



Instituto de Investigaciones en Materiales, UNAM



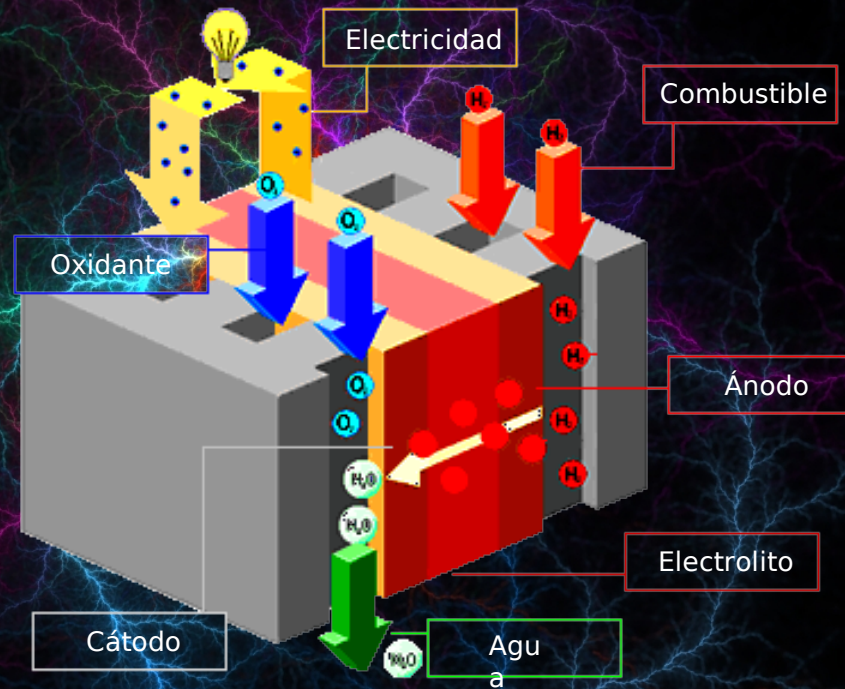
Proyectos

Síntesis y caracterización de electrodos y electrolitos sólidos basados en itria y ceria, para celdas de combustible de óxidos sólidos de temperatura intermedia

Dr. José Álvaro Chávez Carvayar

Energías renovables UNAM-CINVESTAV
Torre de Ingeniería, UNAM
Abril 2, 2009

Celdas de combustible



Las celdas de combustible son reactores electroquímicos donde la energía química se transforma directamente en electricidad debido a la combinación de un combustible y un oxidante sin que medie ningún proceso de combustión.



Tipos de celdas

Tipo de celda de combustible	Electrolito	Portador de carga	Temperatura de operación (°C)	Eficiencia eléctrica del	Aplicación
Alcalinas (AFC)	Solución acuosa de hidróxido de potasio	OH^-	50-200	35-55%	Vehículos espaciales, industria automotriz
Membrana de intercambio protónico	Polímero sólido (Nafión)	H^+	30-100	35-45%	Vehículos y aplicaciones móviles
Ácido fosfórico (PAFC)	Ácido fosfórico	H^+	150-200	40%	Transportación eléctrica
Carbonatos fundidos (MCFC)	Lítio y carbonato de potasio	CO_3^{2-}	600-700	>50%	Fuentes de poder estacionarias
Óxidos sólidos (SOFC)	Óxido sólido (YSZ, SDC)	O^{2-}	700-1000	>50%	Fuentes de poder estacionarias



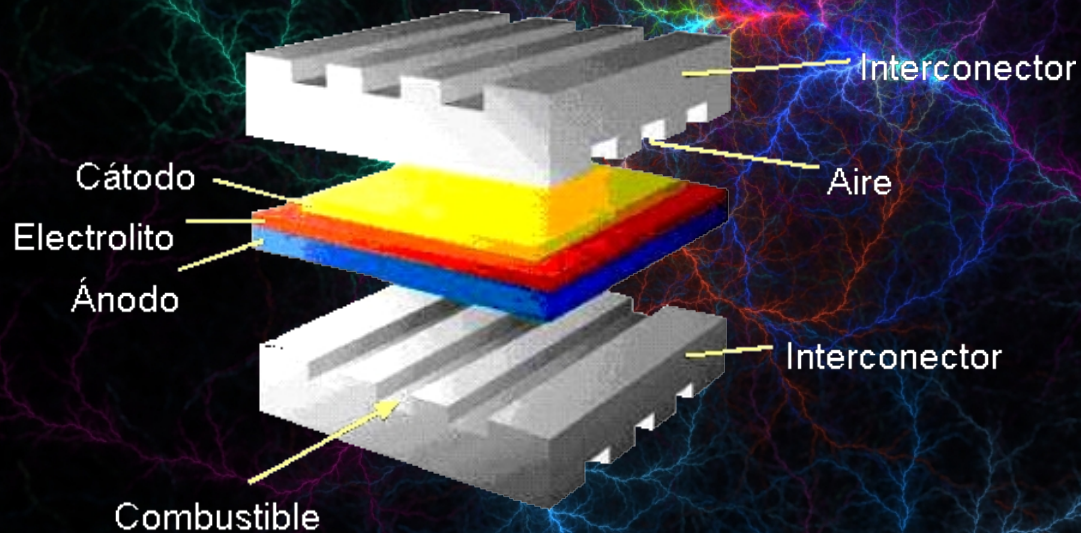
Materiales bajo estudio

Componente de la celda	Materiales	Coefficiente de expansión térmica
Electrolito	$\text{Ce}_{0.8}\text{Sm}_{0.2}\text{O}_{1.9}$	11.4
	CeO_2	11.8
	8 mol% YSZ	10.3
Cátodo	LaMnO_3	11.2
	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$	12.4
	$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-x}$	12.5
Ánodo	Ni-YSZ (Ni 15-30 vol%)	11-12
Interconectores	Fe-Cr-Ni (aleación)	15-20
	$\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{CrO}_3$	11.1
	$\text{La}_{0.9}\text{Cr}_{0.1}\text{Mg}_{0.1}\text{O}_3$	9.5

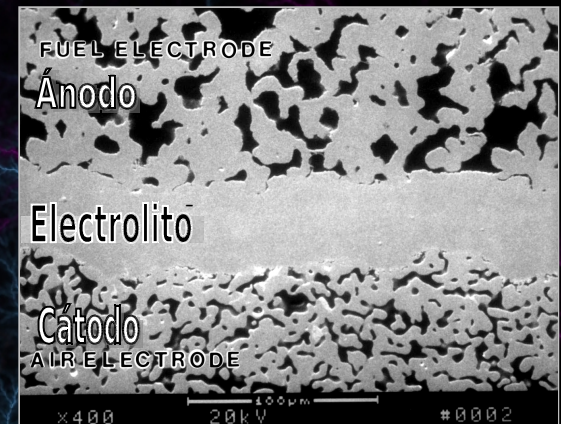
En adición a la conductividad eléctrica, las propiedades térmica y mecánicas del electrolito sólido son factores importantes para el diseño de la estructura de una SOFC. El coeficiente de expansión térmica entre los componentes de una SOFC deben ser similares para prevenir un posible desgaste o agrietamiento durante el ciclo de funcionamiento de la celda.



