

INFORME FINAL

FUNDACIÓN DOMINGO MARTÍNEZ

Ayudas a la Investigación 2016

TÍTULO DEL PROYECTO: "Nuevos electrodos para dispositivos SOFC/SOEC para operación a temperaturas intermedias"

INVESTIGADORA RESPONSABLE: Dra. Alodia Orera Utrilla

GRUPO DE INVESTIGACIÓN "Procesado y Caracterización de Cerámicas Estructurales y Funcionales", Instituto de Ciencia de Materiales de Aragón (ICMA), CSIC – Universidad de Zaragoza

Diciembre 2017

Este proyecto anual, desarrollado gracias a la financiación de la Fundación Domingo Martínez, se ha basado en el desarrollo de estrategias de disminución de la temperatura de operación de dispositivos de pilas de combustible de óxido sólido (SOFC: Solid Oxide Fuel Cell). Dichos dispositivos permiten la transformación eficiente de la energía de combustibles gaseosos y líquidos en electricidad de una forma limpia, siendo en teoría el único desecho generado vapor de agua que además puede reutilizarse en ciclos combinados, aumentando la eficiencia global del sistema. El hecho de que las SOFC trabajen a altas temperaturas en comparación con otras tecnologías como es el caso de las pilas de combustible poliméricas, confiere al dispositivo ciertas ventajas entre las que destacan el aumento de su eficiencia y la posibilidad de usar catalizadores baratos, sin tener que recurrir a metales preciosos (principalmente platino). Sin embargo, en los últimos años una gran cantidad de recursos se están dirigiendo a intentar reducir en cierta manera esta temperatura de operación, lo que entre otras cosas relajaría los requerimientos en cuanto a materiales que pueden ser utilizados en su fabricación etc.

En concreto, este proyecto se ha centrado en la optimización del electrodo de oxígeno (cátodo en SOFC), ya que la mencionada reducción de la temperatura de trabajo hace que el material de electrodo más comúnmente usado, un compuesto de circonita estabilizada con itria (YSZ) y manganita de lantano y estroncio (LSM), sufra una fuerte reducción de sus propiedades catalíticas frente a la reducción del oxígeno¹. Se han seguido dos estrategias con el fin de aumentar la eficiencia del electrodo: la implementación en nuestros dispositivos de geometría microtubular de nuevos materiales conductores mixtos, en concreto níquelatos de lantánidos, y por otro lado la optimización desde el punto de vista de la catálisis de cátodos convencionales basados en LSM mediante la infiltración de nanopartículas de óxidos metálicos. En ambos casos se ha llegado a la integración de los cátodos estudiados en dispositivos SOFC microtubulares, que son ensayados en condiciones reales de operación, permitiendo un análisis más real de la respuesta de los materiales.

¹ A. Tarancon et al., *J. Mater. Chem.*, 2010, 20, 3799-3813

1- EJECUCIÓN DE LOS OBJETIVOS PLANTEADOS

Objetivo general

El objetivo principal de nuestra propuesta ha sido el **aumento de la eficiencia a bajas temperaturas (700 °C) de dispositivos SOFC y SOEC** actuando principalmente en la optimización del electrodo de oxígeno, **objetivo que como se verá a continuación ha sido conseguido.**

Los dos objetivos específicos recogidos en la memoria se corresponden con las dos estrategias de optimización detalladas en la introducción del presente informe. A continuación se resumen los resultados más relevantes obtenidos en ambas.

Objetivo específico 1: Reducción de la temperatura de operación mediante el uso de cátodos basados en catalizadores conductores de oxígeno intersticial.

De cara a la consecución de este objetivo se han llevado a cabo las siguientes tareas: (1) Fabricación de semiceldas microtubulares soportadas en ánodo y deposición de capas porosas de YSZ para su posterior infiltración; (2) Infiltración y reacción insitu de sales precursoras de $\text{Ln}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ en el esqueleto de YSZ; (3) Caracterización estructural y microestructural de la pila completa; y (4) Caracterización electroquímica de las celdas.

Cabe destacar que en esta línea de investigación se ha contado con la **colaboración de dos grupos de investigación** adicionales, el del Prof Alejandro Várez, de la Universidad Carlos III de Madrid, con el que se ha desarrollado el proceso de extrusión de soportes anódicos compuestos de YSZ y óxido de níquel (usados a lo largo de todo este proyecto) y el del Prof T.H. Etsell de la Universidad de Alberta (Canadá), encargado de la fabricación de las capas porosas de YSZ y su posterior infiltración con catalizadores. En nuestro laboratorio hemos llevado a cabo la deposición por *dip-coating* y cosinterización de las capas densas de electrolito (YSZ) de 15-20 micras (figura 1) así como la caracterización estructural y electroquímica de las celdas resultantes.

