Actas Congreso Binacional SAM-CONAMET:Jornadas MEMAT 2005 -Mar del Plata, Argentina, 18-21 Octubre 2005. ISBN 987-22443-0-8

OBTENCIÓN Y CARACTERIZACIÓN DE MATERIALES PARA CÁTODOS EMPLEADOS EN SOFC OPERABLES A TEMPERATURA INTERMEDIA: COBALTITAS DE (La,Sr) Y DE (Sm,Sr)

G. Vila [a, b], M. Richarte [a, b], D. Lamas [b], R. Fuentes [b]
[a] Estudiante pasante, FCEyN, UBA, Argentina
[b] CINSO, CONICET-CITEFA
J. B. de Lasalle 4397 (B1603ALO) Villa Martelli, Buenos Aires, Argentina
Email: rfuentes@citefa.gov.ar

RESUMEN

En el presente trabajo se realizó la síntesis de cobaltitas de lantano estroncio ($La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$, LSC) y de samario estroncio ($Sm_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$, SSC) empleando el método de liquid-mix. Por difracción de rayos X (XRD) fue posible mostrar que los mismos se forman a temperaturas relativamente bajas (750ºC) comparadas con las reportadas en literatura por otros métodos. Luego de calcinarlo a 950ºC, el compuesto se encuentra totalmente formado. Por microscopia electrónica de barrido(SEM), fue posible observar tanto la morfología de los polvos como la microestructura de muestras sinterizadas. Los polvos calcinados a 750ºC forman aglomerados de partículas de tamaño nanométrico. Muestras de LSC sinterizadas a 1200ºC exhiben una microestructura con tamaños de grano bastante homogéneos de 3 μm. Por el contrario, muestras de SSC sinterizadas en las mismas condiciones presentan un tamaño de grano mucho mayor, algunos del orden de los 6 μm. En el caso del SSC, mediante la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS), se estudió la interfase sobre el sistema SSC/SDC/SSC, denominado configuración en media celda, en función de la temperatura en atmósfera ambiente.

Palabras clave: Electrocerámicos, Cátodos, Cobaltitas, Liquid-mix, SOFCs.

1. INTRODUCCIÓN

En la actualidad, las celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs) de mayor eficiencia emplean electrolitos cerámicos que conducen por ion O^{2-} a altas temperaturas, entre 800°C y 1000°C. Sin embargo, las altas temperaturas de funcionamiento conllevan problemas tales como el alto costo de los materiales para conexiones y sellado, la fractura de los componentes debido a diferencias en sus coeficientes de expansión térmica, o la activación de reacciones no deseadas entre los materiales de los electrodos y el electrolito.

La tendencia actual es bajar la temperatura de operación de las SOFCs a valores entre 500°C y 700°C. Sin embargo, no es sencillo encontrar materiales que presenten las características requeridas. Al disminuir la temperatura de operación la conductividad iónica de los materiales decrece exponencialmente, y la resistencia interfacial de polarización electrodos/electrolito aumenta significativamente. Todos estos factores disminuyen la potencia producida por la celda reduciendo su eficiencia. Es por eso que la caracterización y optimización de nuevos materiales con las propiedades adecuadas, es un tema de investigación muy importante en el campo del desarrollo de SOFCs de temperatura intermedia (IT-SOFCs). En el caso de los materiales para cátodos, objeto de estudio de este trabajo, además de poseer alta conducción electrónica (>100 $S.cm^{-1}$) e iónica (~10^{-1} $S.cm^{-1}$), estos deben presentar alta actividad catalítica para la disociación de O_2 y el posterior proceso de reducción ($1/2O_2+2e^- = O^{2-}$), y no reaccionar con el material del electrolito [1].

