

# Estudio de la respuesta electroquímica de la fase $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ como ánodo de celdas de combustible de óxido sólido

## Study of $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$ electrochemical response as anode for solid oxide fuel cells

Presentación: 8-9/10/2024

### Doctorando:

**Víctor Ernesto TAGARELLI GAETE**

Departamento Caracterización de Materiales, Centro Atómico Bariloche, Facultad Regional La Plata, Universidad Tecnológica Nacional- Argentina.  
[ernestotagarelli@gmail.com](mailto:ernestotagarelli@gmail.com)

### Directora:

**Alejandra MONTENEGRO-HERNÁNDEZ**

### Codirectores:

**Mariela ORTÍZ / Jesús VEGA-CASTILLO**

### Resumen

Se estudió la fase  $\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$  como potencial material de ánodo en celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia. Las muestras fueron sintetizadas mediante dos métodos químicos obteniendo diferentes microestructuras. Se evaluó el efecto de la microestructura en el comportamiento electroquímico mediante Espectroscopía de Impedancia Electroquímica, variando la presión parcial de hidrógeno y la temperatura. Se estudió la evolución de la resistencia de área específica en función de la presión parcial de hidrógeno para identificar el mecanismo de reacción. Los resultados obtenidos fueron analizados mediante ajustes con circuitos equivalentes y distribución de tiempos de relajación. Los resultados sugieren que la reacción de oxidación de hidrógeno está controlada por la etapa de adsorción disociativa en superficie, en ambos tipos de muestras. Además, se observó que la adsorción de hidrógeno es más rápida en el electrodo formado por nanopartículas más pequeñas, donde se encontró una menor energía de activación y un cambio en el coeficiente cinético.

**Palabras clave:** Celdas de óxido sólido-Perovskita-Ánodo-Espectroscopía de impedancia electroquímica.

### Abstract

$\text{La}_{0.1}\text{Sr}_{0.9}\text{TiO}_3$  perovskite has been studied as anode material for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell applications. The samples were synthesized by two chemical methods that led to different microstructure. The effect of the microstructure on the electrochemical behavior of the obtained electrodes was studied by Electrochemical Impedance Spectroscopy by varying the hydrogen partial pressure and the temperature. In addition, the evolution of specific area resistance with the hydrogen partial pressure allowed the identification of the reaction mechanism. The obtained results were studied by electrical equivalent circuit and distribution of relaxation times. The results suggest that the hydrogen oxidation reaction limiting step for both samples is controlled by hydrogen dissociative-adsorption at the surface. The

hydrogen adsorption is faster at the electrode formed by smaller nanoparticles, in which the activation energy decreases and the rate coefficient changes.

**Keywords:** Solid oxide fuel cell- Perovskite- Anode- Electrochemical Impedance Spectroscopy.

## Introducción

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) son dispositivos electroquímicos de alta temperatura que convierten energía química en eléctrica. Recientemente han adquirido protagonismo como solución a la necesidad de modificar la matriz de producción de energía hacia un sistema más sostenible. Estos dispositivos están compuestos por dos electrodos separados por un electrolito denso y generan energía eléctrica de manera continua mientras se le suministre combustible. Pueden operar tanto en modo de celda de combustible (SOFC), generando electricidad, como en modo electrolítico (SOEC), generando hidrógeno. En modo SOFC, el combustible ( $H_2$ ,  $CH_4$ , Syngas, etc) se oxida en el ánodo, mientras que el  $O_2$  del aire se reduce en el cátodo dando lugar a la formación de  $H_2O$ ,  $e^-$  y calor. Para mejorar el rendimiento de las celdas es necesario disponer de materiales de electrodo con características de conducción mixta, iónica y electrónica, así como una microestructura adecuada que favorezca los sitios de reacción. Identificar los mecanismos limitantes, así como aquellos pasos intermedios lentos en las reacciones anódicas y catódicas resulta vital para adoptar estrategias de mejoras en el material. En las jornadas previas (Tagarelli Gaete et al., 2022) se presentaron los avances en la síntesis y caracterización estructural de los materiales  $Pr_4Ni_3O_{10}$  y  $La_{0.1}Sr_{0.9}TiO_3$  (LST), sintetizados por dos métodos diferentes, para ser usados como material de cátodo y ánodo respectivamente. Este trabajo se enfoca en la caracterización electroquímica del material de ánodo LST, así como también en la identificación de los mecanismos limitantes y el efecto de la microestructura en la respuesta electroquímica, continuando con el plan de investigación propuesto para desarrollar la tesis.