El proceso de síntesis in-situ del niquelato a partir de la infiltración de sus sales precursoras ha dado resultados muy prometedores, habiéndose conseguido formar el compuesto sin necesidad de recurrir a temperaturas altas que den como resultado su reacción indeseable con el material de electrolito. Así pues la técnica de infiltración de sales precursoras en matriz porosa permite mediante la formación in-situ el uso de este tipo de cátodos con una considerable actividad a temperaturas intermedias. En algunos casos dicha síntesis ha dado lugar a la formación de pequeñas cantidades de fases secundarias como Nd_2O_3 en el caso de la síntesis del Nd_2NiO_4 , algo que se está

intentando solventar en la actualidad de cara a evitar la formación de fases bloqueantes a la conducción. Los resultados electroquímicos de las pilas así fabricadas son muy prometedores, habiendo dado lugar a su **publicación en *Scientific Reports*** (ver apartado de difusión del proyecto).



Fig.1. Ejemplos de las pilas microtubulares fabricadas, tras la deposición y sinterizado de la capa de electrolito

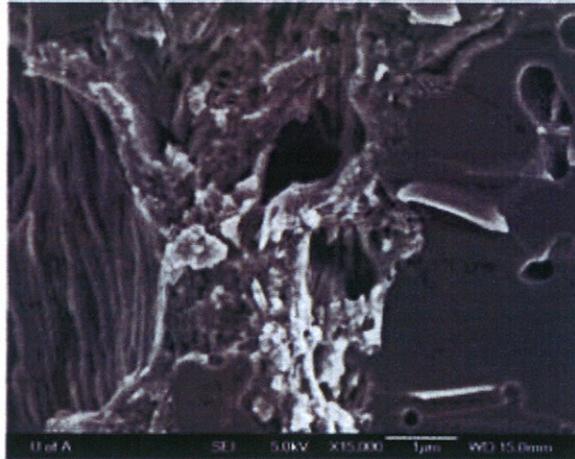


Fig.2. Micrografía SEM de la interfase electrolito-cátodo, formado este ultimo por YSZ porosa infiltrada con niquelato de Nd

Un resultado importante de estos experimentos ha sido también el estudio de la importante influencia de la porosidad de los soportes anódicos en la respuesta electroquímica, por lo que se ha llevado a cabo un estudio sistemático de dicha correlación en colaboración con la Universidad de Alberta. Para ello se han fabricado pilas con soportes anódicos en los que se ha modificado su microestructura mediante la adición de distintos formadores de poro (figura 3). En dicho estudio se ha observado como si bien en modo SOFC no hay grandes diferencias, la optimización de la porosidad es determinante en la respuesta en modo electrólisis (SOEC), debido a la gestión del vapor de agua en dicho electrodo (figura 4). Estos **resultados se recogen en un artículo enviado a *Electrochimica Acta***, actualmente en proceso de revisión.

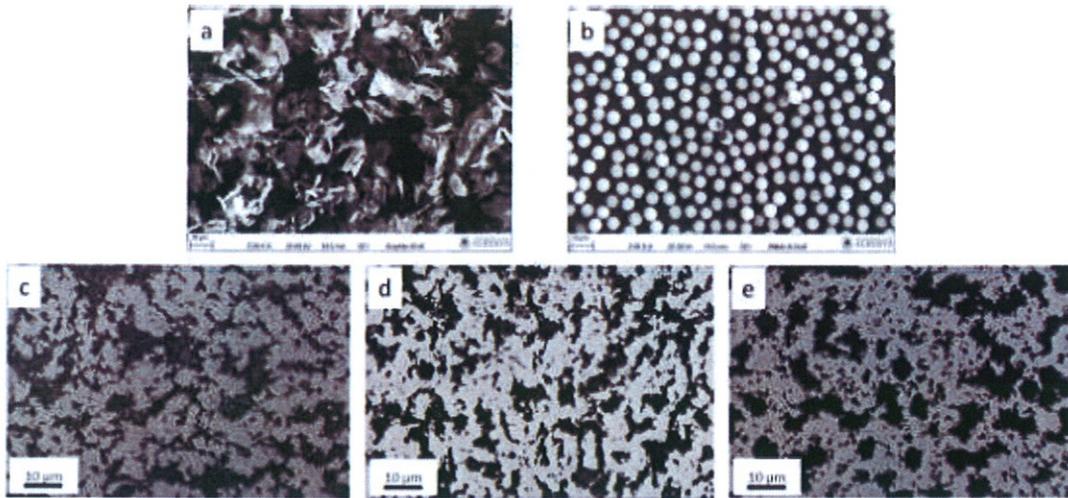


Fig.3. Micrografías SEM donde se muestran las distintas morfologías de los formadores de poro (c-e): a) Grafito, b) PMMA y las microestructuras de los ánodos de YSZ-Ni fabricados usando como formador de poro c) grafito, d) una mezcla de ambos, e) PMMA.