Las manganitas de lantano dopadas con estroncio ($La_{1-x}Sr_xMnO_3$, LSM) son tradicionalmente empleadas en cátodos de SOFC que trabajan a altas temperaturas (1000 ºC). Estos materiales presentan una alta actividad catalítica para la reducción de O_2 y buena compatibilidad térmica y química con la circonia estabilizada con itria (YSZ), el cual es electrolito más empleado. Sin embargo, al reducir la temperatura de operación a valores intermedios (entre 800°C y 600°C), la conductividad del LSM decrece exponencialmente y aumenta su resistencia interfacial con el electrolito. En los últimos años, las cobaltitas dopadas con tierras raras han surgido como alternativa debido a sus propiedades de conducción mixta, especialmente por su alta

conductividad iónica. Dos de ellas son las estudiadas en este trabajo: la cobaltita de lantano dopada con estroncio ($La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$, LSC) y la de samario dopada con estroncio ($Sm_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$, SSC). A diferencia del La^{+3} y el Sm^{+3}, el Sr es un catión divalente, y su introducción como dopante genera un material con una alta concentración de vacancias de oxígeno y por lo tanto una alta conductividad iónica por O^{2-}. El SSC presenta una conductividad ionica alta, de hasta 10^3 Scm^{-1} para x = 0.5 [2], y ya ha sido utilizado con éxito en SOFCs que operan a 500 °C [3]. Por otra parte, cátodos de LSC han demostrado tener un desempeño superior al del LSM, al ser utilizados con electrolitos de óxidos de cerio dopados [3].

Existe gran cantidad de resultados reportados respecto de la elección de la microestructura óptima en cátodos de conductores mixtos, y se han adoptado varias estrategias para reducir la polarización interfacial y mejorar la performance electroquímica del sistema cátodo/electrolito. *Weber et al* [4] demostraron que electrodos nanoestructurados con gran área superficial, presentan propiedades electroquímicas superiores (bajas resistencias interfaciales, alta eficiencia de la celda) si tienen además alta porosidad y tamaño de poros grande. También se ha considerado la inclusión de segundas fases conductoras iónicas para formar electrodos compuestos. Por ejemplo, se ha logrado reducir la resistencia interfacial a un cuarto de su valor original agregando 50% en peso de YDC (ceria dopada con itria) a un cátodo de LSM [5]. *Xia et al.* [6] ha logrado mejorar la performance de cátodos porosos de SSC agregando partículas de SDC (ceria dopada con samaria), que suprime el crecimiento del grano de la cobaltita, mantiene la porosidad y aumenta la zona de punto triple. Los mejores resultados se obtuvieron con un 30% en peso de SDC logrando resistencias interfaciales menores a 0.18 $\Omega.cm^2$, contra 2.0 $\Omega.cm^2$ para SSC puro a 600 °C.

La tasa de reacción también es función de las variables microestructurales y de las condiciones experimentales. Investigando electrodos porosos de LSC, *Adler* [7] encontró que la reacción está limitada por difusión. Además se halló que la reducción de O_2 se extiende, bajo ciertas condiciones, a todo el espesor del electrodo. Finalmente, *Ringuedé et al*. [8] mostraron que con electrodos densos y delgados de SSC, el proceso limitador del ritmo de reacción varía dependiendo de la presión parcial de oxígeno.

Otro factor que contribuye a aumentar la resistencia del sistema electrodo/electrolito es la presencia de segundas fases no deseadas. Estas pueden provenir de una reacción química entre ambos compuestos que reaccionan formando fases aislantes, como lo que ocurre en el sistema LSC/YSZ. Pero también se ha detectado que pequeñas impurezas en electrolitos de óxidos de cerio pueden causar el mismo efecto [9].

Una caracterización completa de los posibles materiales para SOFCs es indispensable para poder interpretar, comparar y evaluar los resultados que se obtienen al testear su desempeño como parte de una celda real. En el presente trabajo, se realizó la síntesis de cobaltitas de lantano estroncio ($La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$, LSC) y de samario estroncio ($Sm_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$, SSC) empleando el método de liquid-mix. La caracterización de los comuestos obtenidos se realizó por difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de impedancia (IS).