## Desarrollo

La fase LST fue sintetizada mediante dos métodos químicos, ambos derivados del método Pechini (Liu et al., 1996). En el primer método, denominado HMTA, se utilizó hexametiltetramina (Baque Laura, 2011) como agente quelante mientras que en el segundo método, denominado EDTA, se utilizó ácido etilendiaminotetraacético (Yoon et al., 2015). El tamaño y morfología de las partículas fueron analizados mediante microscopía electrónica de barrido (SEM) utilizando un microscopio SEM-FEG Nova Nano SEM 230 y microscopía electrónica transmisión (TEM) utilizando un microscopio de alta resolución FEI TECNAI F20. La respuesta electroquímica de los electrodos porosos de LST fue evaluada mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS) en celdas simétricas Ag/electrodo/electrolito/electrodo/Ag. Las celdas fueron fabricadas en configuración electrolito soportadas, el material de electrodo (LST) fue depositado en forma de pintura mediante la técnica de *spin coating* sobre electrolitos comerciales densos (LSGM-P provisto por Fuel cell materials). Además se utilizó una capa de  $La_{0.4}Ce_{0.6}O_2$  (LDC) entre ambos para evitar la reactividad química en la interface LST/LSGM (Zhu et al., 2016). Luego de un tratamiento térmico de 2 h a 1223 K, para asegurar la adecuada adhesión del electrodo al electrolito, se obtuvieron electrodos con un espesor aproximado de  $\sim 50 \mu m$ . Las mediciones de EIS se realizaron utilizando un potenciostato Autolab PGSTAT 30 acoplado a un módulo FRA 2, en un rango de frecuencia desde 1 mHz hasta 1 MHz. Los espectros fueron colectados en un rango de temperatura de 773 K a 1023 K a una presión parcial de hidrógeno ( $pH_2$ ) de 0.7 Atm. Además, se obtuvieron espectros variando la  $pH_2$  entre 0.7 y  $4 \times 10^{-2}$  Atm, manteniendo la presión parcial de vapor de agua constante en 0.03 Atm. Los resultados fueron analizados mediante ajuste por circuitos eléctricos equivalentes (EEC) y confirmados mediante distribución de tiempos de relajación (DRT) (Ghamarinia et al., 2023). La resistencia a la polarización fue calculada mediante el área de los picos de la función  $\gamma(\ln \tau)$  (Gavrilyuk et al., 2017).

## Resultados

En la figura 1 se muestran las imágenes SEM y la distribución del tamaño de grano extraído de las imágenes TEM, de las muestras de LST obtenidas mediante ambos métodos de síntesis. Se puede observar que la muestra sintetizada por el método de HMTA está constituida por aglomerados submicrónicos con alta porosidad y baja conectividad (figura 1 (a)), con un tamaño promedio de grano de 19 nm (figura 1 (b)). La microestructura de la muestra obtenida por el método de EDTA

presenta características diferentes, con aglomerados irregulares y superficies densas (figura 1 (c)), con un tamaño de grano promedio de 29 nm (figura 1 (d)).

