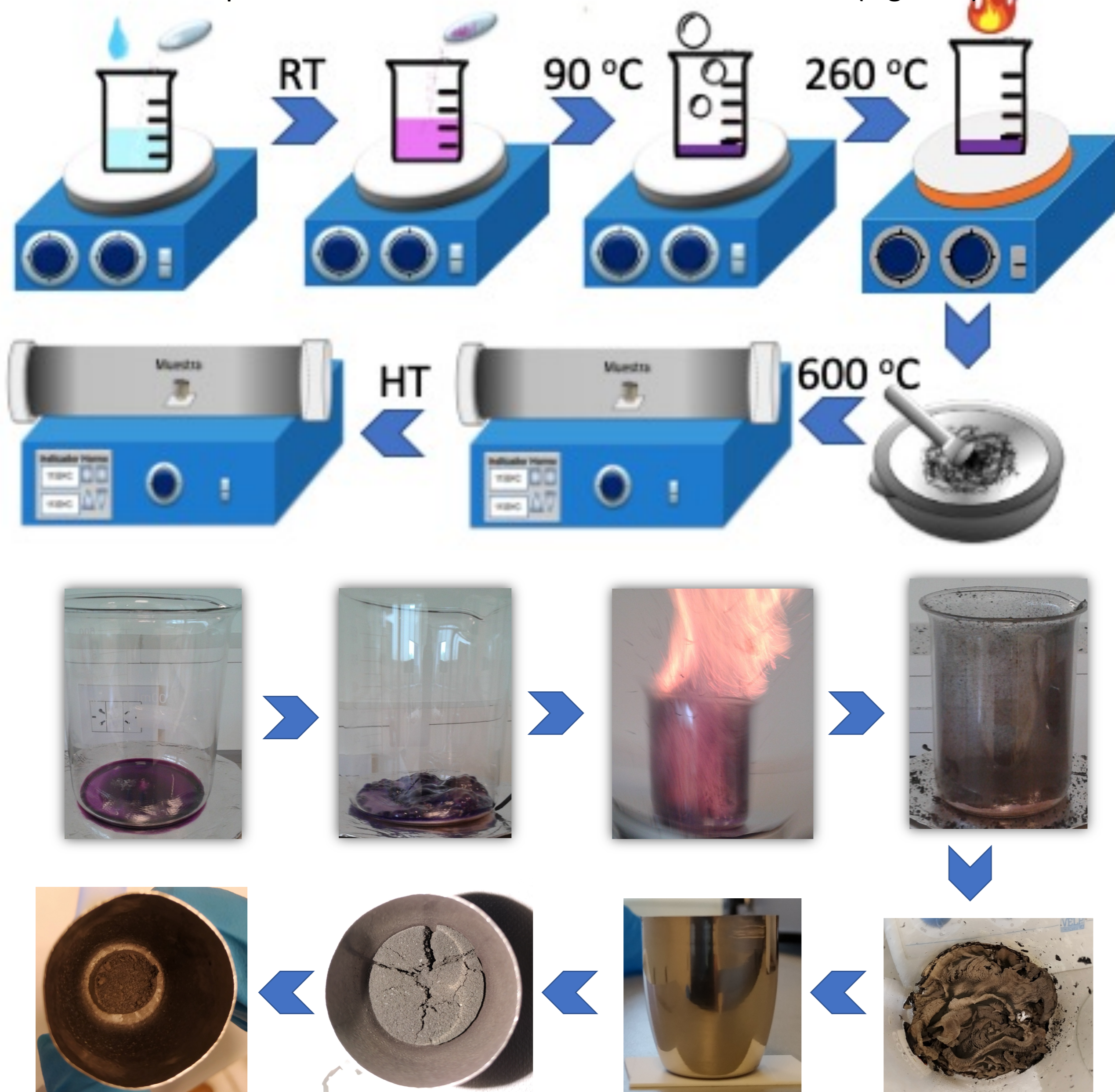


Figura 2. Procedimiento experimental implementado para la síntesis de los materiales utilizando el método de gelificación-combustión glicina-nitrato.