Celdas de Combustible de Óxidos Sólidos



Celda de combustible SOFC planar



Vista transversal de una celda de combustible de óxidos sólidos.



Objetivo

El objetivo principal de este trabajo de investigación consiste en la síntesis y caracterización de una solución sólida a base de ceria, dopada con samario para su potencial aplicación como electrolito sólido en celdas de combustible de óxidos sólidos (SOFC), para reducir la temperatura de operación de las mismas.



Características de un electrolito sólido

- ➡ Buen conductor iónico.
- ➡ Poca o ninguna conducción electrónica.
- ➡ Denso ($>95\%$).
- ➡ Químicamente estable en ambientes reductores y oxidantes
- ➡ Estable a altas temperaturas.
- ➡ Expansión térmica similar a la de los electrodos.



Características de un electrolito sólido

- ➡ Buen conductor iónico.
- ➡ Poca o ninguna conducción electrónica.
- Denso ($>95\%$).
- Químicamente estable en ambientes reductores y oxidantes
- Estable a altas temperaturas.
- Expansión térmica similar a la de los electrodos.



Electrolitos sólidos para SOFC

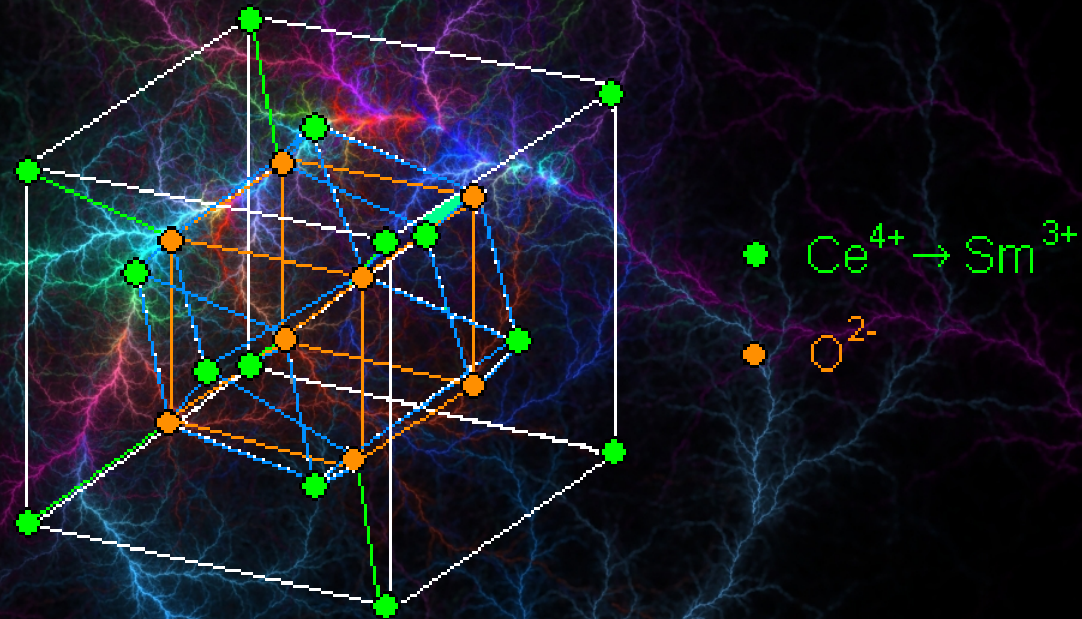
Actualmente, los conductores iónicos utilizados como electrolitos para SOFC se basan en materiales con una estructura tipo fluorita, tal es el caso de la circonia (ZrO_2) estabilizada con itria (Y_2O_3) y los materiales basados en ceria (CeO_2).

Material del electrolito	σ_{i3n} (Scm^{-1})	Temperatura ($^{\circ}\text{C}$)
YSZ	0.02	800
Base ceria	0.052	800

Comparada con la circonia, la ceria muestra una mayor conductividad, particularmente a temperaturas más bajas.



Electrolitos sólidos para SOFC



La estructura de fluorita formada por el CeO_2 puro posee una conductividad iónica muy baja.