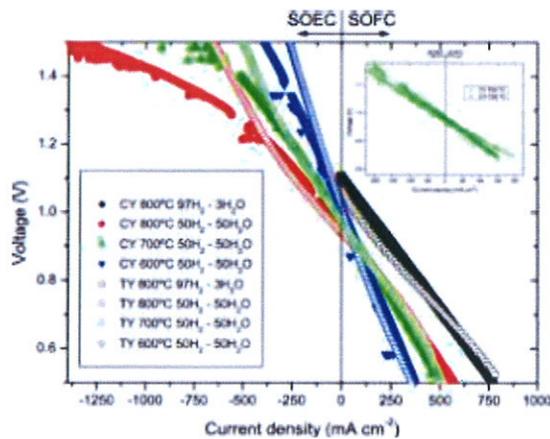


Fig. 4. Curvas I-V en modo SOFC y SOEC de dos pilas con distinta porosidad en el ánodo.

Objetivo específico 2: Mejora en los procesos catalíticos de electrodo mediante la optimización de materiales convencionales (LSM) con nanopartículas de óxidos metálicos.

Este objetivo engloba las siguientes tareas: Fabricación de celdas con cátodos convencionales de LSM; Infiltración de sales metálicas y descomposición a óxidos; Caracterización composicional y microestructural de las celdas; y su Caracterización electroquímica

En un primer paso, de cara a la elección de la cantidad de carga y naturaleza de las nanopartículas a infiltrar, se fabricaron celdas simétricas (dos cátodos idénticos depositados mediante dip coating sobre soportes de YSZ comerciales, figura 5) de

geometría plana en las que se han infiltrado distintas cantidades de sales precursoras de CeO_2 y Pr_6O_{11} . Los resultados electroquímicos obtenidos en dichas celdas, mostraron importantes reducciones en las resistencias de polarización de electrodo (fig 6). Dicha mejora aumenta con la cantidad de nanopartículas hasta cierto punto en el que el comportamiento empeora por problemas de difusión de gases.

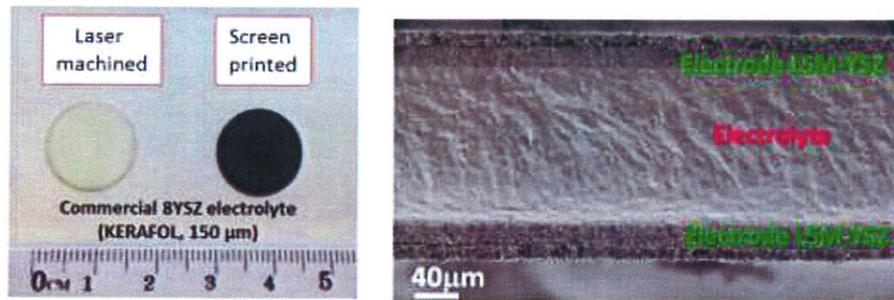


Fig. 5. Celdas planas simétricas para pruebas preliminares de cara a la elección de los óxidos metálicos a infiltrar y carga de dichos compuestos en el cátodo. Izquierda: aspecto y tamaño del electrolito comercial que actúa como soporte y la celda con cátodo depositado mediante serigrafía (*screen printing*). Derecha: micrografía SEM del corte transversal de una de las celdas donde se observa la integración óptima de las distintas capas.

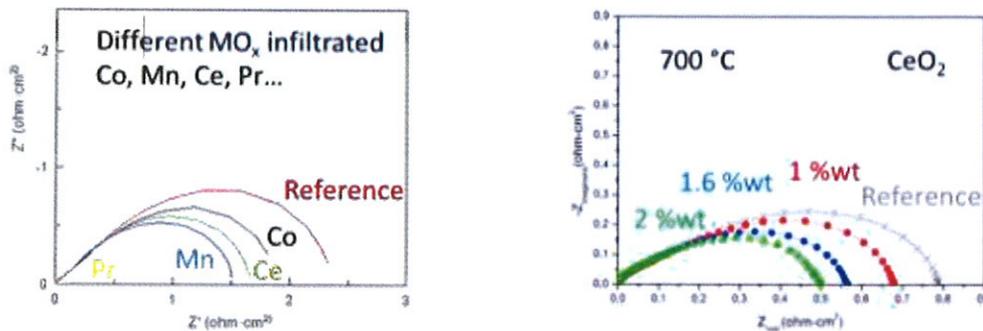


Fig. 6. Resultados electroquímicos de las celdas simétricas infiltradas con distintos cationes (izquierda) y diferentes cantidades, en este caso de óxido de cerio (derecha)