## Resultados

A partir de la caracterización estructural por DRX de las muestras  $SrCo_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), se pudo determinar que la muestra sin dopar estabilizó una estructura hexagonal con grupo espacial  $R\bar{3}2$ . Posteriormente, las muestras ricas en Co obtuvieron una fase tetragonal mayoritaria ( $P4/mmm$ ), caracterizada por sus propiedades de conducción mixta [1] y las de alta concentración de Mo estabilizaron una estructura tipo scheelita ( $I4_1/a$ ) propias del molibdato de Sr,  $SrMoO_4$ . La muestra del medio, con relación 1:1 de Co:Mo obtuvo la fase tetragonal de la doble perovskita  $Sr_2CoMoO_{6-\delta}$ , con grupo espacial  $I4/m$ , la cual se ha destacado en estudios previos por sus propiedades magnéticas [2] y recientemente se ha demostrado ser un material prometedor como ánodo en las IT-SOFCs [3].

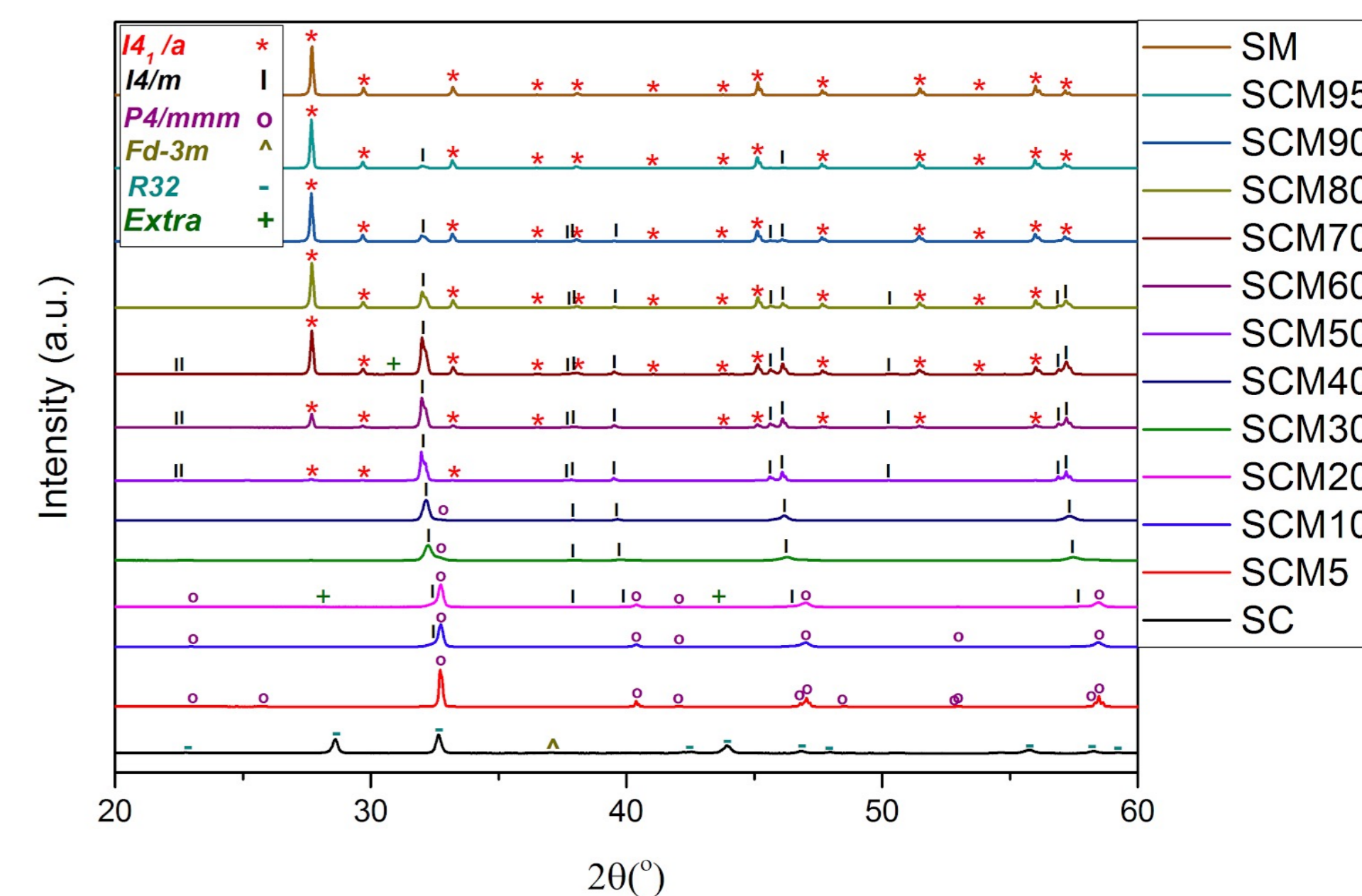


Figura 3. Difractogramas obtenidos para  $SrCo_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ). SC: X=0; SCM5: X=0,05; SCM10: X=0,1 ... SCM95: X=0,95; SM: X=1.