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los compuestos de $Sm_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (SSC) y $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ (LSC) fueron obtenidos usando el método de liquid mix, similar al descripto por *Sunstrom et al.* [9] el cual consiste en la preparación de una solución de nitratos de los cationes, en este caso La^{+3}, Sm^{+3}, Sr^{+2} y Co^{+3}, y su posterior secado para obtener un gel. En este trabajo se emplearon como reactivos de partida $Sr(NO_3)_2$ (Merck), $La(NO_3)_3.6H_2O$ (Merck) $Co(NO_3)_2.6H_2O$ (Riedel-de-Haën) y $Sm(NO_3)_3.6H_2O$ (Merck) para obtener los compuestos finales con una estequiometría de x = 0.5,

Previamente el $Sr(NO_3)_2$ fue secado en un horno a 200 °C por aproximadamente 2 h mientras que el $Co(NO_3)_2.6H_2O$ fue colocado durante dos días en vacío a temperatura ambiente, debido a que este compuesto se descompone a temperaturas relativamente bajas (superiores a 74 °C). Este procedimiento es necesario para remover toda cantidad extra de H_2O presente en los mismos, debido a que ambos compuestos se hidratan con facilidad.

Luego los polvos fueron disueltos en agua destilada, en cantidad mínima necesaria para su disolución completa. Se agregaron a la solución 5g de ácido cítrico monohidratado (Merck) por cada gramo de compuesto final. El volumen aproximado de las soluciones resultó de 28 ml, a los que se adicionaron 0.7ml de etilenglicol. Tanto el etilenglicol como el ácido cítrico actúan como sustancias gelificantes. Finalmente se colocaron los vasos de precipitado con las soluciones sobre una plancha calefactora y fueron calentados lentamente hasta alcanzar 160°C, donde se los mantuvo durante 24 h hasta su secado total. En ambos casos

el gel obtenido presentaba una coloración marrón rojiza.

Los polvos obtenidos fueron primeramente calcinados a 250°C por 2 h con una rampa de 1°C/min para asegurar el secado completo. Posteriormente fueron molidos y calcinados nuevamente a 750°C durante 13 h con una rampa de 1°C/min. Los polvos calcinados fueron luego molidos empleando un de molino de bolas. El prensado de los polvos se realizó empleando una prensa uniaxial con una matriz cilíndrica de 1 cm de diámetro, aplicándose una presión de 170 Mpa. Finalmente las muestras fueron sinterizadas a con diferentes tratamientos térmicos (entre 950°C y 1200ºC) y tiempos de sinterizado. Se empleó una rampa de 6°C/min.

Mediante difracción de rayos X, empleando un difractómetro Philips PW 3710 ($Cu_{K\alpha}$, λ = 1.5418 Å) se chequeó la estructura y la composición de fases de los compuestos LSC y SSC. Todos los barridos se realizaron con un paso de 0.02º en 2θ y una velocidad de 2 s/paso.

Además se evaluó el comportamiento de los materiales obtenidos como posibles cátodos para celdas de combustible, depositando una capa de SSC sobre ambas caras de un electrolito sólido de ceria samaria comercial (SDC, CeO_2 -10% mol Sm_2O_3, NextTech). El sinterizado de la pintura de SSC sobre el electrolito se realizó a 1100 ºC durante 2 h. Para estudiar las propiedades eléctricas de las interfaces de los materiales sinterizados en función de la temperatura, se realizaron mediciones de impedancia sobre el sistema SSC/SDC/SSC (denominado configuración de media celda). Para tal fin, se empleó un Analizador de Frecuencia (FRA) SI 1255 acoplado con un Potenciostato/Galvanostato PAR modelo 273A. El barrido en frecuencias se realizó entre 0.01 Hz y 1 MHz en un rango de temperaturas comprendido entre 200 y 700ºC.

Tanto la morfología de los polvos como la microestructura de las interfases fueron observadas por microscopía de barrido (SEM) empleando un microscopio electrónico Philips 515.

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Síntesis y caracterización morfológica de SSC

En la **Figura 1**, se presentan los diagramas de rayos X obtenidos en muestras de SSC calcinadas a diferentes temperaturas. En el calcinado a 750°C se encuentran presentes todos los picos característicos del SSC, indicando que el compuesto ya se ha formado. Sin embargo se observa la presencia de segundas fases, es decir picos de baja intensidad que no pertenecen al patrón del SSC. Dos de ellos fueron identificados como óxido de cobalto (Co_3O_4), el más importante con una intensidad relativa del 3%. Un tercer pico no pudo ser identificado con certeza, aunque esta línea podría pertenecer al $Co_4O_{12}Sr_5$ o al $Co_5O_{15}Sr_6$. En la muestra calcinada a 950°C este pico desaparece completamente. Sin embargo las líneas características del Co_3O_4 siguen apareciendo, aún en el compuesto sinterizado a 1200°C aunque con intensidad relativa despreciable (0.8%).

