

Desarrollo de métodos de infiltración para optimizar la superficie de óxidos para su aplicación como electrodos de celdas SOFC

Development of infiltration methods to optimize the surface area of oxides for application as SOFC electrodes

Presentación: 04 y 05 de Octubre de 2022

Doctorando:

Víctor Ernesto Tagarelli Gaete

Departamento Caracterización de Materiales- Centro Atómico Bariloche- Facultad Regional La Plata- Universidad Tecnológica Nacional - Argentina
ernesto.tagarelli@cab.cnea.gov.ar

Directora:

Alejandra Montenegro Hernández

Codirectores:

Mariela Ortiz - Jesús Vega Castillo

Resumen

El tema de investigación de la tesis está centrado en la optimización de materiales de electrodos para celdas de combustible de óxido sólido mediante métodos de infiltración de nanopartículas. La primera etapa del plan de tesis consiste en la síntesis y caracterización de las fases $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ y $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$, para ser usados como cátodo y ánodo respectivamente. Ambas fases fueron sintetizadas mediante dos métodos de química suave. Las muestras obtenidas fueron estudiadas mediante difracción de rayos X. Posteriormente se estudió su estabilidad térmica, se efectuó la caracterización microestructural usando microscopía electrónica de barrido y de transmisión. Se optimizó la fabricación de celdas y se efectuaron ensayos de espectroscopia de impedancia electroquímica para evaluar sus propiedades electroquímicas. Además con la fase $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ se están realizando cálculos teóricos usando Teoría del Funcional de Densidad.

Como 2da etapa se realizará la infiltración de la superficie de los electrodos con nano partículas metálicas.

Palabras clave: Celdas de óxido sólido, Hidrógeno, Perovskitas, electroquímica, teoría del funcional de densidad.

Abstract

The research topic of this thesis is the optimization of electrode materials for solid oxide fuel cells by means of the nanoparticle infiltration method. The first stage of the thesis consisted of the synthesis and characterization both $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ and $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ of to be used as cathode and anode respectively. Both phases were made by two soft chemistry methods. The obtained samples were studied by X-rays Diffraction. Then, the thermal stability was studied and the microstructure was assessed by Scanning Electron Microscopy and Transmission Electron Microscopy. The fabrication of cells was optimized to perform Electrochemical Impedance in order to determine some electrochemical properties. Besides, LST phase is being studied by Density Functional Theory.

As second stage, the infiltration with metallic nanoparticles will be achieved.

Keywords: Solid oxide fuel cell, Hydrogen, Perovskitas, electrochemistry, density functional theory.

Introducción

Las celdas de óxido sólido (SOC) son dispositivos que transforman energía química en eléctrica a través de una reacción electroquímica. A diferencia de las baterías, las cuales almacenan energía y se agotan, en la celda de combustible es posible generar energía eléctrica en forma continua a medida que se le suministre combustible. En particular las SOC son dispositivos electroquímicos formados por materiales sólidos que operan a altas temperaturas y que pueden operar en modo combustible y modo electrolítico. Están compuestas por dos electrodos, separados por un electrolito denso. En el modo combustible (SOFC), la conversión de energía está impulsada por la diferencia de potencial químico del oxígeno entre el cátodo y ánodo. En el ánodo, el combustible (H_2 , CH_4 , CO , hidrocarburos ó

biocombustible) se oxida mientras que en el cátodo el O_2 del aire se reduce para compensar la diferencia de potencial. El circuito se cierra gracias al paso de electrones a través de los interconectores y al paso de los iones O^{2-} a través del electrolito denso. Así, de esta manera, el combustible reacciona con los iones oxígeno dando lugar a la formación de H_2O , electrones y calor.

Para mejorar el rendimiento de las celdas es necesario contar con materiales que presenten conducción mixta (electrónica e iónica), ya que ello contribuye a aumentar los sitios donde ocurre la reacción. Los materiales estudiados poseen altos valores de conductividad iónica, sin embargo la conductividad electrónica generalmente es baja, es por ello que se plantea la necesidad de mejorar su superficie mediante métodos de infiltración.