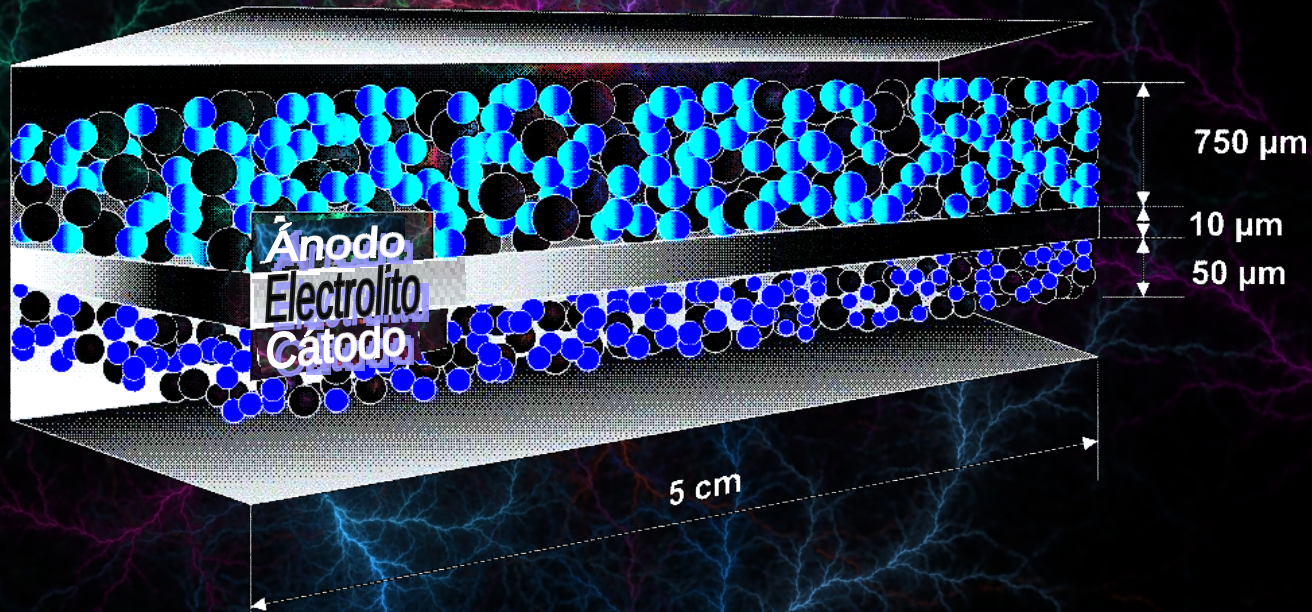


Características de un electrolito sólido

- Buen conductor iónico.
- Poca o ninguna conducción electrónica.
- ➡ Denso ($>95\%$).
- ➡ Químicamente estable en ambientes reductores y oxidantes
- ➡ Estable a altas temperaturas
- ✂ Expansión térmica similar a la de los electrodos



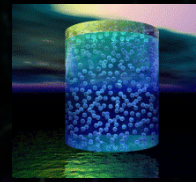
Objetivos específicos



Sintetizar polvos nanométricos de la solución sólida de $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-6}$



Sol-Gel



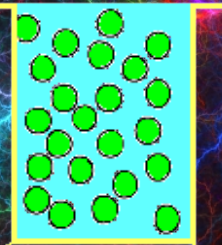
Precursores

- Óxidos hidratados
- Alkoxidos
- Nitratos



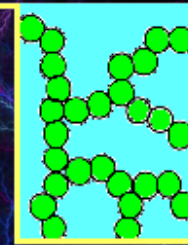
Sol

Dispersión de partículas coloidales en un líquido

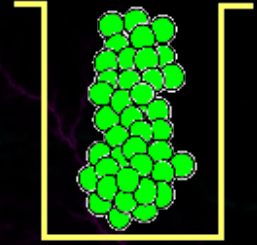


Gel

Cuerpos interconectados por poros de dimensiones submicrométricas



Evaporación del solvente



Tratamiento térmico

Tratamiento térmico

Cerámicos densos

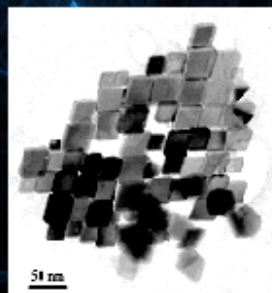
Gelación

evaporación

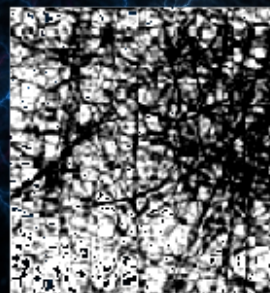
Películas porosas

Tratamiento térmico

Películas densas



Nanopartículas

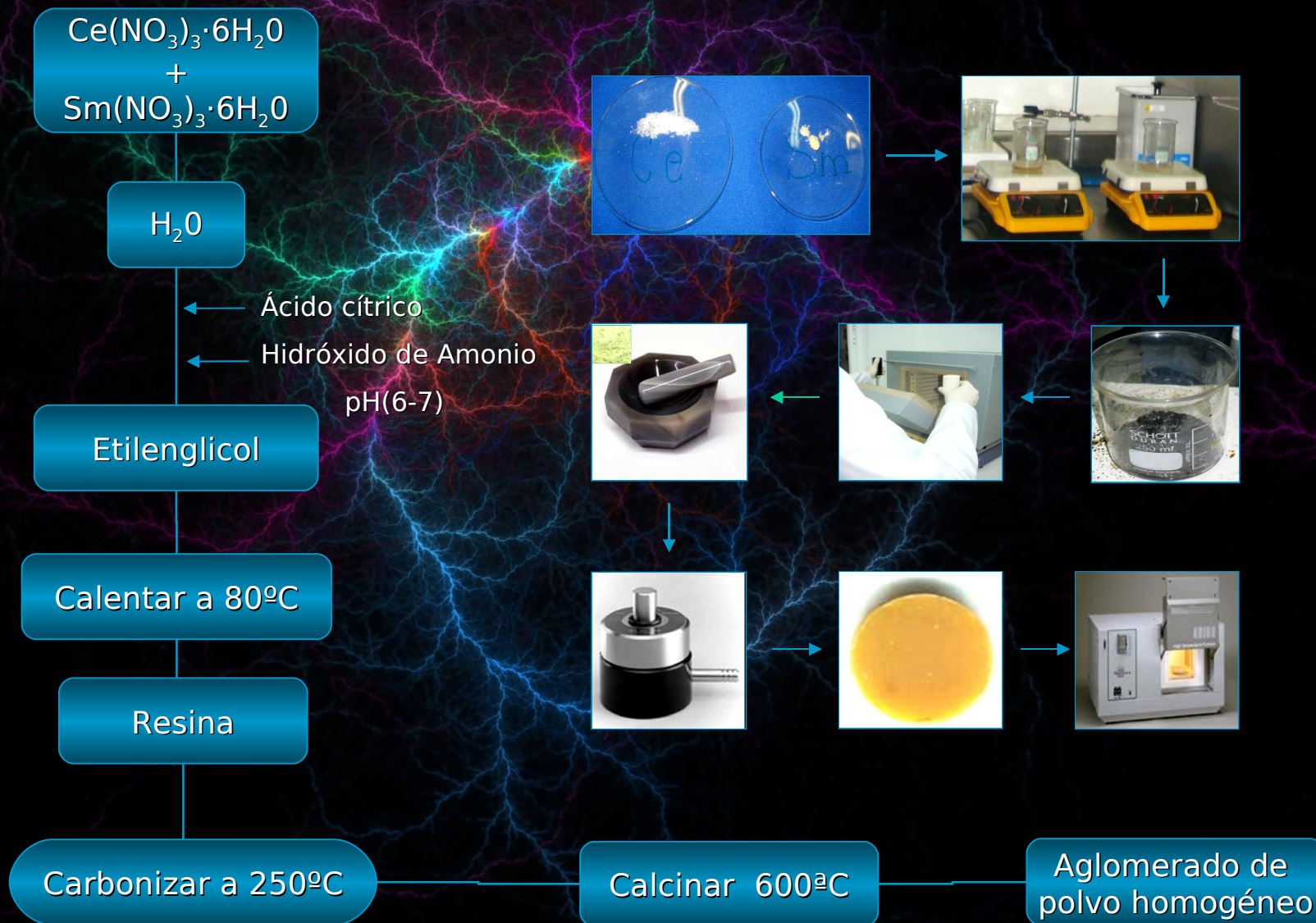


Fibras



Geles

Síntesis del compuesto



Técnicas de Caracterización

Propiedades Estructurales

- Difracción de Rayos-X

Morfología

- Microscopia Electrónica de Barrido (SEM)
- Microscopia de Fuerza Atómica (AFM)
- Microscopia Electrónica de Transmisión (TEM)
- Identificación elemental por discriminación de energía (EDS)