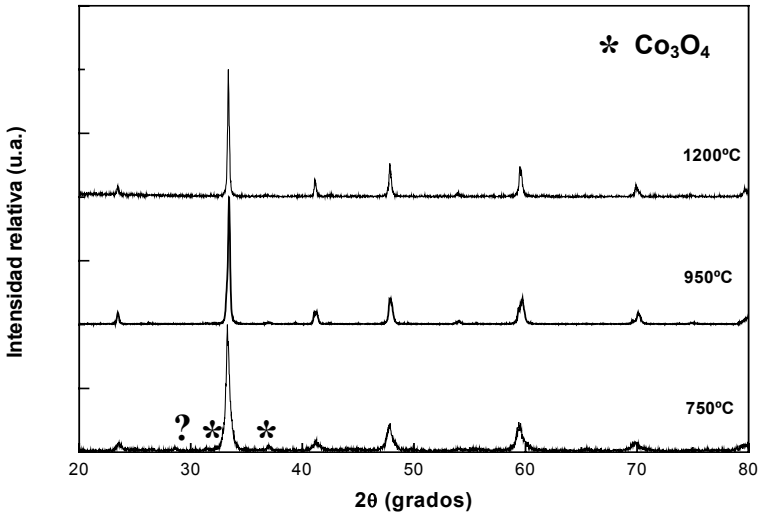

Figura 1. XRD de polvos de SSC calcinados con distintos tratamientos térmicos.

En la **Figura 2a** se presenta una micrografía obtenida por SEM del polvo SSC calcinado a 750 ºC. En ella se puede observar la formación de grandes aglomerados del orden de los 5 μm. Estos están constituidos por granos que presentan un tamaño inferior a los 0.1 μm. Posteriores estudios realizados por TEM

mostraron que estos granos son aglomerados compuestos de partículas con tamaños del orden de los 20 nm [10].

En una muestra sinterizada a 1200 ºC durante 2 h (**Figura 2b**) se puede observar que el tamaño de grano se encuentra entre los 2 y 6 μm. Esta muestra presenta una densidad, determinada geométricamente, del orden de los 6.20 $g.cm^{-3}$ (aproximadamente el 95% de la densidad teórica).

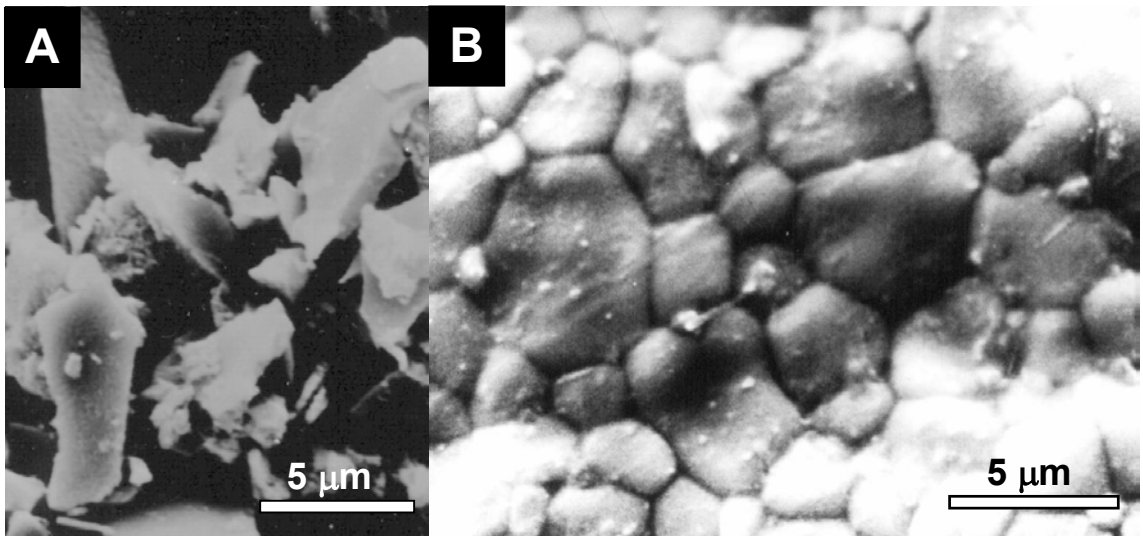

Figura 2. Micrografía SEM de SSC: A) polvo calcinado a 750 ºC durante 13 h y B) muestra densa sinterizada a 1200ºC durante 2 h

