

Nuevas cromitas de composición $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}$ y/o Nd ; $\text{M} = \text{Sr}$ y/o Ca ; $x \leq 0.25$) con tamaño de A y desorden fijados, para su uso como ánodos de pilas SOFCs.

L. Ortega-San Martín¹, K. Vidal², A. Larrañaga², M.A. Laguna-Bercero³, María Isabel Arriortua²

¹Departamento de Ciencias, Sección Químicas, Pontificia Universidad Católica del Perú (PUCP), Av. Universitaria 1801, Lima 32, Perú.

²Facultad de Ciencia y Tecnología, Universidad del País Vasco/Euskal Herriko Unibertsitatea (UPV/EHU), Barrio Sarriena s/n, 48940 Leioa, Vizcaya, Spain.

³CSIC-Universidad de Zaragoza, Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), Pedro Cerbuna 12, 50009 Zaragoza, Spain.

Introducción

El desarrollo de nuevos materiales y la optimización de las técnicas de fabricación son claves para conseguir reducir la temperatura de operación, y con ello, el coste, de sistemas de generación de energía como las pilas de combustible de óxido sólido, SOFC [1].

Los métodos de combustión, se proponen como la vía de síntesis para la preparación de materiales a emplear en esta tecnología [2].

Las cromitas ($(\text{La,Sr})\text{CrO}_3$) son buenas conductoras de la electricidad, y su actividad catalítica mejora considerablemente si el dopaje se da con metales de transición ($\text{Mn, Fe, Co, Ni, Cu}$) en la posición del cromo [3].

Enfoque científico

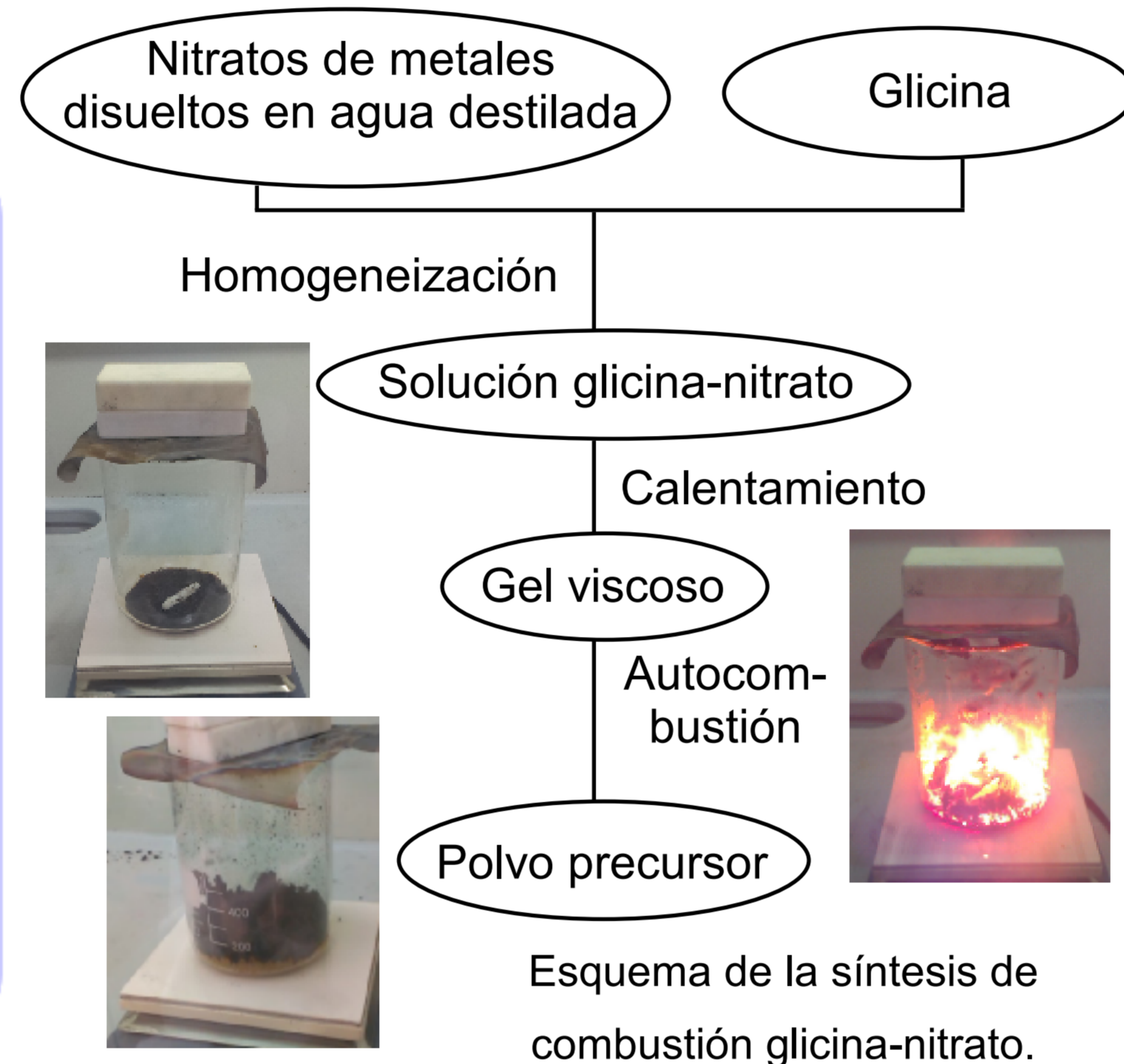
En esta investigación se ha realizado un estudio del efecto del dopaje en la posición A de la perovskita (ABO_3), fijando el tamaño promedio de A ($\langle r_A \rangle = 1.22 \text{ \AA}$) y el desorden debido a la diferencia de tamaño de los cationes que ocupan dicha posición ($\sigma(r_A) = 0.0001 \text{ \AA}^2$). Para ello, se han sintetizado cuatro compuestos de la serie $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}$ y/o Nd ; $\text{M} = \text{Sr}$ y/o Ca ; con $x = 0.10, 0.15, 0.20$ y 0.25) mediante el método de combustión con glicina-nitrato. La caracterización de los compuestos obtenidos se ha llevado a cabo mediante el análisis químico, estudio estructural por difracción de rayos X sobre muestra policristalina, estudio morfológico y determinación de la conductividad eléctrica en *bulk*.