Propiedades de transporte

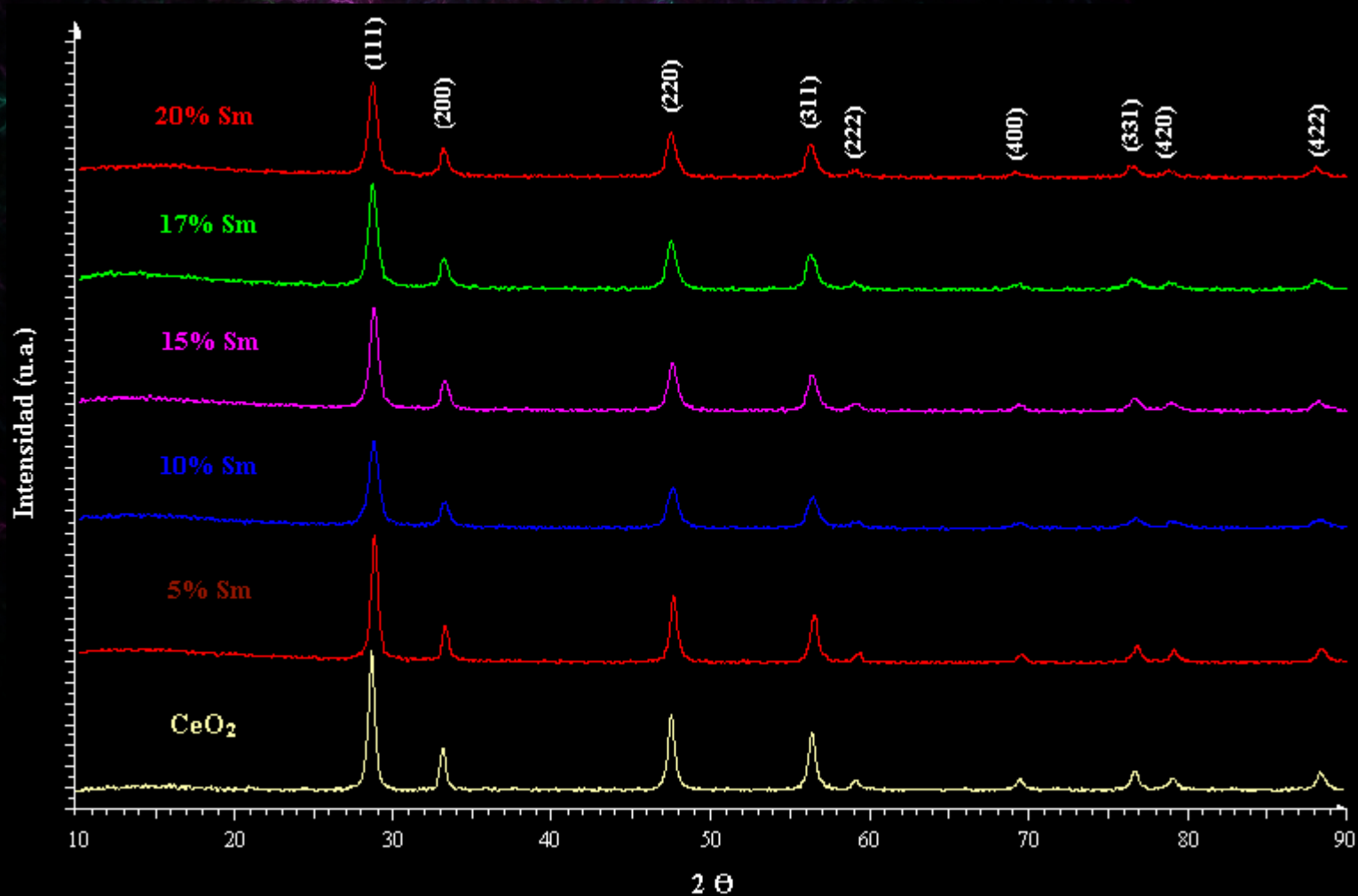
- Espectroscopía de Impedancias



Resultados Preliminares

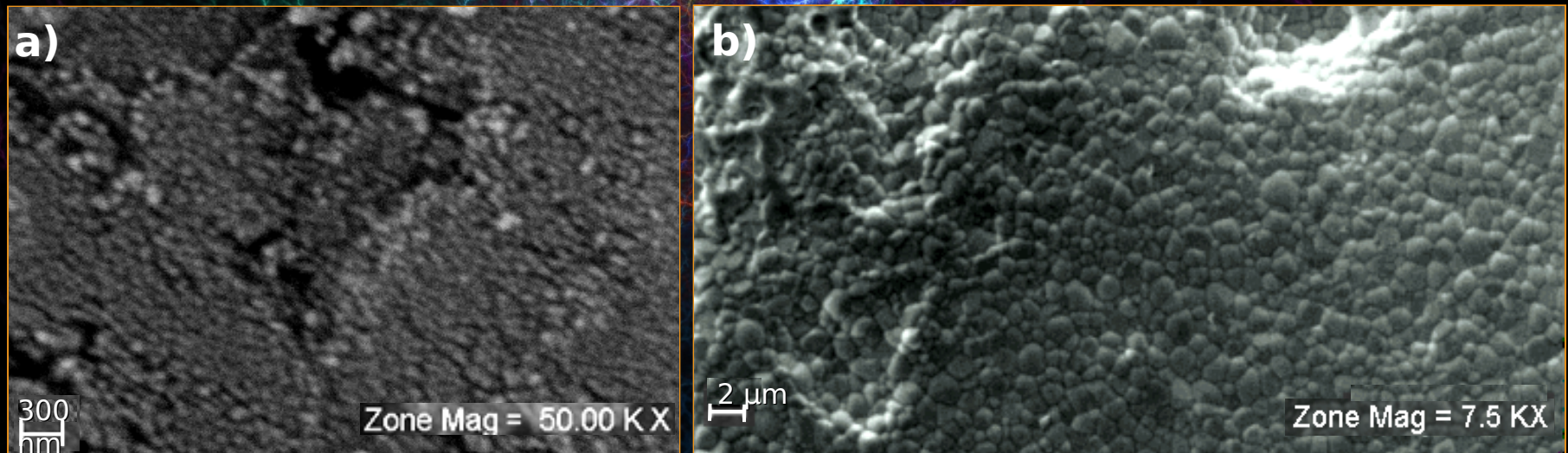


Difracción de Rayos-X



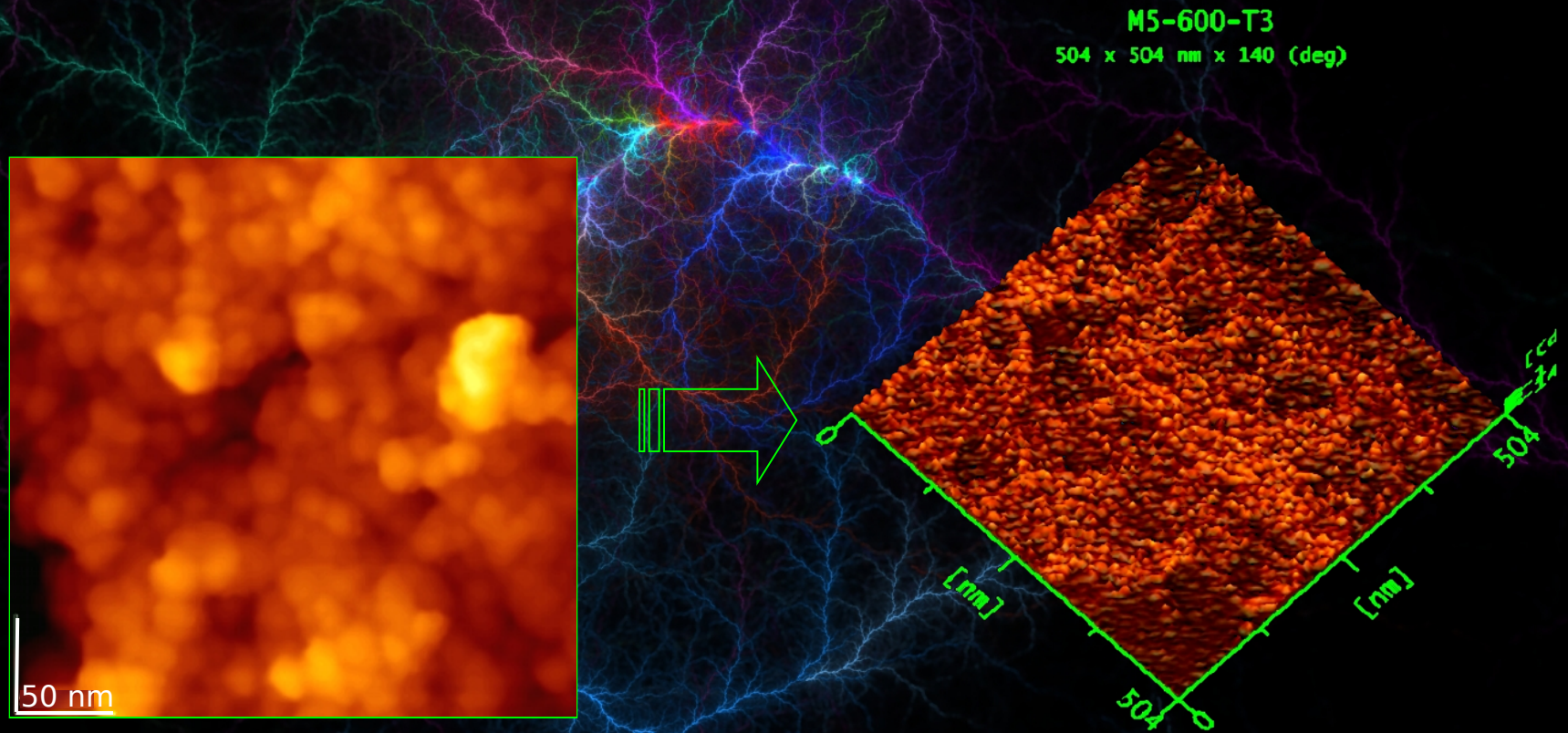
Difractogramas de la solución sólida de $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$, tratadas a 600°C .

Microscopia Electrónica de Barrido



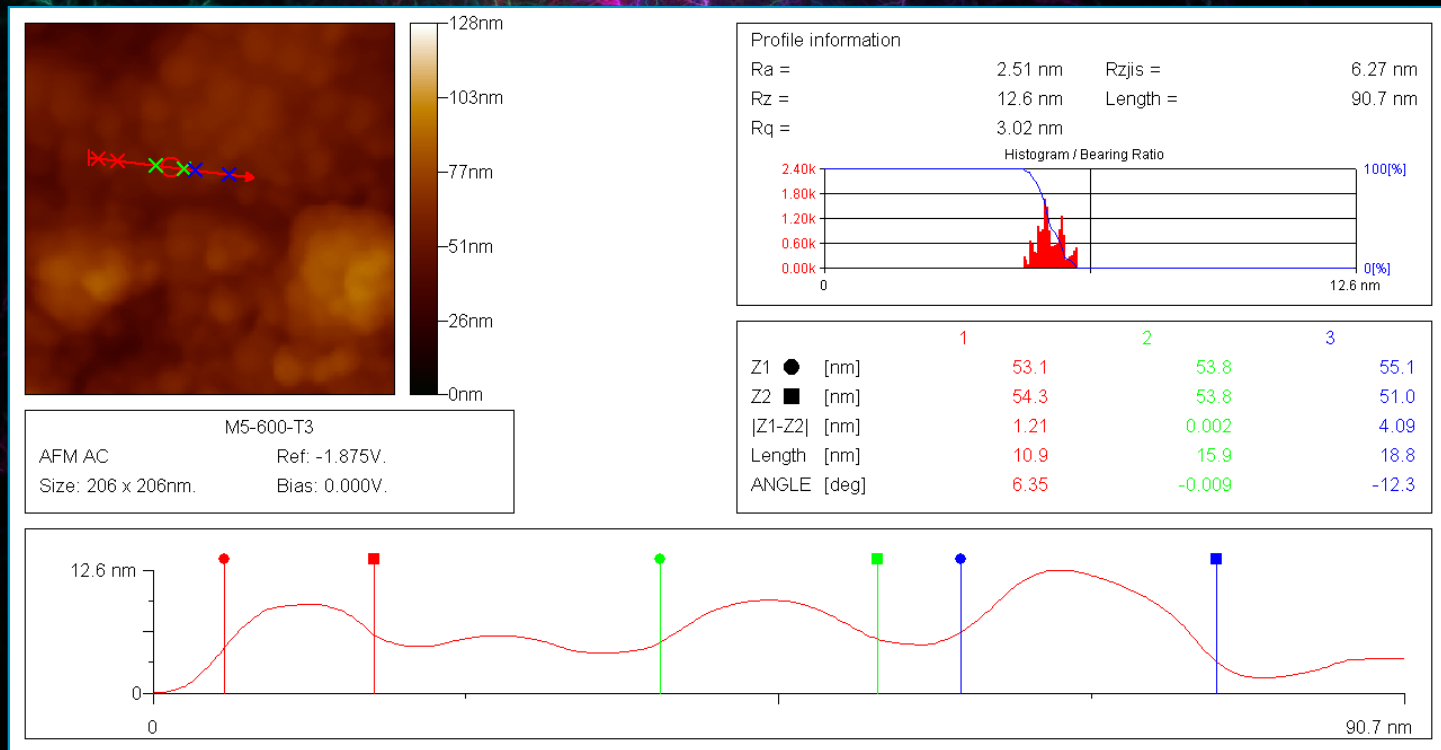
Micrografías de la muestra $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ con distintos tratamientos térmicos:
a) 600°C y b) 1450°C .