Inicialmente en el plan de trabajo se planteó estudiar solo el material de cátodo $Pr_4Ni_3O_{10}$ (3PNO), sin embargo debido a limitaciones actuales en la obtención de la fase sin impurezas, se resolvió comenzar a estudiar además del 3PNO la fase $La_{0.1}Sr_{0.9}TiO_3$ (LST) para su uso como ánodo en las SOFC.

Desarrollo

Las fases 3PNO y LST fueron sintetizadas mediante dos métodos químicos, el método de acetatos-HMTA (Baque, 2011: 13-17) y el método de citratos, ambos derivados del método de Peccini (Farrington et al., 1996: 879-884).

Posteriormente, se realizó la caracterización estructural de la fase 3PNO, se evaluó su estabilidad térmica y química mediante diferentes técnicas tales como difracción de rayos X (XRD), microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM). Además, se estudió el efecto del espesor del electrodo, las impurezas de la fase y la reactividad química con los materiales de electrolito sobre sus propiedades electroquímicas, esto fue realizado mediante la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en función de la temperatura y tiempo de medición.

Los análisis de XRD fueron realizados con difractómetro Panalytical Empyrean con radiación $K\alpha$ de Cu. Los patrones de difracción han sido refinados utilizando el método de Rietveld (Rietveld, 1969: 65-71) mediante el software Fullprof (Rodríguez Carbajal, 1993: 55-69).

Las imágenes y los espectros de dispersión de Rayos X (EDS) fueron obtenidos con microscopio SEM-FEI Nova Nano 230 y las imágenes TEM mediante el microscopio de transmisión Philips CM200.

Los datos de EIS fueron adquiridos utilizando Sistema Autolab PGSTAT 30 acoplado a un módulo FRA 2 en un rango de frecuencia desde 1mHz hasta 1MHz, en tanto que las mediciones fueron colectadas a temperaturas de $700^\circ C$, en aire estanco y por periodos de tiempo de hasta 744 h.

La reactividad química de la fase 3PNO con los materiales de electrolito, se llevó a cabo en mezclas de polvo en relación 1:1 en peso. Las mezclas fueron tratadas entre 700 y $1000^\circ C$ durante diferentes periodos de tiempo, tratamientos térmicos que asemejan las condiciones de pegado y operación de las celdas. Mientras que la estabilidad térmica fue verificada a temperaturas desde $700^\circ C$ hasta $1000^\circ C$ durante diferentes periodos de tiempo. Antes y después de realizar los ensayos las mezclas fueron analizadas mediante XRD.

La caracterización electroquímica de los electrodos porosos de 3PNO fue realizada usando celdas simétricas electrodo/electrolito/electrodo. Los materiales utilizados como electrolito fueron $La_{0.9}Sr_{0.1}Ga_{0.8}Mg_{0.2}O_{2.85}$ (LSGM) y $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ (GDC).

Las celdas fueron fabricadas en configuración electrolito soportada, el material de electrodo en forma de pintura, fue depositado mediante la técnica de spin coating sobre el electrolito denso. Como resultado del proceso se obtuvieron espesores promedios de $30\ \mu m$ como se puede observar en la figura 1. Por último se trazaron grillas de plata sobre ambas caras de la celda.

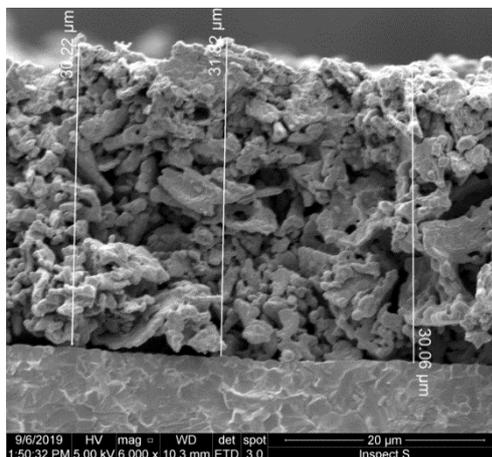


Figura 1: Micrografía SEM corte lateral de las celdas Ag/3PNO (HMTA)/GDC posterior al ensayo EIS