3.2 Sintesis y caracterizacion morfológica de LSC

Los espectros obtenidos por XRD para el compuesto LSC calcinados a diferentes temperaturas se presentan en la **Figura 3.** Es posible apreciar un comportamiento similar a lo observado en muestras de SSC (0.5). La muestra calcinada a 750°C registra dos picos pertenecientes al Co_3O_4, el mayor con una intensidad relativa del 6%, y una tercera línea, la cual no fue posible identificar. Este último desaparece por completo al calcinar a 950 °C, y el pico principal del Co_3O_4 se reduce hasta sólo el 1% de intensidad relativa en la muestra sinterizada a 1200 °C.

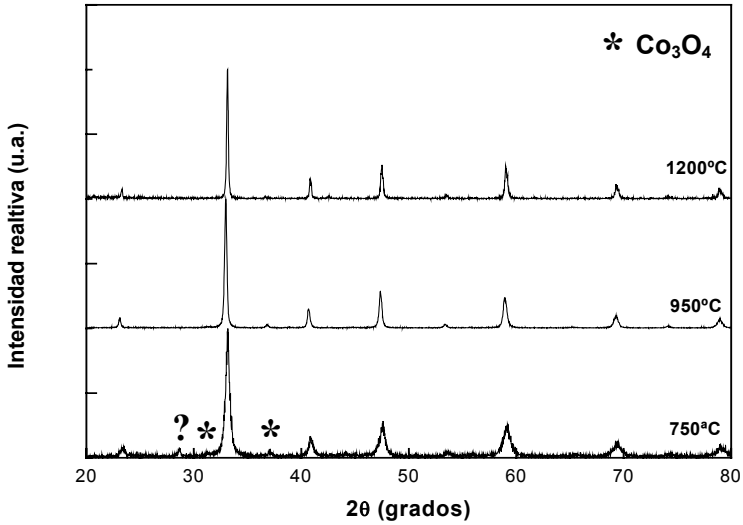

Figura 3. XRD de polvos de LSC calcinados con distintos tratamientos térmicos.

En la **Figura 4a** se presenta una micrografía obtenida por SEM del polvo LSC calcinado a 750 ºC. En ella se puede observar la formación de grandes aglomerados del orden de los 15μm. Claramente se puede apreciar que estos aglomerados están constituidos por granos con un tamaño inferior 0.5 μm.

En una muestra sinterizada a 1200 ºC durante 2 h (**Figura 4b**) se puede observar que el tamaño del grano se encuentra entre los 2 y 4 μm. Esta muestra presenta una densidad, determinada geométricamente, del orden de los 6.30 g.cm^{-3} (aproximadamente el 94% de la densidad teórica).