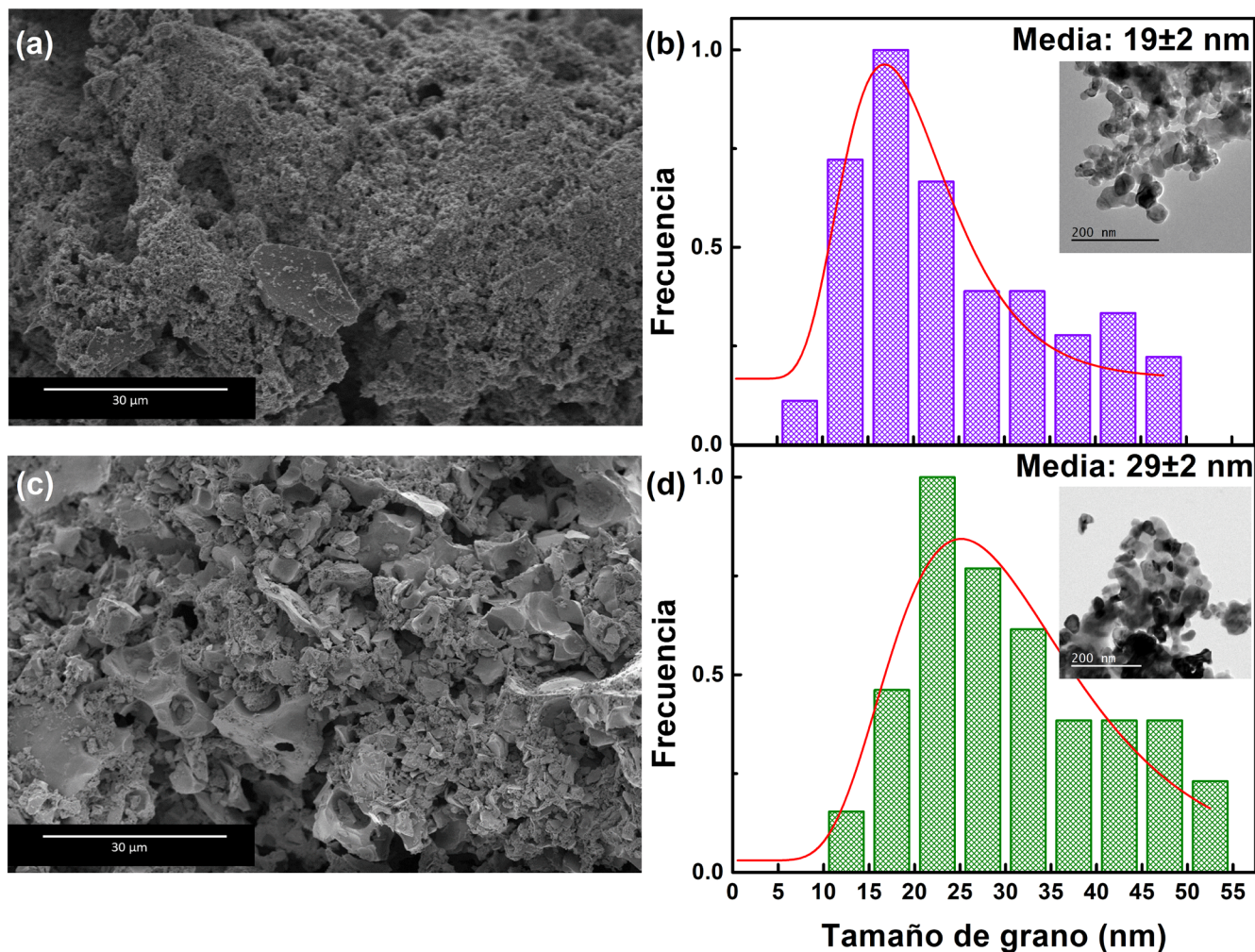


Figura 1: Imágenes SEM de las muestras en polvo LST-HMTA (a) y LST-EDTA (c); distribución del tamaño de grano para las muestras en polvo LST (b) y LST-EDTA (d). Dentro de los histogramas se muestran imágenes TEM de alta resolución representativas de las utilizadas para obtener la estadística.

En la figura 2 (a) se muestra la dependencia de la resistencia de área específica ( $ASR$ ) en función de la temperatura para las celdas simétricas LST-HMTA/LDC/LSGM y LST-EDTA/LDC/LSGM. Se observa que los valores de  $ASR$  de la celda LST-HMTA son menores a los de la celda LST-EDTA en todo el rango de temperatura analizado. Además el menor valor de la energía total de activación ( $\Delta E_A$ ) de la muestra LST-HMTA sugiere que, probablemente debido a su microestructura, su respuesta electroquímica como material de ánodo sea mejor que la de la muestra obtenida por el método de EDTA (Almond & West, 1987).