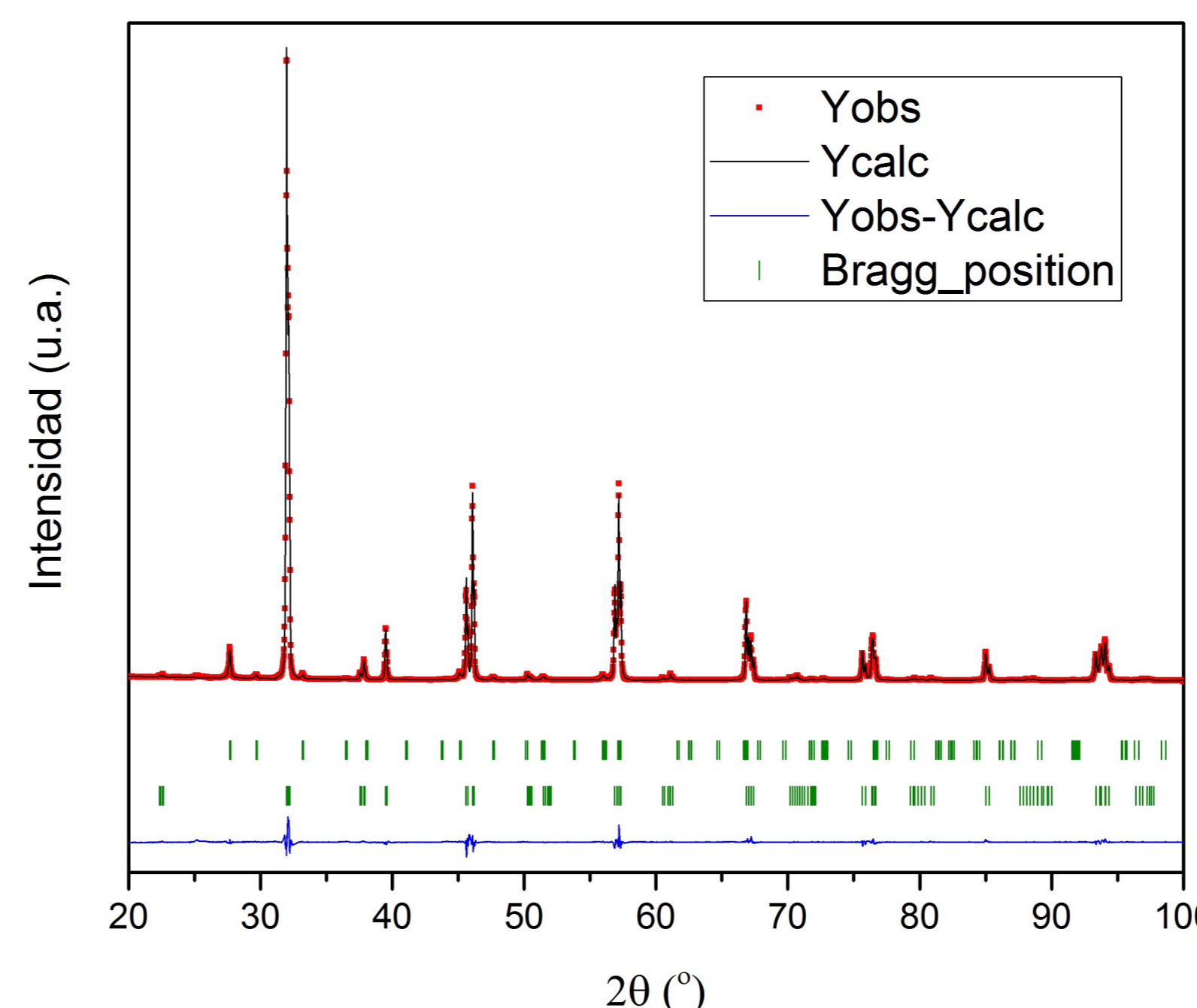


Figura 4. Ajuste a partir de Refinamiento Rietveld de la muestra SCM50 con grupo espacial  $I4/m$  y una fase secundaria segregada de  $I4_1/a$ .