El trabajo desarrollado para la fase LST se encuentra en un estadio inicial. La muestra obtenida se ha caracterizado mediante XRD, SEM y TEM y aún no se cuenta con caracterización electroquímica. Adicionalmente, se realizaron cálculos teóricos utilizando código computacional “Vienna ab initio simulation package” (VASP). Este código es un paquete de mecánica cuántica para realizar simulaciones “many body” y dinámica molecular a nivel ab initio, utilizando pseudopotenciales y una base de ondas planas. Los cálculos fueron realizados luego de estudiar la convergencia en energía de corte y grilla de puntos K. Las propiedades mecánicas calculadas fueron obtenidas mediante el ajuste con la ecuación de Birch Murnaghan (Murnaghan, 1944: 244-247) y la configuración electrónica fue modelada trazando diagramas de bandas de energía y densidades de estado, comparando la fase con y sin dopaje de lantano.

Resultados

a. Fase 3PNO.

Mediante XRD se pudo corroborar que los dos métodos de síntesis utilizados permitieron obtener la fase 3PNO sin impurezas. En la figura 2 se presenta el refinamiento Rietveld del difractograma a temperatura ambiente de la muestra obtenida mediante el método HMTA. El refinamiento fue realizado utilizando el grupo espacial monoclinico P21/c (Grupo Nro 14).

Los parámetros de bondad del ajuste del refinamiento son: $R_{wp}=6.17$; $R_p=3.91$, $R_{exp}= 1.92$ y $\chi^2=11.5$.

Entre los datos más destacables se puede resaltar:

- Densidad de la fase: 7.389 g/cm³.
- Tamaño de cristalita: 81 nm (Fase obtenida por HMTA) y 175 nm (Fase obtenida por método de citratos).

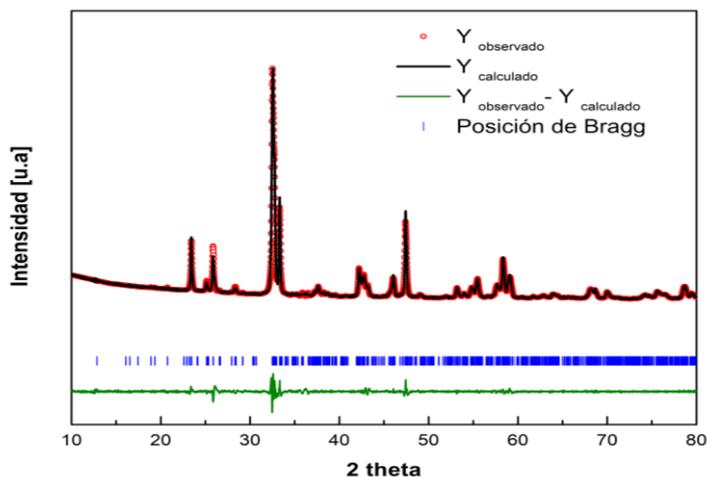


Figura 2: Patrón de difracción de la fase 3PNO refinado mediante método de Rietveld

Este bajo grado de simetría en la estructura produce una distorsión en los ángulos de alineación de los octaedros NiO₆, lo cual afecta las distancias de enlace Ni-O y Pr-O fundamentalmente aquellas próximas a la capa Rock salt (Tsai et al., 2020: 4-6)

En la tabla 1, se listan los datos cristalográficos determinados mediante el refinamiento del difractograma, a temperatura ambiente, de la muestra 3PNO obtenida mediante el método de HMTA.