En un segundo paso, las pilas microtubulares soportadas en ánodos fabricados mediante extrusión (ver objetivo 1) han sido preparadas mediante *dip-coating* de las sucesivas capas de electrolito de YSZ denso y cátodo compuesto de YSZ y LSM poroso (mediante adición de formador de poro) en proporción gradual. Dichas celdas han sido infiltradas con sales metálicas, en un primer lugar de Ce y Pr y posteriormente de Mn. Se han preparado muestras con distintas cargas finales de óxido, del 1 al 5% en peso de óxido metálico respecto al cátodo. Como los mejores resultados electroquímicos se obtuvieron con la adición de Pr, el grueso de los

resultados obtenidos en este proyecto se basa en pilas con dicho metal. Sin embargo, en un segundo paso, se pasó a estudiar la infiltración con óxidos de Mn de cara a mejorar la estabilidad de las celdas en operación.

El estudio microestructural mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) ha confrmado por una parte la adecuada porosidad (electrodos) y estanqueidad al paso de gases (electrolito) así como a la adhesión e integración de las distintas capas, que en todos casos ha resultado ser excelente. En la figura 7 se muestra la morfología de los cátodos infiltrados con distintas cantidades de Pr_6O_{11} . Como se puede ver, la porosidad en el segundo caso se ve ampliamente reducida debido a un exceso de carga de nanopartículas, lo cual está de acuerdo con el peor comportamiento eléctrico observado (no mostrado en este informe), ya que se impide el correcto flujo de gases en el electrodo. Otro aspecto reseñable es que como se puede observar en la figura 8, la infiltración de nanopartículas alcanza la zona de unión electrodo-electrolito (llamada cátodo activo), en la que se llevan a cabo la mayor parte de las reacciones químicas.

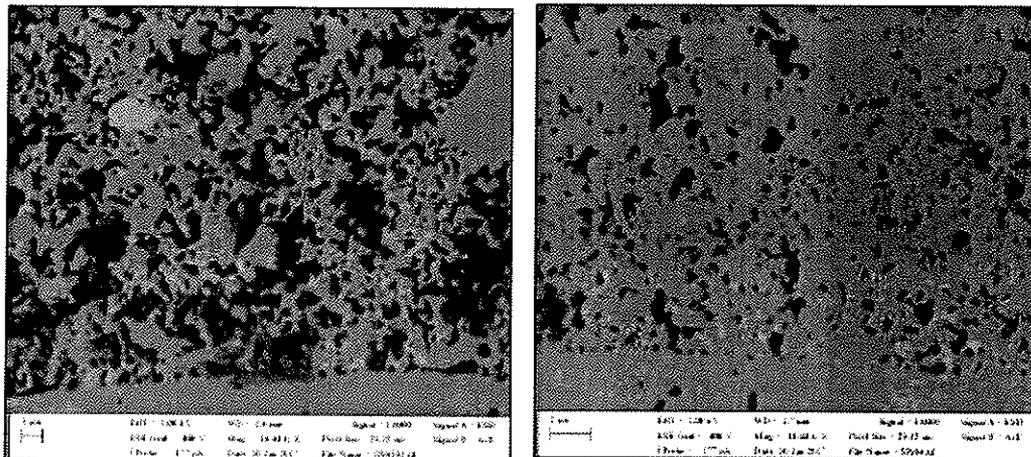


Fig.7. Micrografías SEM mostrando la morfología del cátodo en su unión con el electrolito en pilas infiltradas con crecientes proporciones (de izq a dcha) de Pr_6O_{11}

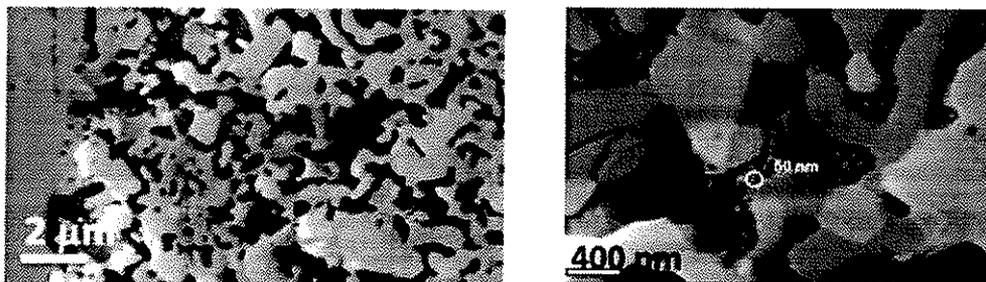


Fig 8. Micrografías SEM mostrando en detalle la zona de unión del cátodo con el electrolito en una pila infiltrada con 1% de Pr_6O_{11} y detalle de las nanopartículas de Pr_6O_{11}