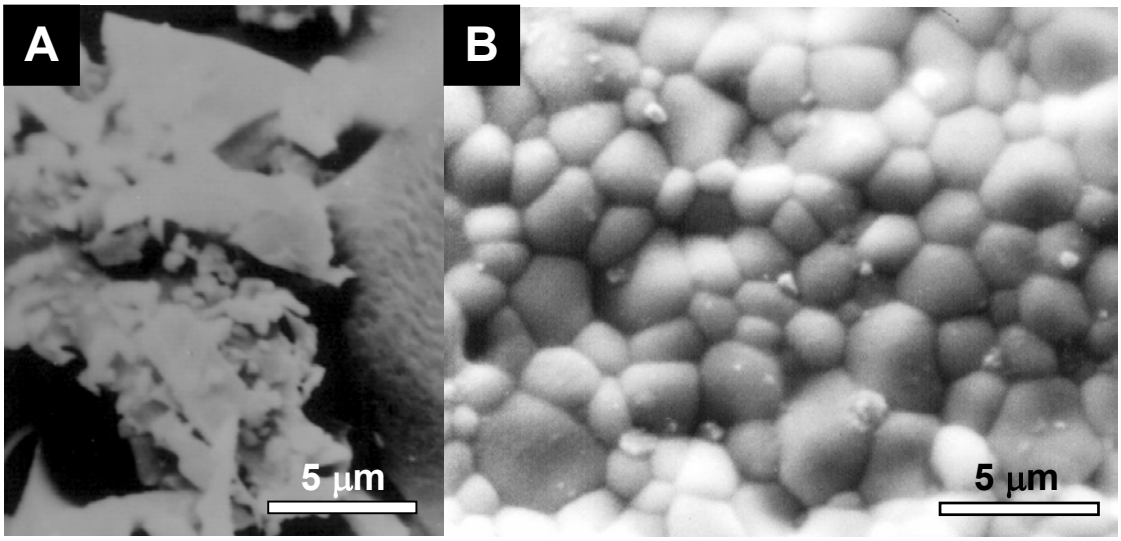

Figura 4. Micrografía SEM de LSC: A) polvo calcinado a 750 ºC durante 13 h y B) muestra densa sinterizada durante 2 h a 1200 ºC

3.2 Estudio de la interfase SSC/SCD

Las mediciones de impedancia realizadas sobre el sistema SSC/SDC/SSC (**Figura 5a**), denominado configuración de media celda, presentaron diagramas de Nyquist de la forma que se muestra en la **Figura 5b**. En particular el diagrama presentado en esta figura corresponde a 590ºC. *Riguende et al.* [8] proponen un circuito equivalente para la parte de electrodo, compuesto por un elemento de Warburg (bajas frecuencias) en serie con un paralelo entre una resistencia y un CPE (elemento de fase constante), correspondiente a altas frecuencias (ángulo superior derecho de la **figura 5b**).

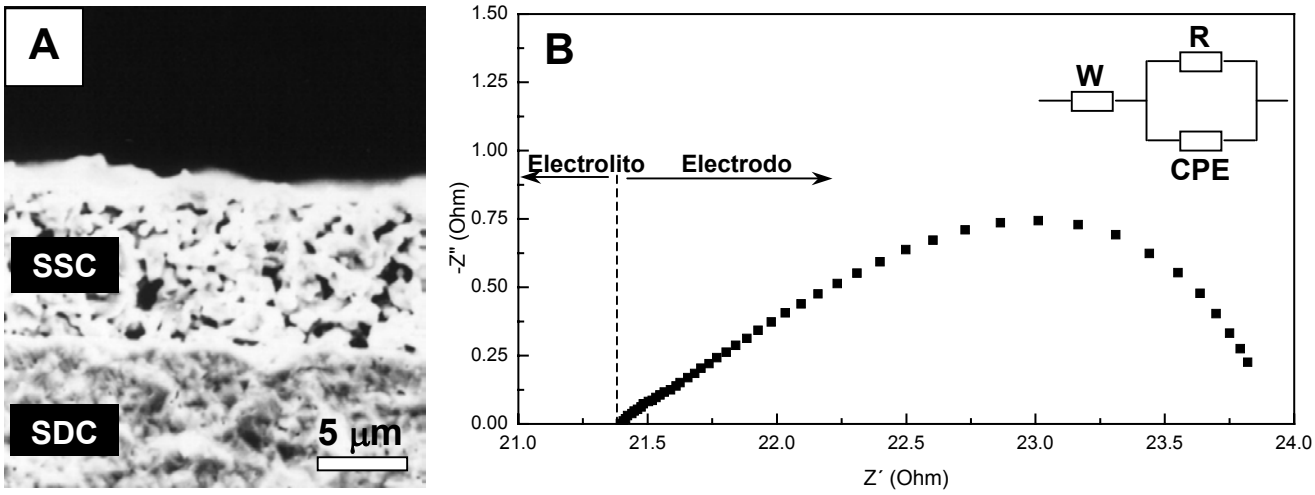

Figura 5.A) Micrografía SEM de la interfase SSC/SDC. B) Espectro de impedancia compleja obtenido a 590 ºC en aire. Según *Riguende et al*. [8] este espectro puede ser ajustado por el circuito equivalente indicado.

En la tabla I se exhiben los valores de la resistencia de polarización de electrodo ($R_{SSC/SDC}$) obtenidos a partir del gráfico de Nyquist. A 590 ºC, cercana a la temperatura óptima de trabajo de una celda IT-SOFC, la resistencia de polarización tiene un valor muy bajo, del orden de los 0.37 Ω.cm^2.