Simetría	Monoclínica		
Grupo cristalográfico	P21/a (14)		
Parámetro de red [Å]	a	b	c
	5.37	5.46	27.57
Ángulos [°]	α	β	Γ
	90	90.30	90
Volumen [Å ³]	809.05		

Tabla 1: Datos cristalográficos del Refinamiento Rietveld

En la figura 3 se muestran imágenes SEM de la muestra 3PNO obtenida mediante los dos métodos de síntesis. Se pueden observar claramente diferencias en la microestructura de los polvos obtenidos por método HMTA (figura 3.a) y a base de citratos (figura 3.b). La muestra obtenida mediante HMTA presenta aglomerados constituidos por granos submicronicos con alta porosidad y baja conectividad, mientras que la muestra obtenida con citratos presenta aglomerados de forma irregular y superficies densas. Las partículas obtenidas por el método de HMTA al

ser de menor tamaño tendrían una mejor respuesta electroquímica tal como fue observado posteriormente en los ensayos de EIS. El análisis de las imágenes TEM permitió concluir que el tamaño de grano de la muestra obtenida con el método HMTA, es de orden micrométrico, con un promedio del orden de los 280 nm tal como se observa en la figura 3.c.

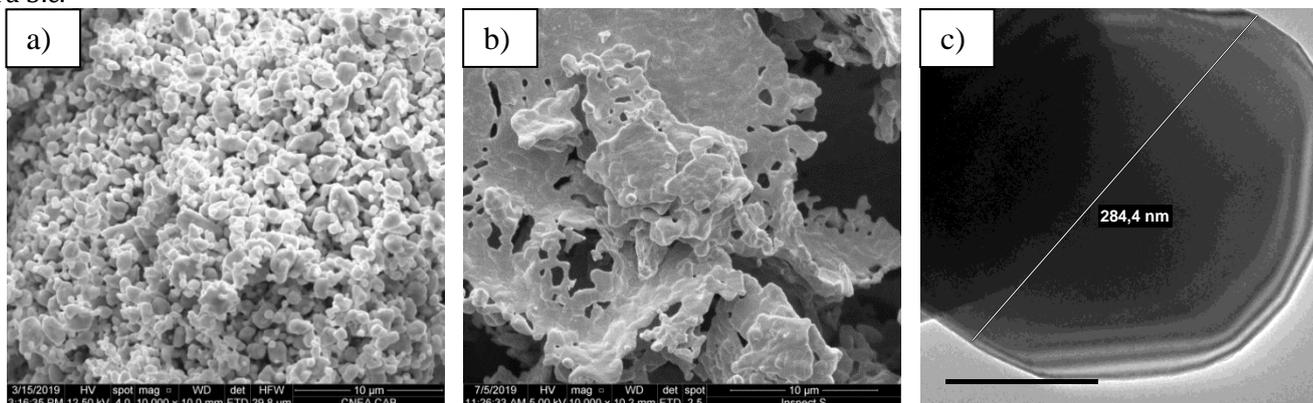


Figura 3: Imágenes SEM y TEM. a) Muestra obtenida por HMTA, b) muestra obtenida por Citratos, c) imagen TEM de muestra obtenida por HMTA

Con respecto a la estabilidad térmica, los difractogramas de la fase después de estar sometida a un tratamiento térmico de 700°C durante 500 horas y dos horas a 950°C en aire no presentaron cambios. Sin embargo, cuando la muestra estuvo a 1000°C durante 2 horas, se observó un cambio en el patrón de difracción identificando las reflexiones correspondientes a la fase Pr_2NiO_4 (1PNO).

Los ensayos de reactividad química con los materiales de electrolito, permitieron identificar que a 950 °C (temperatura de pegado) se aprecia una evolución de la estructura cristalina de la fase 3PNO, como resultado de la reactividad química con los materiales GDC y LSGM la respuesta electroquímica se ve afectada produciendo un aumento de la resistencia de área específica (ASR).

Con el objetivo de determinar las mejores condiciones para las medidas electroquímicas en la búsqueda de menores valores de ASR y tasa de degradación, se realizaron ensayos de EIS utilizando diferentes configuraciones de celdas. De estos ensayos, los más relevantes son: en función del tiempo y temperatura con electrodos obtenidos por diferentes métodos, en función del tiempo y temperatura con diferentes electrolitos, en función de la temperatura de celdas variando el espesor del electrodo, en función del tiempo a 700 °C para celdas con espesor superior a 40 micrones, en función del tiempo a 700 °C para celdas con y sin interface rugosa y en función del tiempo a 700 °C para celdas con y sin grillas de plata.