Respecto a la caracterización eléctrica de las pilas fabricadas en función de la temperatura y en modo SOFC, se ha observado como la infiltración con Pr produce una mejora muy importante en las propiedades electroquímicas respecto a una pila de referencia. Como se observa en la figura 9, la respuesta de la pila infiltrada a 700°C es equivalente a la de la de referencia a 800°C, siendo esta **bajada de temperatura de operación en 100°C** uno de los resultados más relevantes del proyecto ya que cumple el objetivo propuesto.

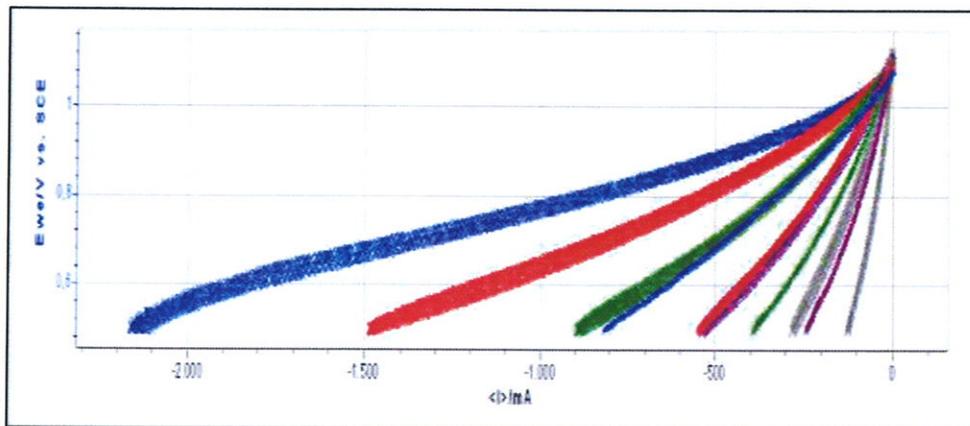


Fig.9. Curvas I-V de una pila con cátodo infiltrado con 1% en peso de óxido de Praseodimio (trazos gruesos) comparada con una pila de referencia sin infiltrar (trazo fino). En azul, medida a 800°C, rojo 750°C, verde 700°C, morado 650°C, gris 600°C.

Tras las mejoras electroquímicas observadas, se ha pasado a estudiar diferentes aspectos como son la repetitividad del proceso de fabricación, estabilidad de las celdas etc. En la figura 10 se puede observar cómo se logra una alta reproducibilidad de los resultados, ya que las pequeñas diferencias observadas a baja temperatura pueden ser debidas a ligeras variaciones dimensionales, de temperatura o de carga de Pr.

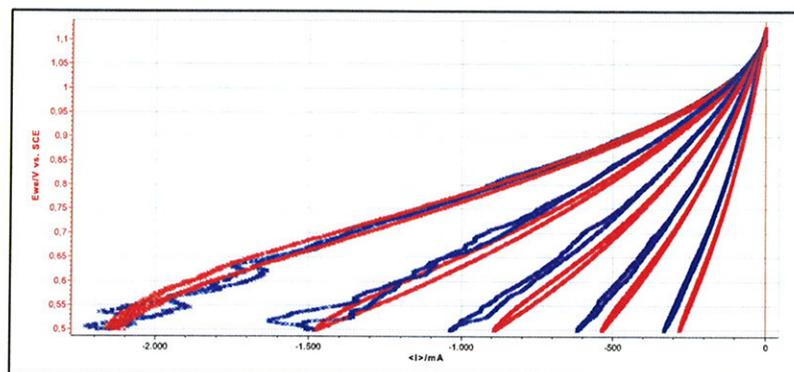


Fig.10. Curvas I-V de dos pilas con cátodo infiltrado con 1% en peso de óxido de Praseodimio (en azul y rojo). De izquierdas a derecha: 800°C, 750°C, 700°C, 650°C y 600°C

En la figura 11 se muestran espectros de impedancia compleja de la muestra de 1% Pr_6O_{11} en tres puntos de la curva I-V anterior (circuito abierto, 200 mA y 400 mA), mostrando como su resistencia disminuye con el paso de carga. Comparando las curvas en azul de principio y fin del experimento también queda de manifiesto que no existe degradación relevante de la pila en el tiempo y temperatura empleados en el experimento. Sin embargo, estudios de estabilidad a alta temperatura (700°C) y mayores tiempos (24h) han mostrado un deterioro en las propiedades electroquímicas que necesita ser evaluado (figura 12). Un estudio morfológico preliminar de los cátodos mediante SEM muestra cierto engrosamiento de las nanopartículas tras tratamientos prolongados a alta temperatura (figura 13), por lo que es de esperar un efecto negativo en las propiedades electroquímicas del material.