Es importante aclarar que sobre la interfase no se observaron evidencias de reacciones entre el

material de cátodo y el electrolito. Sin embargo un estudio mas completo debe ser realizado para confirmar este hecho.

Tabla I. Resistencia de polarización de electrodo obtenida por EIS en función de la temperatura.

Temperatura (°C)	$R_{SSC/SDC}$ ($\Omega.cm^2$)
305	172
418	6.5
512	1.2
590	0.37

CONCLUSIONES

Se realizó la síntesis de los compuestos LSC (0.5) y SSC (0.5) empleando el método químico de liquid mix. Es importante recalcar que no se ha reportado en literatura la síntesis de SSC por este método. Por XRD fue posible mostrar que los mismos se forman a temperaturas relativamente bajas (750ºC) comparadas con las reportadas en literatura por otros métodos. Luego de calcinarlo a 950ºC, el compuesto se encuentra totalmente formado. Se registra la presencia de picos característicos de Co_3O_4 como segunda fase, aunque éstos son muy poco intensos.

Por SEM, fue posible observar tanto la morfología de los polvos como la microestructura de muestras sinterizadas. Los polvos calcinados a 750ºC forman aglomerados de partículas de tamaño nanométrico. Muestras de LSC sinterizadas a 1200ºC exhiben una microestructura con tamaños de grano bastante homogéneos de 2-3μm. Por el contrario, muestras de SSC sinterizadas en las mismas condiciones presentan un tamaño de grano mucho mayor, algunos del orden de los 6 μm.

Se estudió la interfase electrodo/electrolito para el sistema SSC/SDC. No se detectaron reacciones no deseadas a esta temperatura de sinterizado (1100 ºC). Por espectroscopia de impedancia se encontró que la resistencia de polarización total fue del orden de 0.35 $\Omega.cm^2$ a 590ºC. Cabe recordar que aproximadamente 600ºC es la temperatura de operación de este tipo de celdas. Estos resultados son satisfactorios, ya que no evidencian diferencias notables con polvos comerciales. Por otro lado, dichos valores son menores a algunos reportados en literatura bajo similares condiciones.

REFERENCIAS

1. V. Kozhukharov, N. Brashkova, J. Carda y M. Machkova, *Materiales cerámicos para SOFCs: situación actual*, Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio, 2002, Vol. **41**, 5 pp 471-480.
2. H. Fukunaga et al, *Reaction model of dense $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ for SOFCs cathodes*, Solid State Ionics, 2000, Vol. **132**, pp 279-285.
3. S. J. Skinner, *Recent advances in perovskite-type material for SOFCs cathodes*, Fuel Cells Bulletin, 2004, Vol. **33**, pp 7-12.
4. A. Weber, E. Ivers-Tiffee y D. Herbstritt, *Materials and technologies for SOFCs components*, J. European Ceramic Society, (2001, Vol. **21**, pp 1805-1811.
5. T. Tenjo y M. Nishiya, *LaMnO3 air cathodes containing ZrO2 electrolyte for high temperature solid oxide fuel cells*, Solid State Ionics, 1992, Vol. **57,** pp 295-302
6. C. Xia, W. Rauch, F. Chen y M. Liu, *$Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_3$ cathodes for low temperature SOFCs*, Solid State Ionics, 2002, Vol. **149**, pp 11-19.
7. S. B. Adler, Solid State Ionics, 1998, Vol. **111**, pp 125-134.
8. A. Ringuedé y J. Fouletier, *Oxygen reaction on strontium-doped lanthanum cobaltite dense electrodes at intermediate temperatures*, Solid State Ionics, 2001, Vol. **139**, pp 167-177.
9. J. Sunstrom IV, K. V. Ramanujachary, M. Greenblatt, M. Croft, *The synthesis and properties of the chemically oxidized perovskite, $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$ ($0.5< x <0.9$)*, Journal of Solid State Chemistry, 1998, Vol. **139**, 388-397.
10. M. Richarte, G. Vila, D. Lamas y R. Fuentes, *Properties of $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$ synthesised by a liquid-mix process.* En preparación.