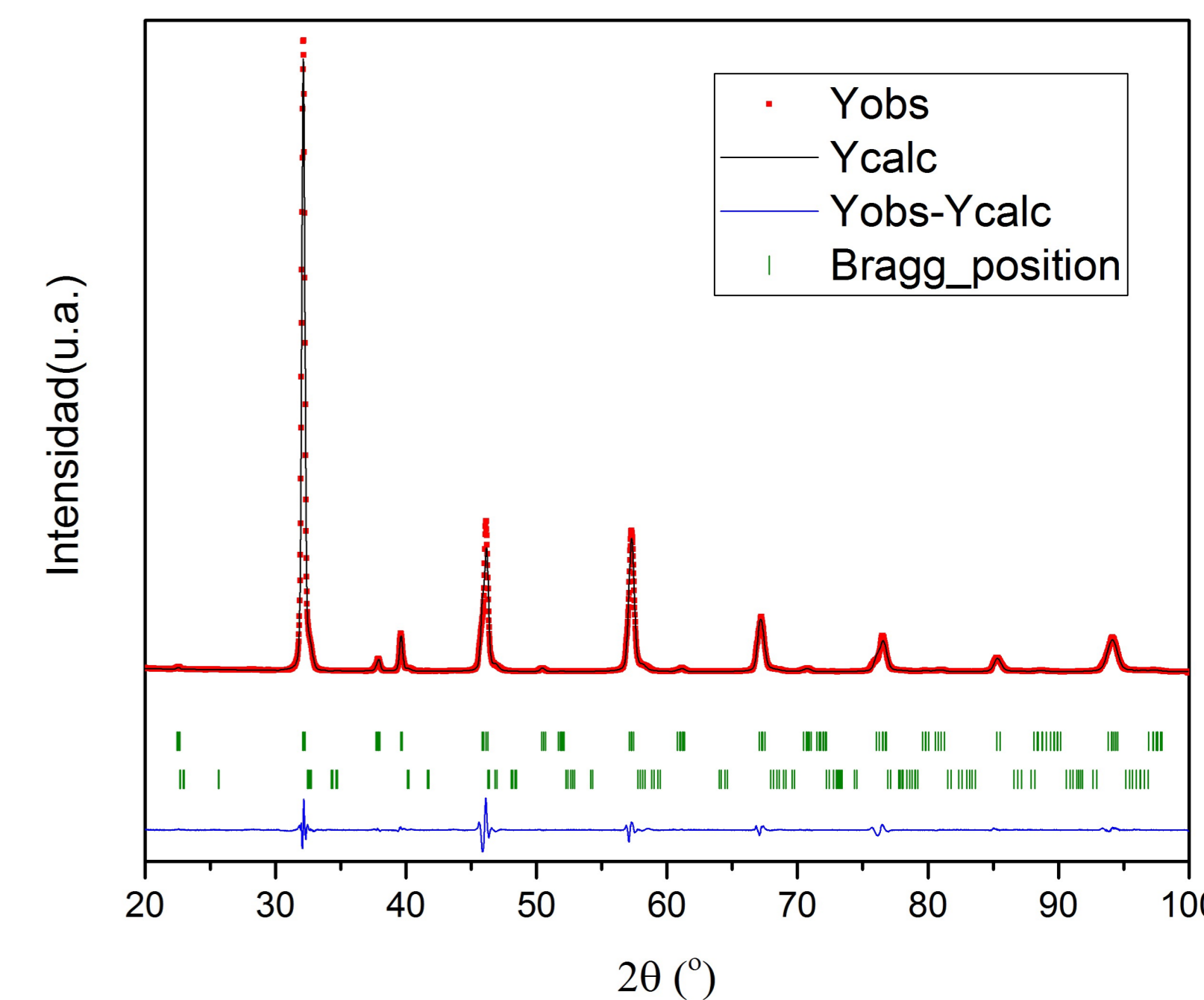


Figura 5. Ajuste a partir de Refinamiento Rietveld de la muestra SCM40 con grupo espacial  $I4/m$  y una fase secundaria segregada de  $P4/mmm$ .

A partir del método de refinamiento Rietveld, se pudo determinar que la muestra SCM50 ( $Sr_2CoMoO_{6-\delta}$ ) tiene la fase tetragonal mayoritaria  $I4/m$  de la doble perovskita concentrada en un 95% de su estructura cristalina. El otro 5% corresponde a la fase  $I4_1/a$  propia de la estructura tipo scheelita (Figura 4). Se observó un buen ajuste de los datos experimentales, obteniendo así un  $\chi^2 = 8,0$ . Adicionalmente se hizo el análisis de la muestra SCM40 ( $Sr_2Co_{1,2}Mo_{0,8}O_{6-\delta}$ ), donde se obtuvo que el 93% de la estructura cristalina corresponde a la doble perovskita y el 7% restante está compuesto por la tetragonal  $P4/mmm$ , característica de la zona rica en Co (Figura 5). En este caso se obtuvo un  $\chi^2 = 10,5$ .