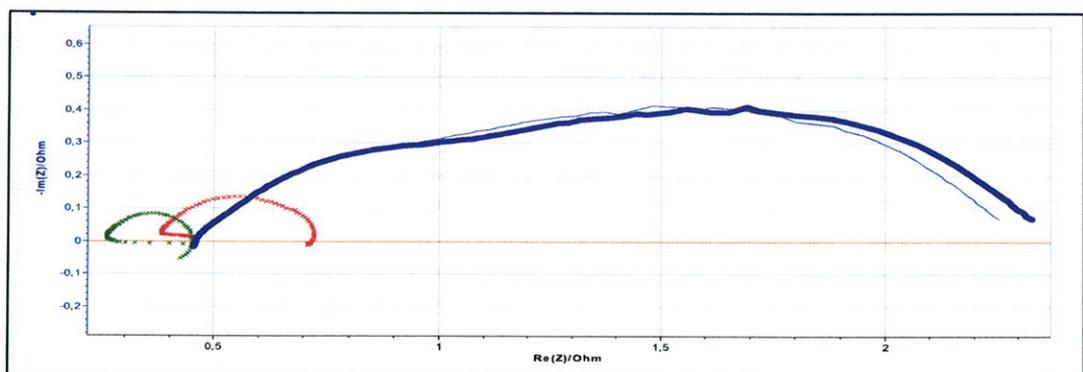


Fig.11. Curvas de espectroscopia de impedancias de la pila con 1% Pr a 650°C . En azul medida a circuito abierto (antes y después del barrido en intensidades), rojo a 200 mA y verde a 400 mA.

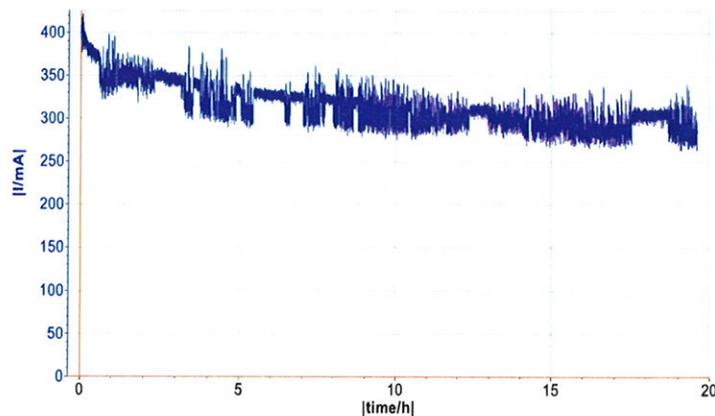


Fig.12. Cronoamperimetría de una celda infiltrada con 2.7% de Pr_6O_{11} realizada a 700°C y 0.7V.