Microscopia de Fuerza Atómica



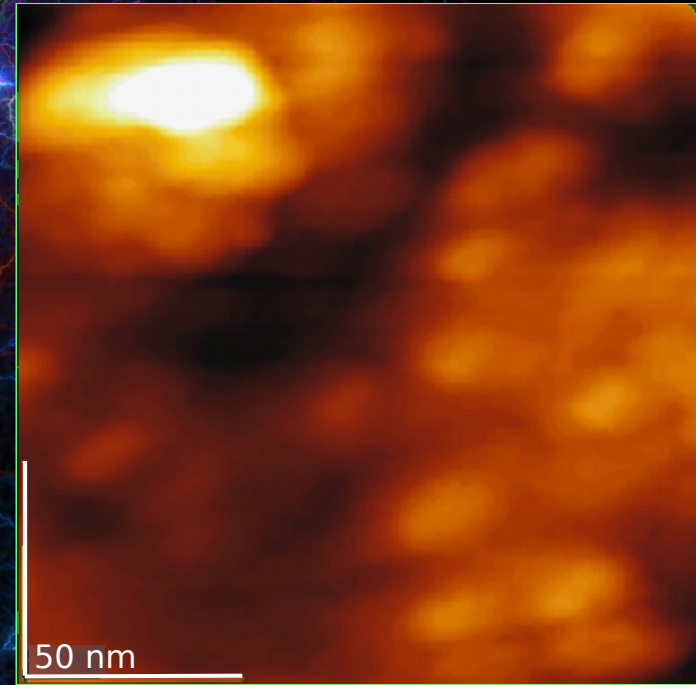
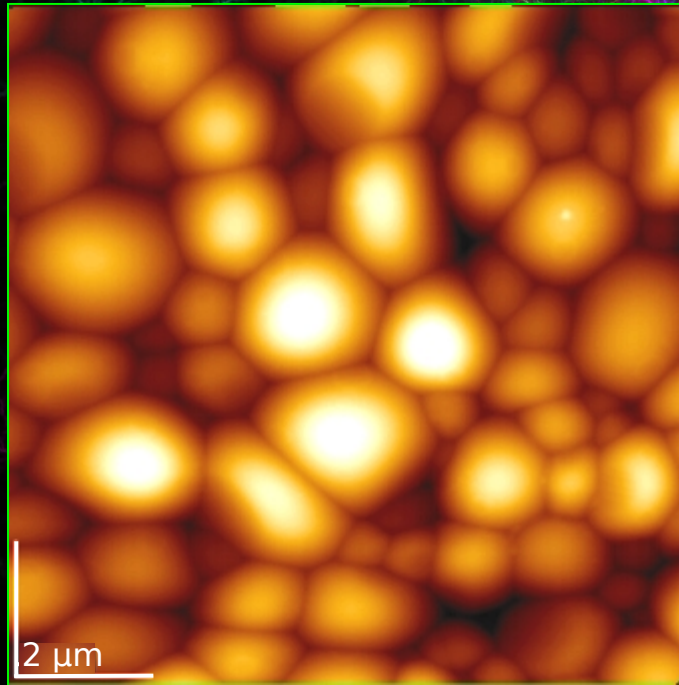
Morfología de nanopartículas de $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ tratadas a 600°C.