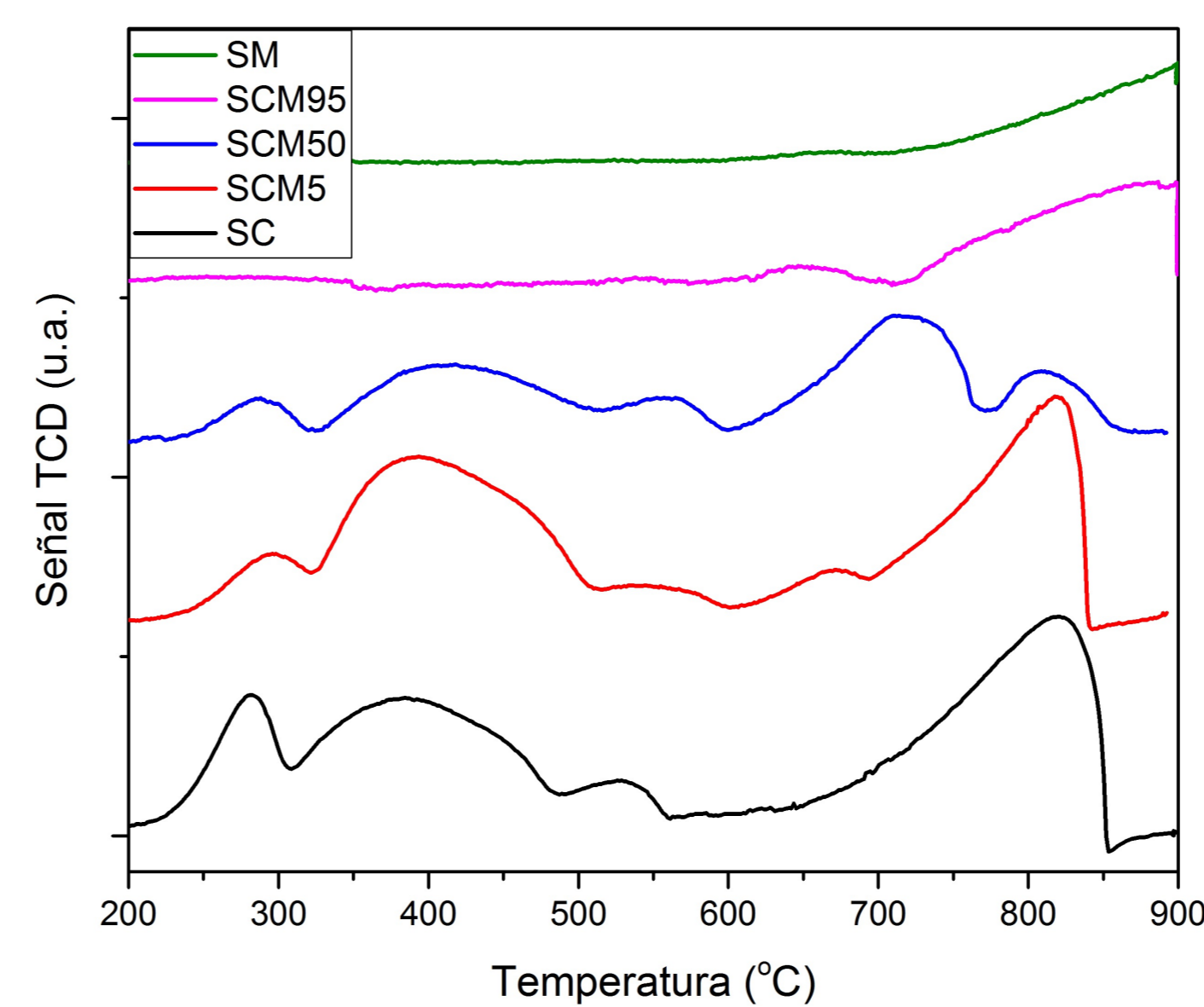


Figura 6. Señales TCD de las muestras SC, SCM5, SCM10, SCM50, SCM95 y SM.