Nuevas cromitas de composición $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}$ y/o Nd ; $\text{M} = \text{Sr}$ y/o Ca ; $x = 0.10-0.25$) con tamaño de A y desorden fijados, para su uso como ánodos de pilas SOFC.

Muestra	x	$\langle r_A \rangle$ (Å)	$\sigma(r_A)$ (Å ²)
$\text{La}_{0.85}\text{Nd}_{0.05}\text{Sr}_{0.10}\text{Cr}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$	0.10	1.22	0.0001
$\text{La}_{0.80}\text{Nd}_{0.05}\text{Sr}_{0.10}\text{Ca}_{0.05}\text{Cr}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$	0.15		
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.10}\text{Ca}_{0.10}\text{Cr}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$	0.20		
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.10}\text{Ca}_{0.15}\text{Cr}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$	0.25		

Síntesis

- Disolución de los nitratos de los metales correspondientes (cantidades estequiométricas).
- Una vez homogeneizada la mezcla de las diferentes disoluciones, se adiciona glicina en una relación glicina/nitrato igual a 1.
- Incremento de la temperatura con el objetivo de inducir la autocombustión.
- Obtención de un polvo marrón oscuro con tamaño de grano muy fino y voluminoso.
- Calcinación entre 950 y 1200°C durante 10 h.