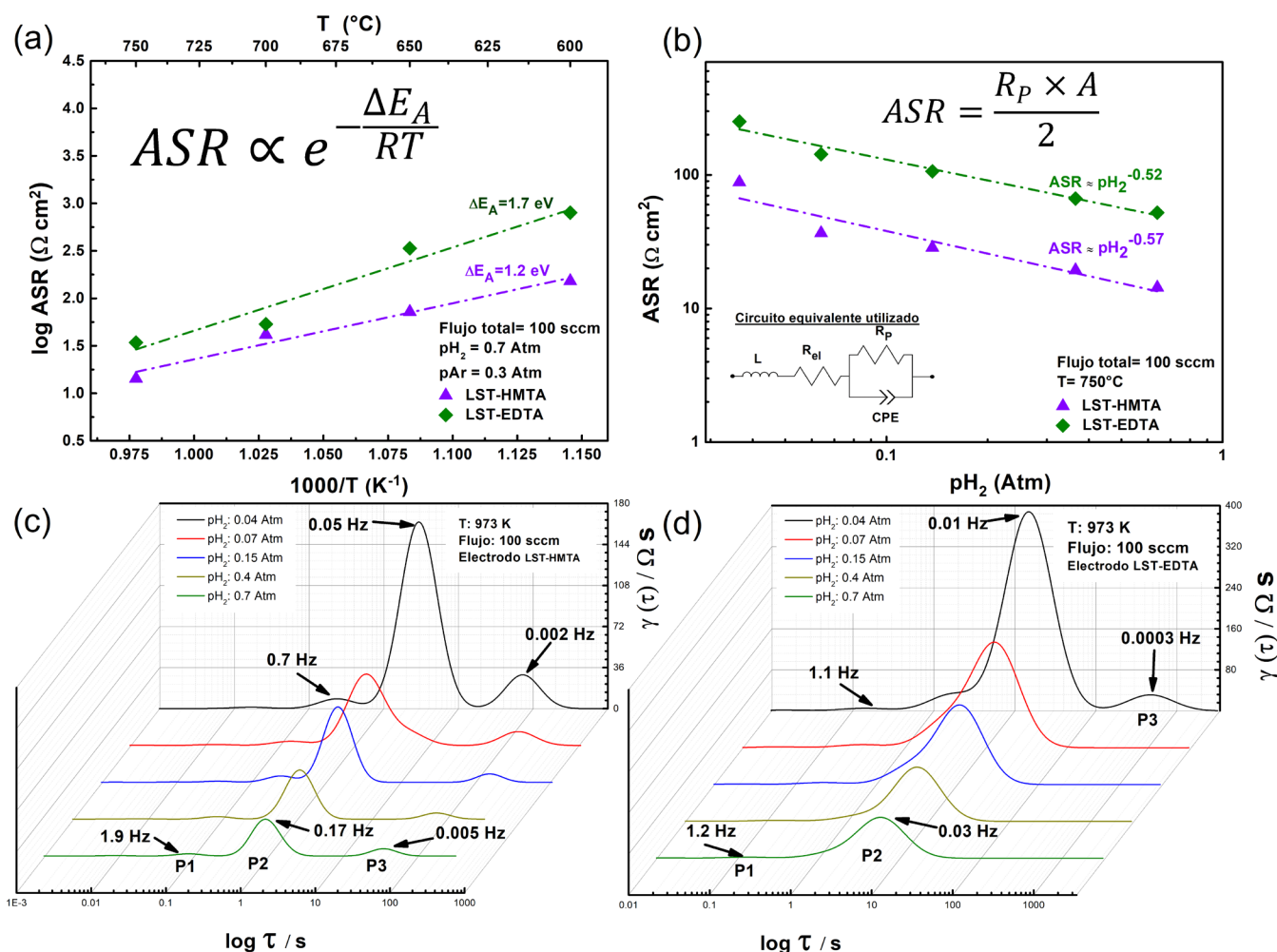


Figura 2: Curvas de Arrhenius de la  $ASR$  para los ánodos de LST (a); evolución de la  $ASR$  en función de la  $p_{H_2}$  para los electrodos LST (b) y espectros DRT en función de la  $p_{H_2}$  para los electrodos LST-HMTA (c) y LST-EDTA (d).

Con el fin de identificar los mecanismos que controlan la reacción de oxidación de hidrógeno (HOR), los espectros de impedancia obtenidos fueron ajustados mediante un EEC. Para ambos electrodos, los mejores resultados de ajuste se obtuvieron utilizando un circuito compuesto por un elemento inductivo ( $L$ ), que representa la inductancia de las conexiones, una resistencia ( $R_{el}$ ), asociada a la resistencia del electrolito en serie con una combinación de una resistencia ( $R_p$ ) en paralelo con un elemento de fase constante ( $CPE$ ). En la figura 2 (b) se muestra la dependencia de la  $ASR$  de los electrodos en función de la  $p_{H_2}$ . La regresión lineal muestra una dependencia de acuerdo a  $ASR \propto (p_{H_2})^{\approx -0.5}$ , donde el exponente está relacionado con la naturaleza del proceso. Según lo propuesto por Deportes (Deportes C, Dudot M, 1994) el valor de la pendiente corresponde a la adsorción disociativa del hidrógeno en la superficie. Cabe destacar que el valor de capacitancia obtenido, aproximadamente  $5 \text{ mF cm}^{-2}$ , también es representativo de ese proceso (Chen et al., 2017; Fu et al., 2006).