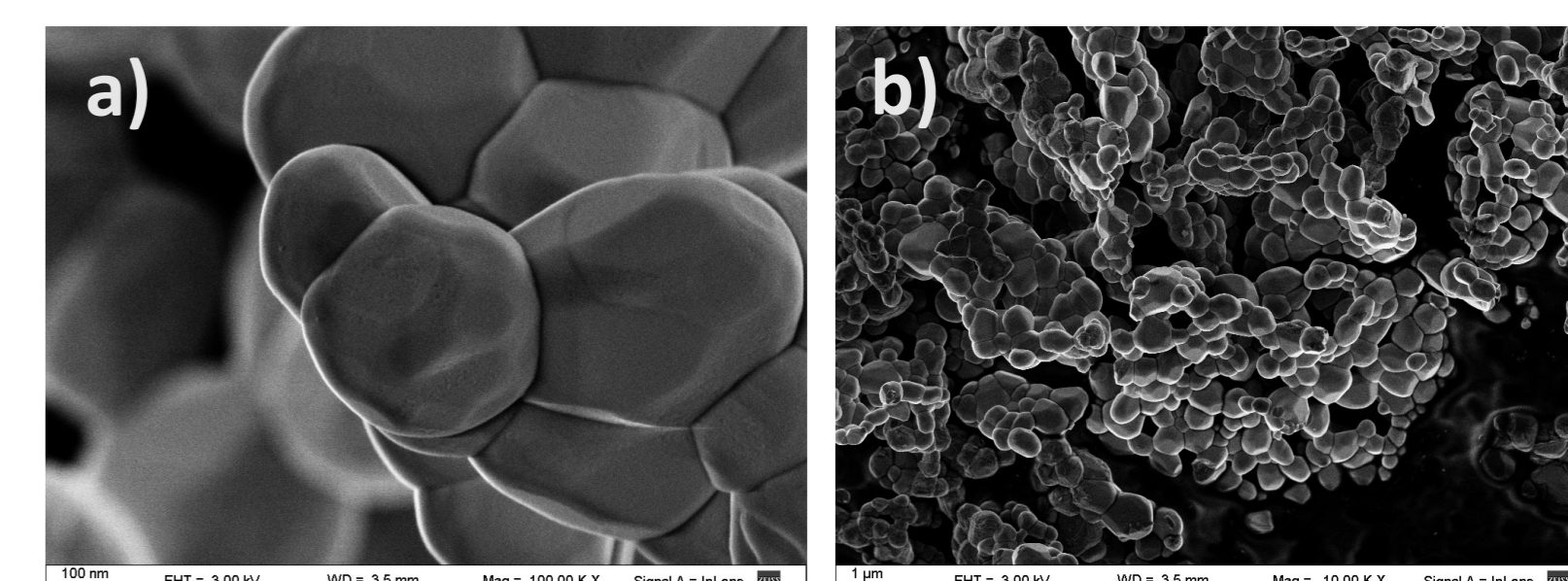


Figura 7. Micrografías obtenidas para la muestra SCM50 a) 100KX y b) 10KX.

En la figura 7 se observan las micrografías obtenidas para  $Sr_2CoMoO_{6-\delta}$ , donde se pueden identificar los granos con pocas aglomeraciones y tamaños monodispersos de 1  $\mu m$  aproximadamente.

La figura 6 muestra las señales TCD (Thermal Conductivity Detector) obtenidas durante el experimento de reducción a temperatura programada para las muestras de  $SrCo_{1-x}Mo_xO_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ), en atmósfera de  $H_2$  5% - Ar desde temperatura ambiente hasta 900 °C. El pico observado en 280 °C está relacionado con la reducción de  $Co^{3+}$  a  $Co^{2+}$ , mientras que el pico ancho ubicado en 390 °C corresponde a la reducción de  $Co^{2+}$  a  $Co^0$ . Adicionalmente, en 820 °C se observa otro pico que representa la reducción de  $SrCO_3$ , como también se observa el proceso de reducción de  $Mo^{6+}$  a  $Mo^{4+}$  en 720 °C para la muestra SCM50. Este mismo proceso se presenta de nuevo en las muestras SCM95 y SM desde 700 °C hasta 900 °C, lo cual permitió la estabilización de una fase cúbica ( $Pm\bar{3}m$ ) conocida por sus propiedades electrocatalíticas óptimas para ánodos en IT-SOFCs [4]. El consumo total de hidrógeno fue de 7.90mmol/g, 6.86mmol/g, 4.01mmol/g, 4.54mmol/g y 3.06mmol/g para SC, SCM5, SCM50, SCM95 y SM respectivamente.