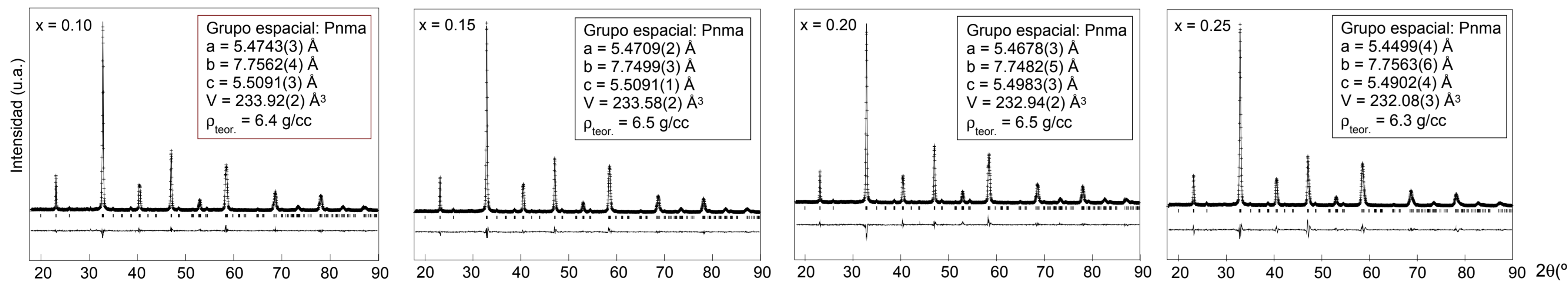
Espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP)

Comparativa entre la composición teórica y los resultados del análisis composicional para la serie de perovskitas $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ ($\text{Ln} = \text{La}$ y/o Nd ; $\text{M} = \text{Sr}$ y/o Ca ; $x = 0.10-0.25$).

Composición teórica	Composición experimental
$\text{La}_{0.85}\text{Nd}_{0.05}\text{Sr}_{0.10}\text{Cr}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.85(2)}\text{Nd}_{0.04(1)}\text{Sr}_{0.11(2)}\text{Cr}_{0.88(2)}\text{Ni}_{0.10(1)}\text{O}_3$
$\text{La}_{0.80}\text{Nd}_{0.05}\text{Sr}_{0.10}\text{Ca}_{0.05}\text{Cr}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.76(2)}\text{Nd}_{0.04(1)}\text{Sr}_{0.11(2)}\text{Ca}_{0.08(2)}\text{Cr}_{0.90(2)}\text{Ni}_{0.10(1)}\text{O}_3$
$\text{La}_{0.80}\text{Sr}_{0.10}\text{Ca}_{0.10}\text{Cr}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.84(2)}\text{Sr}_{0.10(2)}\text{Ca}_{0.08(2)}\text{Cr}_{0.88(2)}\text{Ni}_{0.10(1)}\text{O}_3$
$\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.10}\text{Ca}_{0.15}\text{Cr}_{0.90}\text{Ni}_{0.10}\text{O}_3$	$\text{La}_{0.79(2)}\text{Sr}_{0.08(1)}\text{Ca}_{0.17(2)}\text{Cr}_{0.90(2)}\text{Ni}_{0.11(1)}\text{O}_3$

Los resultados obtenidos indican un buen acuerdo entre los valores de composición teórica y experimental, dentro de los errores experimentales.

Difracción de rayos X (DRX)