El análisis mediante DRT permite obtener información específica y detallada sobre los procesos electroquímicos en casos donde los mecanismos que controlan la HOR están muy próximos en frecuencia y no pueden ser diferenciados mediante el uso de EEC. En la figura (c) y (d) se presentan los espectros de DRT en función de la  $p_{H_2}$  para los electrodos LST-HMTA y LST-EDTA, respectivamente. En estos gráficos, el tiempo de relajación ( $\tau$ ) está relacionado con la frecuencia y el área bajo la curva  $\gamma(\tau)$  es proporcional a la resistencia a la polarización ( $R_p$ ) de cada proceso ((Williams et al., 2023).

En el electrodo LST-HMTA se distinguen tres picos, P3 presente a baja frecuencia ( $< 10^{-2} \text{ Hz}$ ), P2 y P1 a frecuencia media ( $\approx 10^{-2}$  a  $10^1 \text{ Hz}$ ). En el electrodo LST-EDTA, el pico P3 presente a  $\approx 10^{-4}$  solo se observa a muy bajas  $p_{H_2}$ , mientras que los picos de media frecuencia están presentes en el mismo rango que el electrodo de LST-HMTA. Los picos P1 y P3 representan picos satélites del proceso electroquímico principal según el algoritmo de regulación Tikhonov (Ascolani-Yael,

2021; Dierickx et al., 2020). Al graficar la dependencia de la ASR en función de la  $pH_2$  correspondiente al proceso asociado al pico P2, la pendiente para ambos electrodos es aproximadamente  $\approx -0.5$ , consistente con los resultados calculados mediante el uso de EEC.

Respecto de la cinética del proceso, se puede observar un leve desplazamiento en la frecuencia de los picos. En el electrodo de LST-HMTA, la frecuencia de relajación varía entre 0.17 Hz ( $\tau = 0.93$  s) y 0.05 Hz ( $\tau = 3.18$  s), mientras que en el electrodo LST-EDTA varía entre 0.03 Hz ( $\tau = 5.3$  s) y 0.01 Hz ( $\tau = 15.9$  s). El tiempo característico ( $\tau$ ) está relacionado con la tasa de adsorción-disociativa del hidrógeno y de acuerdo al modelo propuesto por Zhu (Zhu et al., 2016) puede ser escrita mediante la siguiente ecuación:

$$\frac{dQ_{Ads}}{dt} = 2k_{Ads}pH_2(\theta_O - \theta_H - \theta_{H_2O})^2$$

El término entre paréntesis representa la cantidad de sitios netos de adsorción en la superficie,  $k_{ads}$  es el coeficiente de velocidad para la reacción de adsorción y el factor 2 se debe a que dos átomos de H son los adsorbidos. De acuerdo a este modelo se puede asociar el desplazamiento en frecuencia de los picos con diferentes  $k_{ads}$ , el cual representa una característica de cada uno de los materiales utilizados. El análisis de los tiempos de relajación indica que el proceso de media frecuencia es más lento en el electrodo de LST-EDTA, probablemente influenciado por la forma y tamaño de las partículas.

El rango de frecuencia o tiempo de relajación en el cual se observa el proceso principal, junto con la pendiente de  $\approx -0.5$  en las curvas de ASR en función de  $pH_2$  y una capacitancia de aproximadamente 5 mF cm<sup>-2</sup> sugieren que este proceso está asociado con la etapa de adsorción disociativa. Además, el electrodo de LST-HMTA muestra una mejor respuesta electroquímica debido a que el menor tamaño de sus nanopartículas, en comparación con el electrodo de LST-EDTA y su microestructura, facilitan la adsorción superficial, reduciendo la energía de activación y modificando el coeficiente cinético de reacción.