## Conclusiones

Fue posible desarrollar un método de síntesis a partir del cual se pudo obtener la estructura cristalina de la doble perovskita ( $I4/m$ ) para las muestras SCM40 y SCM50, con segregación en muy baja proporción de fases secundarias como son: la perovskita simple tetragonal de grupo espacial  $P4/mmm$  que tiene el sistema  $Sr(Co;Mo)O_{3-\delta}$  para la región rica en Co o bien la fase tipo scheelita del molibdato de Sr,  $SrMoO_4$ . Adicionalmente, se pudo identificar la reducción de especies como el  $Co^{3+}$ ,  $Co^{2+}$  y  $Mo^{6+}$ , lo cual conduce a la producción de vacancias de oxígeno y consecuentemente se podría favorecer a la conducción iónica del material. Adicionalmente, ante una reoxidación del material se favorecerá al movimiento de cargas eléctricas, haciendo de este sistema una alternativa viable para electrodo de IT-SSOFCs.

## Referencias

- [1] Aguadero, A., Perez-Coll, D., Alonso, J. A., Skinner, S. J. & Kilner, J. A. (2012). *Chem. Mater.* **24**, 2655.
- [2] Viola, M. C., Martínez-Lope M. J., Alonso J. A., Velasco P., Martínez J. L., Pedregosa J. C., Carbonio R. E., & Fernández-Díaz M. T. (2002) *Chem. Mater.* **14**, 812.
- [3] Witt, S. E., Allen, A. J., Kuzmenko, I., Holtz, M. & Young, S. (2020). *ASC Appl. Energy Mater.* **3**, 6, 5353.
- [4] Martínez-Coronado, R., Alonso, J. A. & Fernández-Díaz, M. T., (2014). *J. Power Sources* **258**, 76.