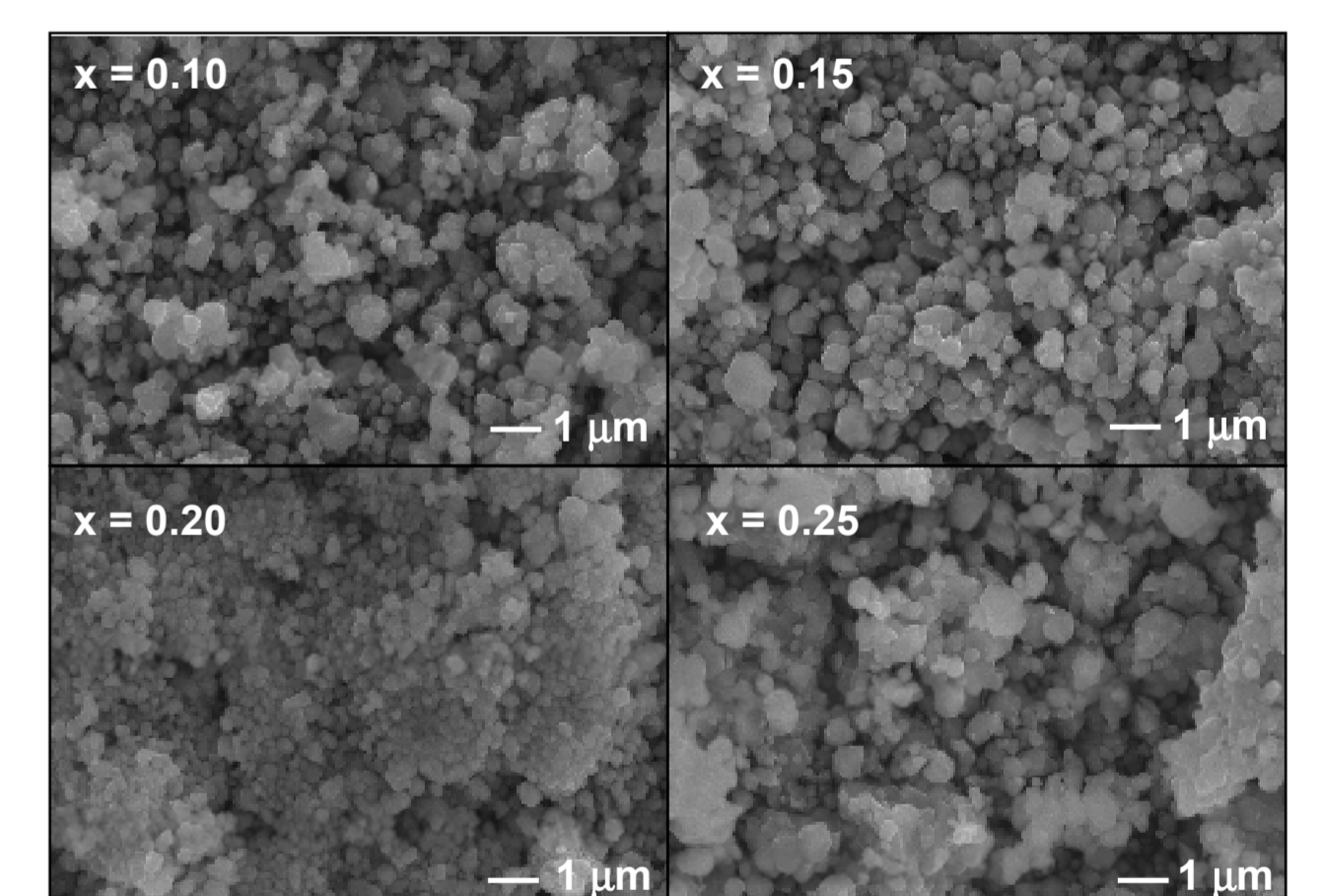


Aumento de dopaje. $\langle r_A \rangle$ constante.

Variación en el estado de oxidación de los elementos que ocupan la posición B de la perovskita (de Cr^{3+} a Cr^{4+} y/o Ni^{2+} a Ni^{3+}) para alcanzar la electroneutralidad en el compuesto [6,7].

Disminución sistemática de los parámetros cristalográficos.

Microscopia electronica de barrido (MEB)