En la figura 4.a se comparan los valores de la ASR para cátodos de 3PNO obtenidos mediante el método HMTA con diferente espesor, se puede observar que para el cátodo con tamaño de espesor de 30 μm se obtienen los menores valores de ASR. Por otro lado, en la figura 4.b se comparan los valores de ASR de los cátodos obtenidos por HMTA y citrato, en función del tiempo, a 700°C en aire, se observó que la muestra obtenida por el método HMTA presenta una mejor respuesta electroquímica ($\text{ASR}=0.55 \Omega\text{cm}^2$); sin embargo su tasa de degradación resultó muy elevada, del orden de $3 \text{ m}\Omega \text{ cm}^2 \text{ h}^{-1}$ lo que representa un incremento del valor de la ASR del 160% en 500 horas de operación.

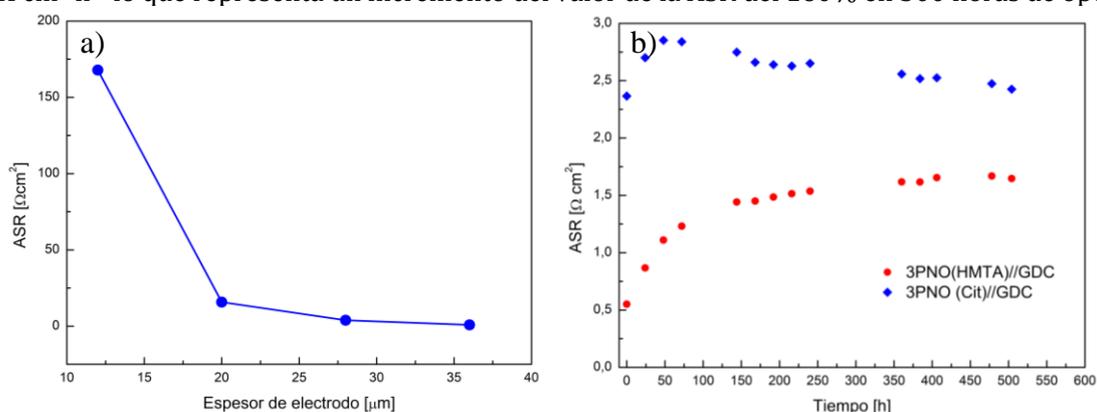


Figura 4: Ensayos de EIS realizados a 700°C en aire. a) ASR en función del espesor de electrodo para cátodos 3PNO (HMTA), b) ASR en función del tiempo

b. Fase LST

En la figura 5.a se presenta el refinamiento Rietveld del difractograma de la muestra LST obtenido mediante el método HMTA, la comparación con el reportado por Hashimoto (Hashimoto et al., 2005: 245-249) sumado con el análisis mediante espectroscopia de dispersión de electrones (EDS) (Figura 5.b), nos permitió verificar la obtención de la fase LST sin impurezas.