Microscopia de Fuerza Atómica



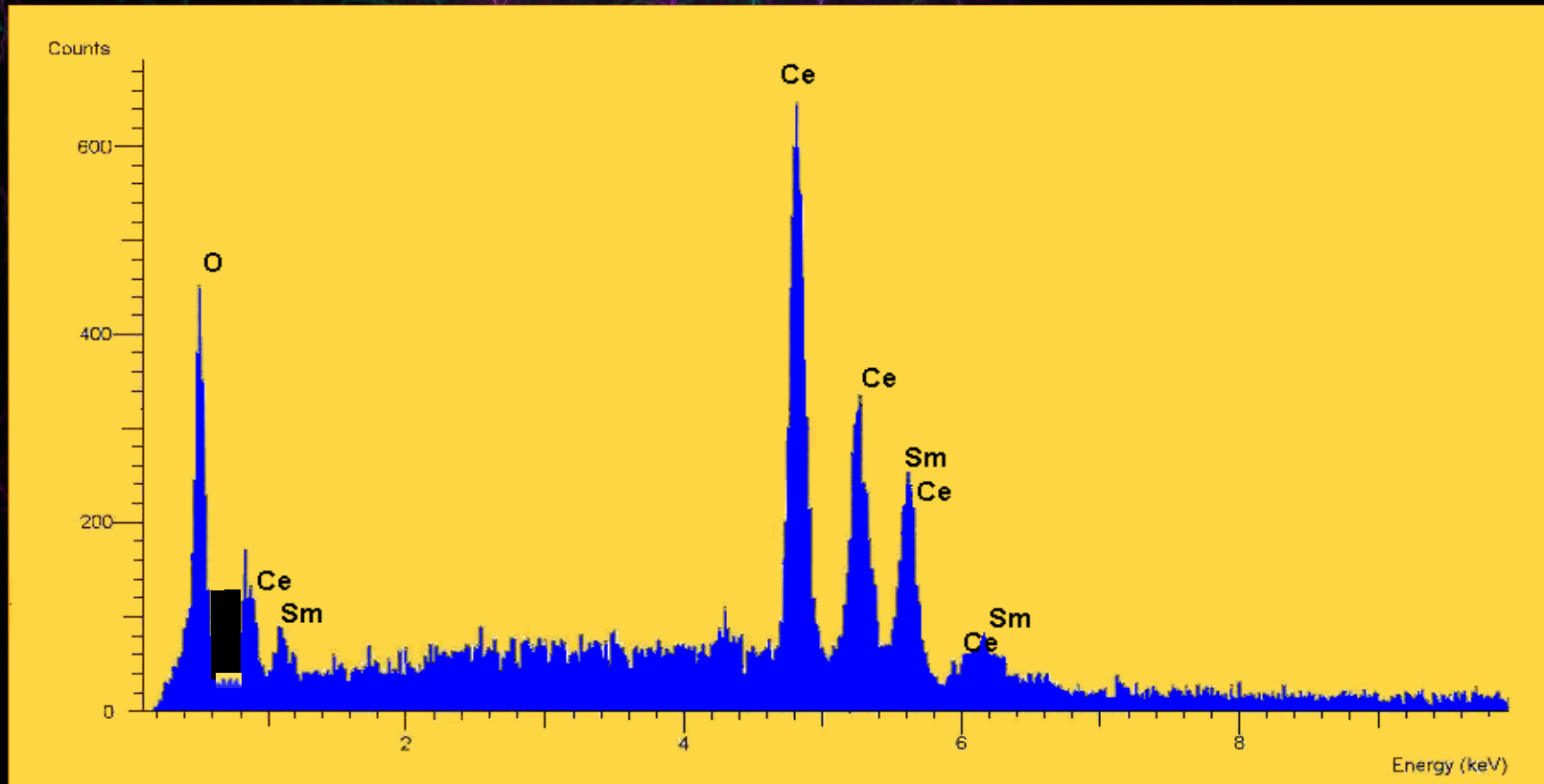
Perfilometría de la solución sólida $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$.

Microscopia de Fuerza Atómica



Morfología de nanopartículas de $\text{Ce}_{0.85}\text{Sm}_{0.15}\text{O}_{2-\delta}$ sinterizadas a 1450°C.

Identificación elemental por discriminación de energía (



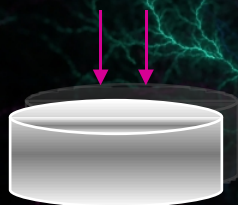
Identificación de los elementos contenidos en una muestra de $\text{Ce}_{1-x}\text{Sm}_x\text{O}_{2-\delta}$.

Espectroscopia de Impedancias

Teoría a.c.