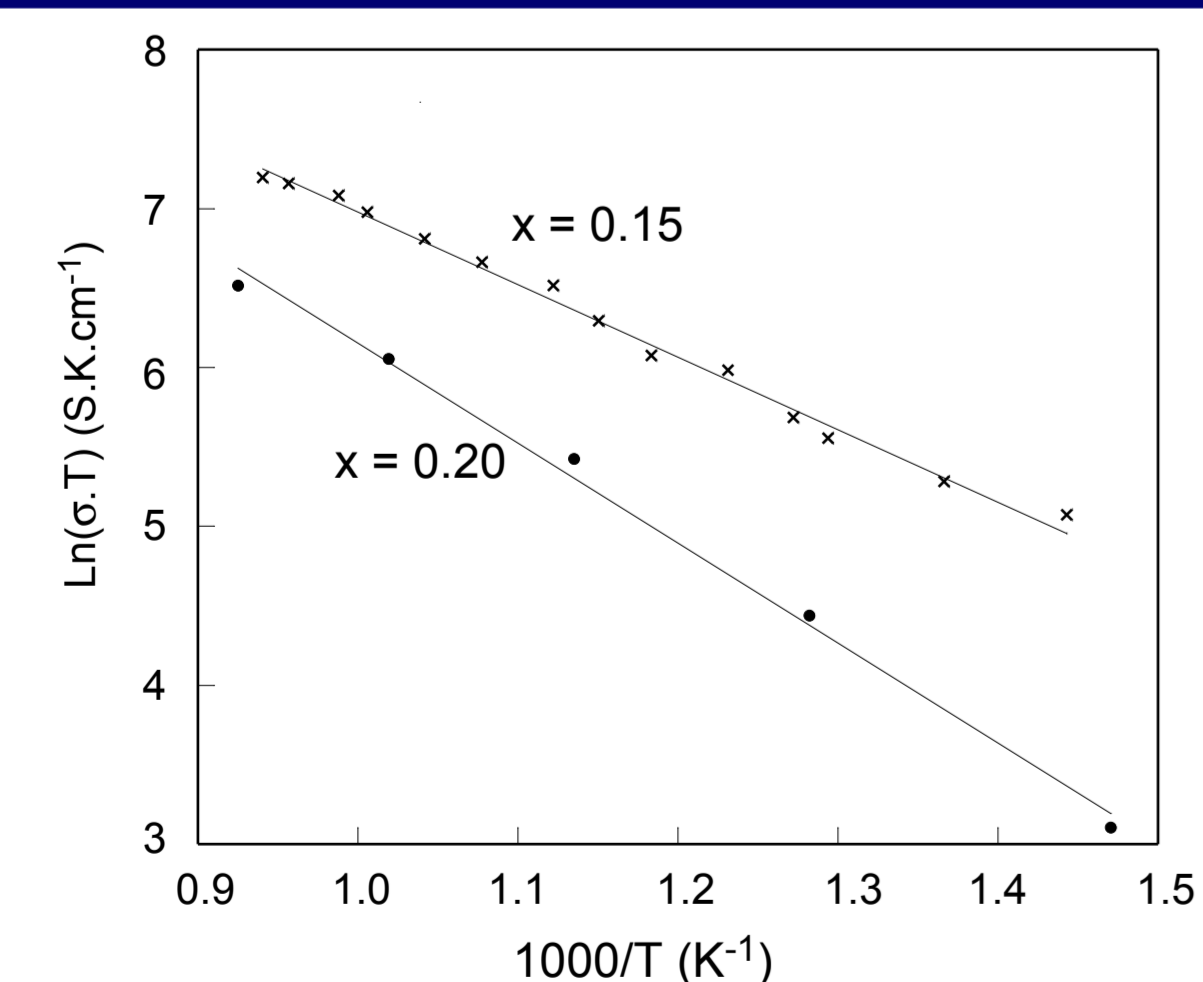
Imágenes MEB para las muestras en polvo.

Las muestras presentan una microestructura homogénea, existiendo algo de aglomeración de las partículas.

Conductividad eléctrica (σ)

Valores de conductividad obtenidos a 600, 700 y 800°C y de energías de activación para las muestras medidas en atmósfera de H_2 .

Dopaje	$\sigma_{800^\circ\text{C}}$ (S/cm)	$\sigma_{700^\circ\text{C}}$ (S/cm)	$\sigma_{600^\circ\text{C}}$ (S/cm)	$E_a(400-800^\circ\text{C})$ (eV)
x = 0.15	1.25	0.82	0.62	0.39
x = 0.20	0.62	0.43	0.26	0.54



Comportamiento de la conductividad eléctrica de los ánodos con $x = 0.15$ y 0.25 sinterizados a 1350°C durante 10 h y reducidos en atmósfera de H_2 .