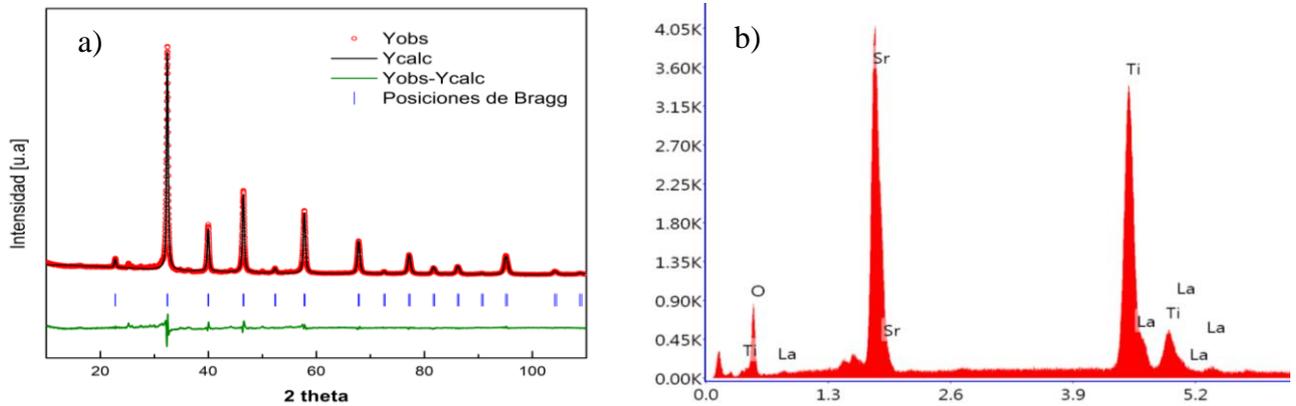


Figura 5: a) Refinamiento Rietveld del difractograma de la fase LST. b) Espectro EDS de la fase LST

En la Figura 6 se observan las imágenes SEM (figura 6.a) y TEM (figura 6.b) de la muestra LST obtenida. Estos resultados permitieron determinar que con el método HMTA se obtuvo la fase con tamaño de partícula promedio inferior a 50 nm.

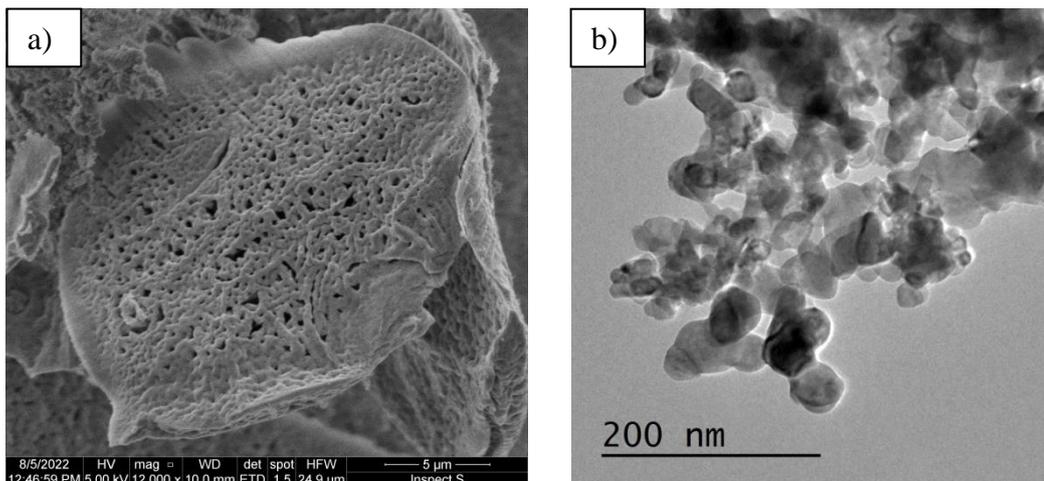


Figura 6: Imágenes de microscopía de la fase LST. a) Imagen SEM, b) Imagen TEM

En la figura 7 se presentan algunos resultados de los cálculos teóricos tanto para la fase SrTiO_3 (STO) como para la fase dopada con lantano (LST). En la figura 7.a se observan las propiedades estructurales calculadas ajustadas mediante la curva de Birch Murnaghan, las cuales presentan diferencias menores al 2% respecto de los parámetros experimentales. El análisis de las densidad de estados (figura 7.b) permite determinar el carácter semiconductor (Band gap de energía teórico: 2.27 eV, experimental: 3.6 eV) del STO mientras que el reemplazo de un 10% de Sr por La en el sitio A transforma la fase en conductora metálica.