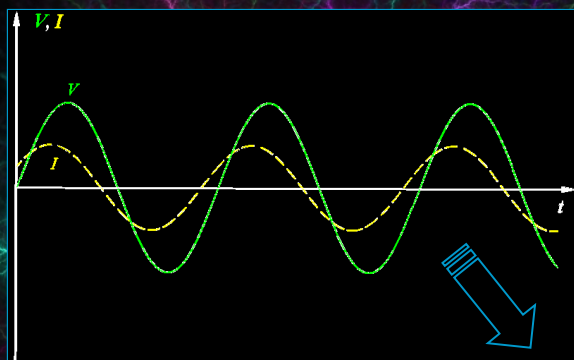
$$V = V_0 \cdot e^{j\omega t}$$

$$I = I_0 \cdot e^{j(\omega t + \phi)}$$



Muestra

$$\omega : 10^{-1} - 10^{-6} \text{ Hz}$$

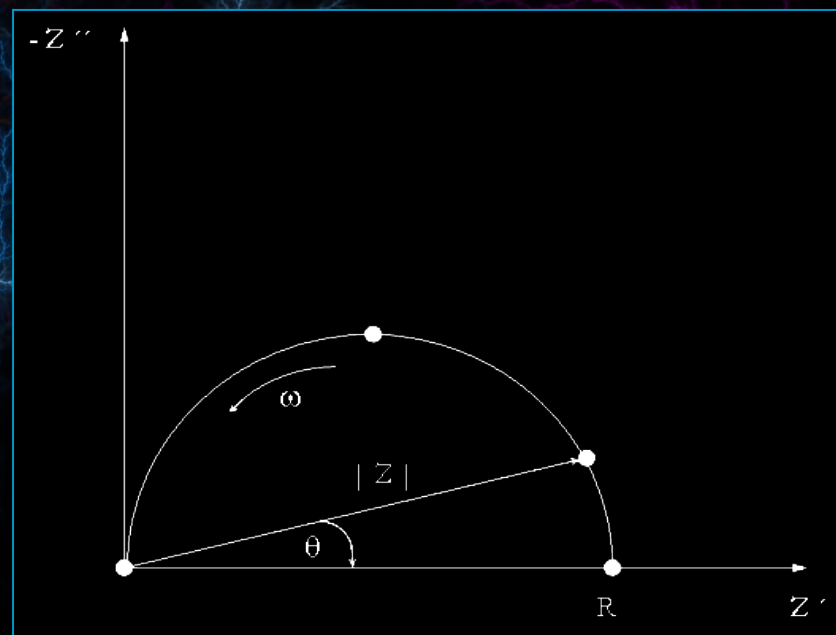


Espectroscopía de Impedancias

Impedancia

$$Z^* = \frac{V}{I} = Z_0 e^{-j\phi}$$

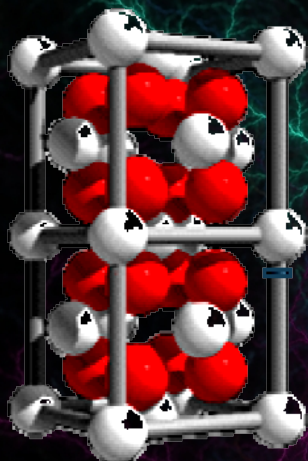
$$Z^* = Z' - Z''$$



Espectroscopia de Impedancias

Electrolito sólido

$$\sigma : 10^{-3} - 10^1 \text{ Scm}^{-1}$$

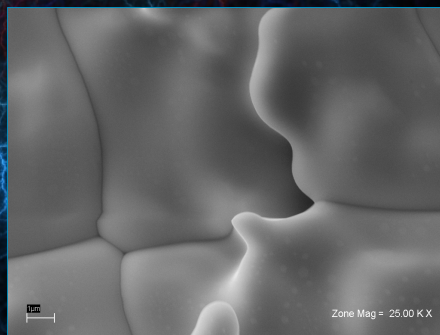


iones pueden moverse con facilidad a través de túneles o capas

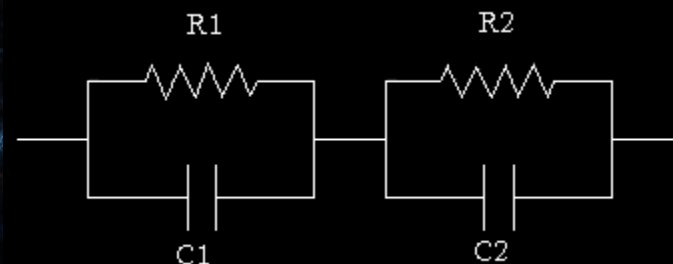
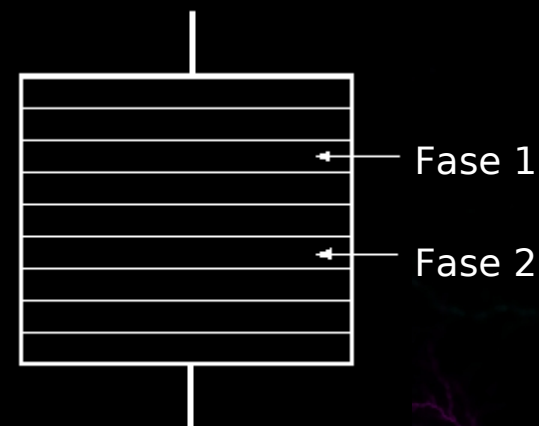
Material policristalino



Muestra



Modelo de capas en

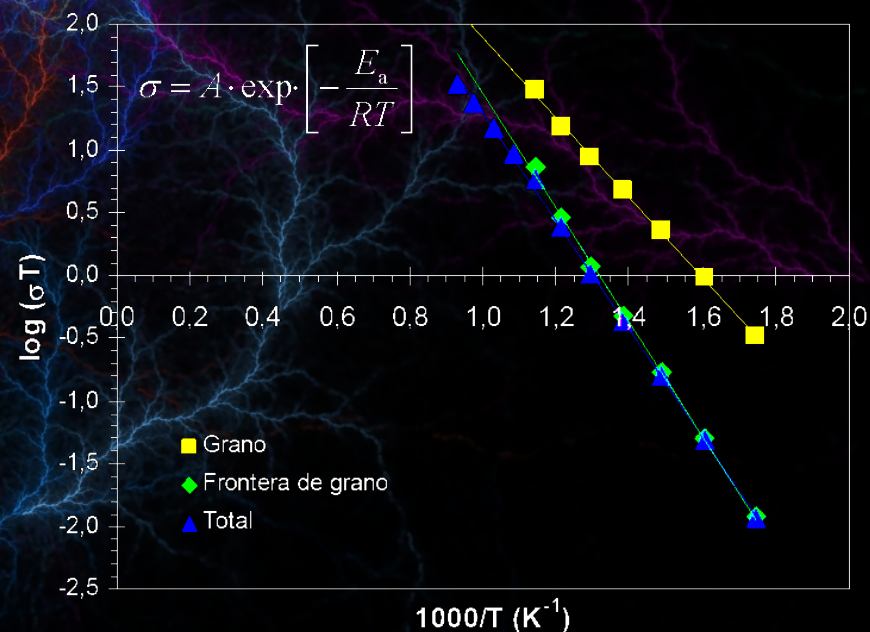
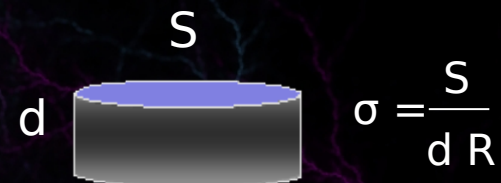
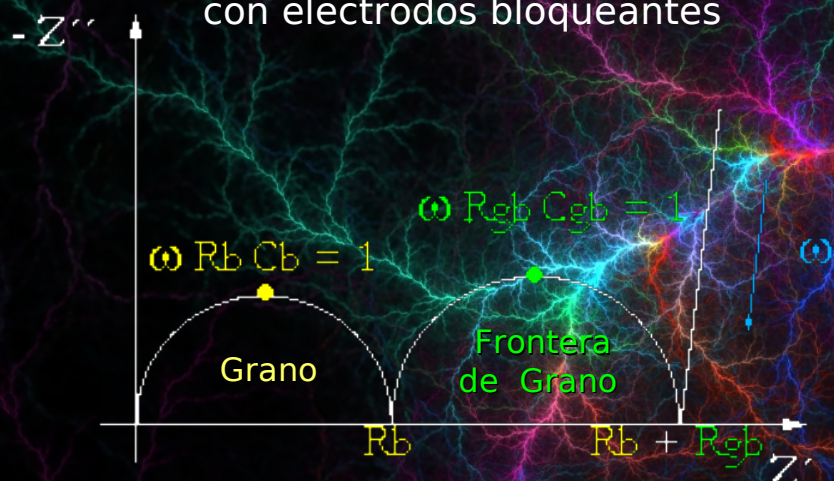


Circuito equivalente asociado

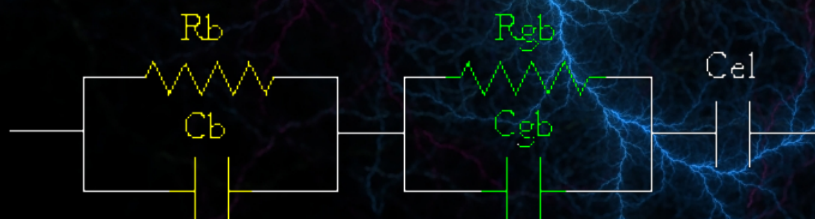


Espectroscopia de Impedancias

Electrolito policristalino ideal
con electrodos bloqueantes



Gráfica de Arrhenius



Circuito equivalente asociado





Gracias por su
atención