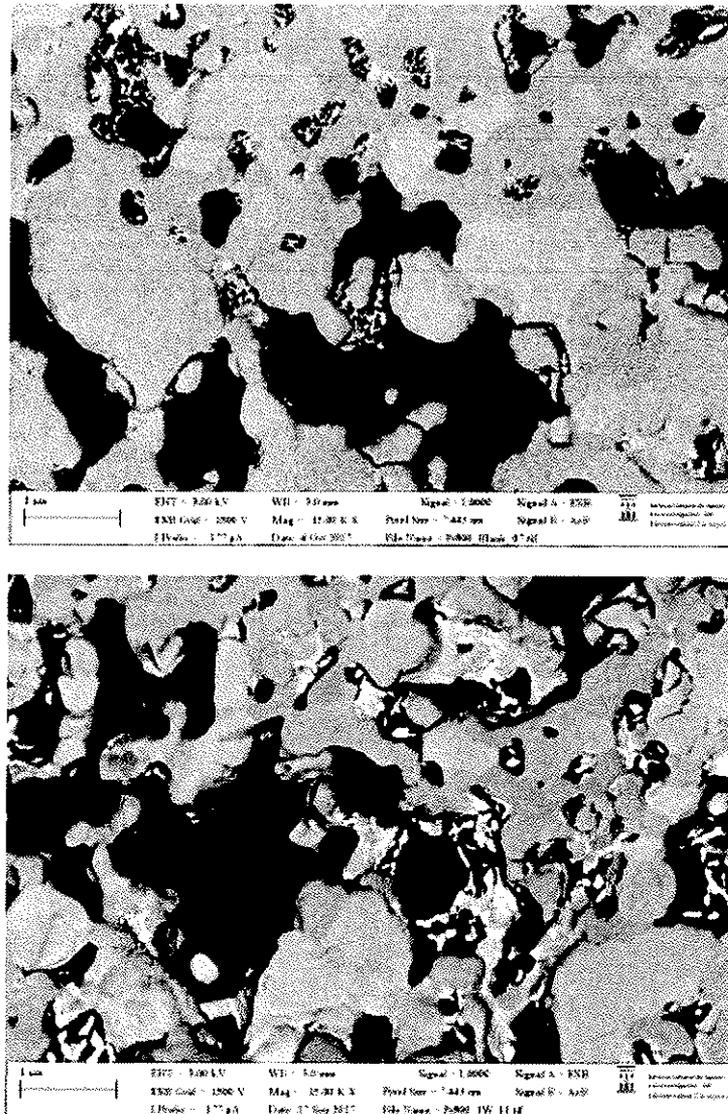


Fig. 13. Micrografías SEM mostrando el engrosamiento de las nanopartículas infiltradas (arriba) tras 1 semana a 800°C (abajo)

Los resultados obtenidos sobre la optimización de cátodos mediante infiltración con óxidos de Pr fueron expuestos en una **contribución oral de A. Orera en el congreso ECERS 2017** (ver apartado de difusión de resultados).

En las últimas semanas del proyecto se comenzó el estudio de celdas infiltradas con óxidos de Mn, trabajo que se está continuando en la actualidad pero que nos gustaría reflejar, aunque sean solo resultados preliminares, en este informe como continuación del trabajo realizado durante este año.

A modo de resumen de los **resultados preliminares, la infiltración con óxidos de manganeso**, además de producir mejoras destacables en la respuesta electroquímica (figura 14), aparentemente aumenta la estabilidad de las celdas en el tiempo y alta temperatura respecto a la infiltración con Pr (figura 15).

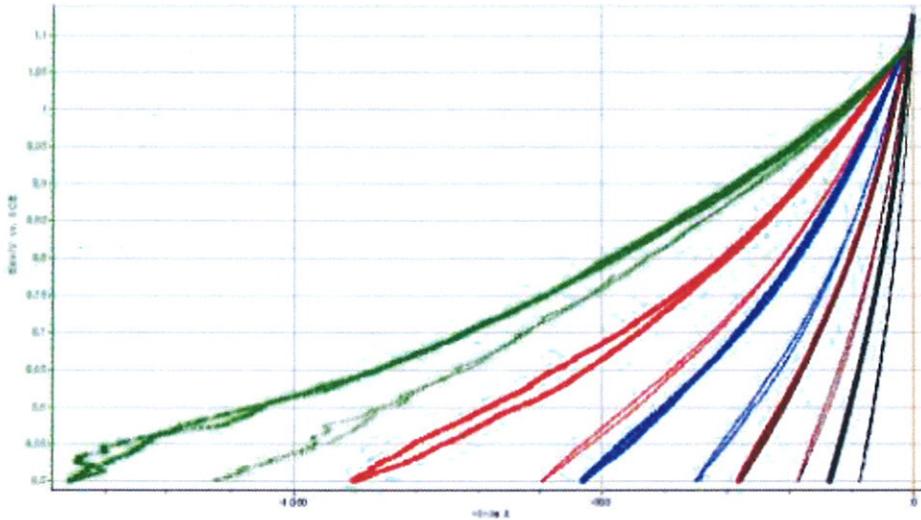


Fig.14. Curvas I-V de una pila con cátodo infiltrado con aproximadamente 4% en peso de óxido de Mn (trazos gruesos) comparada con una pila de referencia sin infiltrar (trazo fino). En verde, medida a 800°C, rojo 750°C, azul 700°C, marrón 650°C, negro 600°C