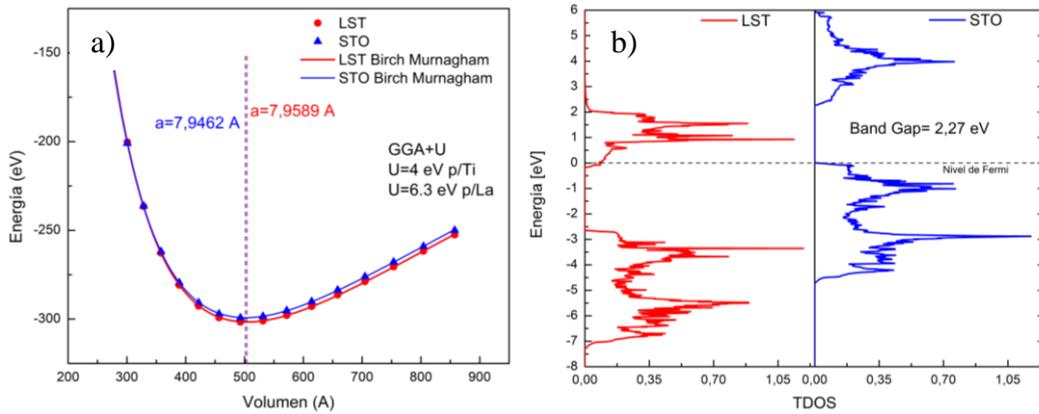


Figura 7: Resultados de cálculos teóricos de la fase LST. a) Propiedades estructurales, b) comparación de las densidades de estado electrónicas de las fases STO y LST

Conclusiones

Mediante los métodos HMTA y citratos se obtuvo la fase $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10}$ con diferentes microestructuras, presentan estructuras monoclinicas, son estables térmicamente en atmosfera de aire por debajo de 950°C , sin embargo, contrario a lo reportado por otros autores (Vibhu et al., 2016: 184-193) se observó que por encima de esa temperatura se descompone en la fase 1PNO; esto permitió establecer la temperatura de pegado en 950°C para garantizar su buena adherencia con el material de electrolito sin que se descomponga. Los materiales obtenidos presentan reactividad química con los materiales de electrolito estudiados, proceso que afecta desfavorablemente la respuesta electroquímica.

Por otro lado, la fase $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ fue sintetizada por el método de HMTA, está conformada por nanopartículas de 50 nm y mediante cálculos teóricos se predice que el dopaje con La en el sitio A de la perovskita la convierte en conductora electrónica.

Referencias

- Baque, L. (2011). "Preparación y caracterización de cátodos de alto rendimiento para celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia", Tesis (Ph. D. en Ingeniería), Instituto Balseiro-Universidad Nacional de Cuyo, San Carlos de Bariloche.
- Chaput, F., Dunn, B., Farrington, G. y Liu, W. (1996). "Synthesis and Electrochemical Studies of Spinel Phase LiMn_2O_4 Cathode Materials Prepared by the Pechini Process", *Journal of Electrochemical Society*, 143, 879–884.
- Rietveld, H. (1969). "A profile refinement method for nuclear and magnetic structures", *Journal of Applied Crystallography*, 2, 65–71.
- Rodríguez-Carvajal, J. (1993). "Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction", *Physica B: Condensed Matter*, 192, 55–69.
- Murnaghan, F. (1944). "The Compressibility of Media under Extreme Pressures", *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 30, 244–247.
- Aguadero, A., Skinner, S. y Tsai, C. (2020). "High electrical conductivity and crystal structure of the solid oxide cell electrode $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10-\delta}$ ", *Journal of Solid State Chemistry*, 289, 121533.
- Hashimoto, S., Kindermann, L., Mogensen, M. and Poulsen, F. (2005). "A study on the structural and electrical properties of lanthanum-doped strontium titanate prepared in air", *Journal of Alloys Compound*, 397, 245–249.
- Bassat, J., Flura, A., Fourcade, S., Grenier, J., Nicollet, C., Penin, N., Rougier, A. y Vibhu, V. (2016). " $\text{Pr}_4\text{Ni}_3\text{O}_{10+\delta}$: A new promising oxygen electrode material for solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources*, 317, 184–193.