## Conclusiones

Se utilizó EIS para investigar el rendimiento electroquímico del electrodo de combustible La<sub>0.1</sub>Sr<sub>0.9</sub>TiO<sub>3</sub> sintetizado por dos métodos diferentes, los cuales permitieron obtener muestras con diferente microestructura. Ambas muestras presentaron tamaños de partículas en el rango nanométrico, pero con distribución de tamaño de grano diferente. Los ensayos de EIS indican que el electrodo de LST-HMTA tiene una menor ASR en todo el rango de temperaturas analizado. Los resultados obtenidos mediante el EEC propuesto fueron confirmados mediante los cálculos de DRT y permitieron identificar como mecanismo limitante de la HOR al proceso de adsorción-disociativa del hidrógeno en la superficie. Finalmente, el menor tamaño de nanopartículas en el electrodo de LST-HMTA podría facilitar la adsorción-disociativa del H<sub>2</sub> debido a la menor energía de activación y la modificación del coeficiente de velocidad de reacción. De este modo, podemos concluir que la microestructura juega un papel crucial no solo en el valor de la ASR sino también en la cinética de los procesos de electrodo.

## Referencias

- Almond, D. P. & West, A. R. (1987). The activation entropy for transport in ionic conductors. *Solid State Ionics*, 23(1–2), 27–35. doi:10.1016/0167-2738(87)90078-6
- Ascolani-Yael, J. (2021). *Decoración Superficial de Cátodos para Celdas de Combustible de Óxido Sólido y su efecto sobre la Reacción de Reducción de Oxígeno*. 043, 243. <http://ricabib.cab.cnea.gov.ar/971/>
- Baque Laura. (2011). *Preparación y caracterización de cátodos de alto rendimiento para celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia*.
- Chen, M., Chen, D., Chang, M., Hu, H., & Xu, Q. (2017). New Insight into Hydrogen Oxidation Reaction on La<sub>0.3</sub>Sr<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.7</sub>Cr<sub>0.3</sub>O<sub>3</sub> Perovskite as a Solid Oxide Fuel Cell Anode. *Journal of The Electrochemical Society*, 164(4), F405–F411. doi:10.1149/2.1571704jes
- Deportes C, Dudot M, F. P. (1994). *Electrochimie des Solides*. Press Universitaires de Grenoble.
- Dierickx, S., Weber, A., & Ivers-Tiffée, E. (2020). How the distribution of relaxation times enhances complex equivalent circuit models for fuel cells. *Electrochimica Acta*, 355. doi:10.1016/j.electacta.2020.136764

- Fu, Q. X., Tietz, F., & Stöver, D. (2006).  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ti}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$  Perovskites as Anode Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of The Electrochemical Society*, 153(4), D74. doi:10.1149/1.2170585
- Gavrilyuk, A. L., Osinkin, D. A., & Bronin, D. I. (2017). The use of Tikhonov regularization method for calculating the distribution function of relaxation times in impedance spectroscopy. *Russian Journal of Electrochemistry*, 53(6), 575–588. doi:10.1134/S1023193517060040
- Ghamarinia, M., Babaei, A., Zamani, C., & Aslannejad, H. (2023). Application of the distribution of relaxation time method in electrochemical analysis of the air electrodes in the SOFC/SOEC devices: A review. *Chemical Engineering Journal Advances*, 15(May), 100503. doi:10.1016/j.ceja.2023.100503
- Liu, W., Farrington, G. C., Chaput, F., & Dunn, B. (1996). Synthesis and Electrochemical Studies of Spinel Phase  $\text{LiMn}_2\text{O}_4$  Cathode Materials Prepared by the Pechini Process. *Journal of The Electrochemical Society*, 143(3), 879–884. doi:10.1149/1.1836552
- Tagarelli Gaete, V. E., Montenegro Hernández, A., Ortiz, M., & Vega Castillo, J. (2022). Desarrollo de métodos de infiltración para optimizar la superficie de óxidos para su aplicación como electrodos de celdas SOFC. *AJEA*, 15. doi:10.33414/ajea.1025.2022
- Williams, N. J., Osborne, C., Seymour, I. D., Bazant, M. Z., & Skinner, S. J. (2023). Application of finite Gaussian process distribution of relaxation times on SOFC electrodes. *Electrochemistry Communications*, 149(January). doi:10.1016/j.elecom.2023.107458
- Yoon, H., Zou, J., Sammes, N. M., & Chung, J. (2015). Ru-doped lanthanum strontium titanates for the anode of solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(34), 10985–10993. doi:10.1016/j.ijhydene.2015.05.193
- Zhu, T., Fowler, D. E., Poepfelmeier, K. R., Han, M., & Barnett, S. A. (2016). Hydrogen Oxidation Mechanisms on Perovskite Solid Oxide Fuel Cell Anodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 163(8), F952–F961. doi:10.1149/2.1321608jes