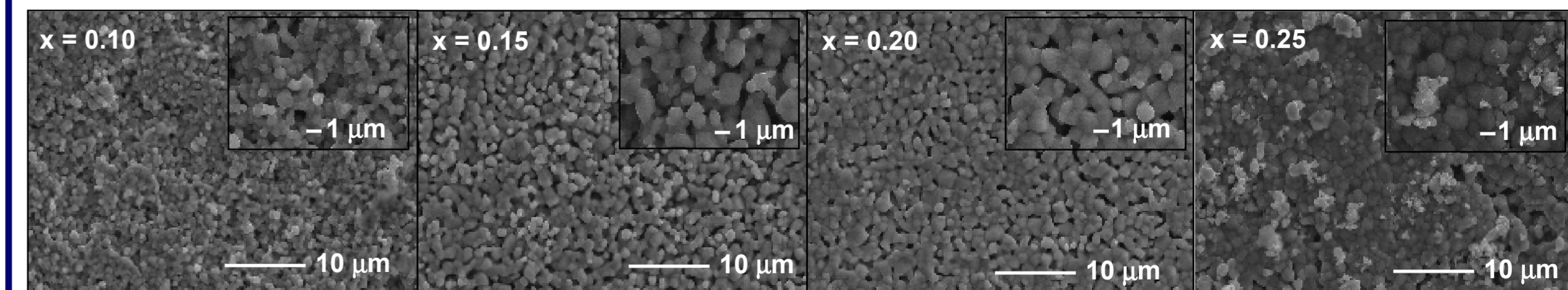
Aumento de dopaje.

Atmósfera de H_2 .

La conductividad disminuye con el dopaje, obteniéndose valores del orden de los observados en otros trabajos para compuestos similares [6,8].

Microscopia electronica de barrido (MEB)

Imágenes MEB para las muestras en bulk sinterizadas a 1350°C durante 10 h.



Tamaño medio de grano = 0.61 μm ($x = 0.10$), 0.97 μm ($x = 0.15$), 1.0 μm ($x = 0.20$) y 1.1 μm ($x = 0.25$).

Aumento de dopaje.

[Sr] constante.
[Ca] aumenta.

Incremento en el tamaño de grano.

Referencias

- [1] Shao Z., Zhou W., Zhu Z., Prog. Mater. Sci., 2012, 57, 804.
- [2] Zhu C., Nobuta A., Nakatsugawa I., Akiyama T., Int. J. Hydrogen Energ., 2013, 38, 13238.
- [3] Irvine J.T.S.: "Perovskite Oxide Anodes for SOFCs". en T. Ishihara (ed.), "Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells", Springer, 2009. Pp. 167-182. (Chap. 8).
- [4] Rodríguez-Carvajal, J., FULLPROF Rietveld Pattern Matching Analysis of Powder Patterns, Grenoble, 2011.
- [5] Larson, A.C., Von Dreele, R.B., GSAS: General Structure Analysis System, LAUR, 1994.
- [6] Tao S., Irvine J.T.S., Solid State Ion., 2008, 179, 725.
- [7] Vidal K., Rodríguez-Martínez L.M., Ortega-San-Martín L., Díez-Linaza E., Nó M.L., Rojo T., Laresgoiti A., Arriortua M.I., Solid State Ion., 178, 2007, 1310.
- [8] Rath M.K., Lee K.T., Ceram. Int., 41, 2015, 10878.

Agradecimientos

Esta investigación ha sido financiada por el Dpto. Educación, Política Lingüística y Cultura del Gobierno Vasco (IT-630-13) y por el Ministerio de Economía y Competitividad (MAT2013-42092-R). Los autores agradecen a los SGIker por el apoyo técnico (UPV/EHU) y a la ayuda recibida del Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER).

CONCLUSIONES

- Se ha realizado un estudio sistemático del efecto producido por la variación del dopaje en una serie de perovskitas de fórmula general $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{Cr}_{0.9}\text{Ni}_{0.1}\text{O}_3$ ($x = 0.10-0.25$).
- Con el incremento de x se produce una disminución de los parámetros cristalográficos y volumen por celda unidad, un aumento del tamaño de grano y una disminución de la conductividad eléctrica en atmósfera reductora.
- Para la serie estudiada, las composiciones con bajos dopajes presentan buenas propiedades para su empleo como ánodos en celdas SOFC.