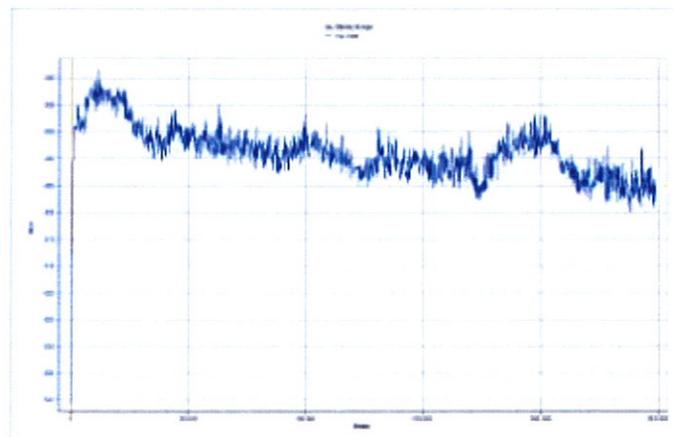


Fig.15. Cronoamperimetría de la celda anterior, infiltrada con 1% de óxido de Mn, a 700°C

Por último, también se han realizado experimentos en modo reversible (modo pila de combustible para generación de electricidad y modo electrolizador para producción de hidrógeno y oxígeno a partir de agua). Para ello, se utilizó un combustible de 50% H₂ y 50% H₂O y se estudiaron las curvas I-V, tal y como se muestra en la figura 16. Los resultados preliminares son muy positivos. Por un lado se demuestra que estos sistemas son **perfectamente reversibles y además se consiguen rendimientos muy elevados**. Por ejemplo, se consiguen densidades de corriente por encima de 1 A cm⁻² a 1.3 V y 800 °C, superando los valores descritos en la literatura para electrolizadores microtubulares.

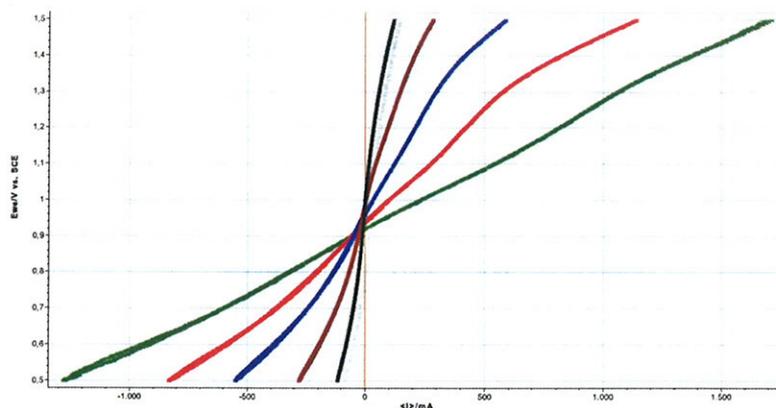


Fig. 16. Curvas I-V de una pila infiltrada con aproximadamente un 4% en peso de óxido de Mn en funcionamiento reversible (izquierda modo SOFC, derecha modo SOEC) a diferentes temperaturas: en verde 800°C, rojo 750°C, azul 700°C, marrón 650°C, negro 600°C

2- ACTIVIDADES DE FORMACIÓN

El trabajo de fin de grado (Ingeniería Industrial) de Jorge Silva Treviño con el título "Fabricación y Caracterización de Pilas de Combustible de Óxidos Sólidos Microtubulares: Optimización de Cátodos" y dirigido por A. Orea se enmarca dentro de la investigación llevada a cabo de cara a la consecución del objetivo 2.

3- DIFUSIÓN DE LOS RESULTADOS DEL PROYECTO

Parte de los objetivos alcanzados en el objetivo 1 han sido publicados en "Amir Reza Hanifi, Miguel A. Laguna-Bercero, Navjot Kaur Sandhu, Thomas H. Etsell, Partha Sarkar, *Scientific Reports*, 6:27359, DOI: 10.1038/srep27359", artículo en el que M.A. Laguna-Bercero es "corresponding autor" y donde se agradece la financiación recibida de la Fundación Domingo Martínez. La revista *Scientific Reports* forma parte del prestigioso grupo editorial Nature y cuenta con un factor de impacto de 5.52.

Asimismo ha sido enviado para su publicación el artículo "The Effect of Pore-former Morphology on the Electrochemical Performance of Solid Oxide Fuel Cells under combined Fuel Cell and Electrolysis Modes" a *Electrochimica Acta* y está actualmente en proceso de revisión.

En Julio de 2017 se presentaron parte de los resultados del objetivo 2 mediante comunicación oral en Budapest en el congreso *ECERS 17: 15th Conference & Exhibition of the European Ceramic Society* con el título "Development of advanced electrodes by metal oxide impregnation for microtubular solid oxide fuel cells".

Los nuevos resultados de infiltración con Mn y funcionamiento en modo electrólisis se han enviado para presentación mediante comunicación oral al congreso *13th EUROPEAN SOFC & SOE FORUM* que tendrá lugar en Lucerna en julio de 2018.