



UNIVERSIDAD MICHOCANA
DE SAN
NICOLAS DE HIDALGO

9º Foro de Ingeniería e Investigación en Materiales

Cuerpo Académico Consolidado CA-105: Ingeniería y Tecnología de Metales, Cerámicos y Aleaciones



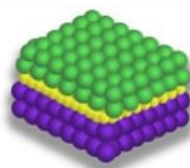
INSTITUTO DE INVESTIGACIONES
METALURGICAS

Síntesis y Caracterización del Ánodo $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ -Ni con Aplicación en celdas SOFC

J. ALVARADO-FLORES¹; I. ESPITIA-CABRERA¹; L. ÁVALOS-RODRÍGUEZ¹; A. REYES-ROJAS²

¹ Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Mich., México.

² Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., CIMAV, Chihuahua, Chih., México.



FORO DE INGENIERÍA E INVESTIGACIÓN EN MATERIALES. **VOL. 9** (2012) 1-7

Editores: E.A. Aguilar, E. Bedolla, C.A. León

© Instituto de Investigaciones Metalúrgicas de la UMSNH

Morelia, MEXICO

ISBN 970-9798-08-1





Síntesis y Caracterización del Ánodo $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ -Ni con Aplicación en celdas SOFC

J. ALVARADO-FLORES¹; I. ESPITIA-CABRERA¹; L. ÁVALOS-RODRÍGUEZ¹; A. REYES-ROJAS²

¹ Facultad de Ingeniería Química, Universidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Morelia, Mich., México.

² Centro de Investigación en Materiales Avanzados, S.C., CIMAV, Chihuahua, Chih., México.

Introducción

Las fuentes alternas de energía son consideradas una opción viable para reducir los costos de producción de energía, debido a que son amigables con el medio ambiente y no generan ningún tipo de contaminación perjudicial. En los sistemas de generación de electricidad a gran escala, las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), muestran varios avances sobre otras tecnologías, ya que presentan una eficiencia de conversión bastante alta (35-55%) y se pueden utilizar con una amplia variedad de combustibles. [1] Hoy en día, los estudios se han orientado en disminuir la temperatura para celdas de temperaturas intermedias (IT-SOFC 400-700°C). [2] Existe gran interés en el desarrollo de nuevos materiales cermet para mejorar la electro-oxidación de los combustibles y reducir la formación de enlaces C-C con la ayuda de electrocatalizadores como Ni, Cu/GDC y perovskita dopada con Ni.[3] Es bien conocido que los óxidos tipo perovskita LaMO_3 (M=Cr, Mn) muestran una elevada actividad catalítica para la oxidación de CO[4]. La mayoría de las investigaciones se han concentrado en la aplicación de los metales de transición (Cu, Co, y Ni) debido a su excelente rendimiento electroquímico.[5] El Ni se utiliza en las celdas SOFC, debido a su alta conductividad eléctrica y excelente actividad electrocatalítica en la reacción del H_2 . [6] Por otro lado, cuando se utiliza con hidrocarburos a alta temperatura, la oxidación electroquímica del CO en la superficie del ánodo debe ser lo suficientemente rápida para prevenir la formación de depósitos de carbón. Por lo tanto, como una alternativa la perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}$ se puede utilizar con adiciones de Ni, estudiar la dinámica de las transformaciones y su relación con las propiedades eléctricas para la posible aplicación en esos dispositivos. Estudios recientes han reportado elevada actividad electroquímica en la perovskita $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ dispersada sobre partículas de NiO.[7] Sin embargo, su estructura cristalina fue parcialmente modificada en La_2NiO_4 y $\text{Sr}(\text{Fe}_{0.5}\text{Co}_{0.5})\text{O}_{2.88}$. En estos óxidos de metales de transición, la reducción de NiO por H_2 ha sido el objeto de los extensivos



estudios [9], debido a que el NiO aparece como un componente en la oxidación de catálisis[8]; pero cuando el óxido está rodeado por otras estructuras cristalinas, el mecanismo de óxido-reducción puede ser modificado. A fin de esclarecer la relación entre el Ni y la variación de la estructura cristalina del compuesto anódico $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}\text{-NiO}$ en este estudio se analiza la dinámica de las transformaciones de fase que se presentan durante la reducción de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}\text{-NiO}$ al compuesto $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ni}$ además de su conductividad eléctrica. Se ha realizado un análisis estructural detallado a través de difracción de rayos X. Además, se examinó la influencia del contenido de Ni/LSCM sobre la cinética y la conductividad eléctrica. La microestructura se observó a partir de la microscopía electrónica de barrido (SEM) y de transmisión (TEM).

Metodología

Preparación de muestras por el método de sol-gel

A través del método sol-gel, se realizó la síntesis de compuestos tipo perovskita $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{3-\delta}\text{-Ni}$ variando la concentración del % en peso de Ni desde 25 hasta 75%. Se utilizaron y disolvieron cantidades estequiométricas de acetatos y acetylacetatos en agua destilada, ácido nítrico, butanol y ácido acético para formar de una solución homogénea y transparente a 60°C. Para mejorar la disolución de la sal, se agregó etilenglicol. La reacción de hidrólisis y condensación se realizó por reflujo de la solución por 12 horas. Los geles se obtuvieron por evaporación lenta a 70°C hasta su completa formación. Después el gel fue secado a 120°C durante 12 horas y entonces se calcinó a 800°C por 1 hora. Se utilizó alcohol polivinílico como formador de poro en todos los cermets, lo cual mantiene un volumen constante a través de la muestra. Las muestras se molieron en un mortero de ágata durante 1 hora, posteriormente los polvos obtenidos fueron prensados de forma axial unidireccional con 1 tonelada de presión por 5 segundos, obteniéndose discos de 1 cm de diámetro y 1 mm de espesor, después se secaron a 110°C durante 24 horas. Posteriormente, los discos se calcinaron desde temperatura ambiente hasta 800°C con una velocidad de calentamiento de 1°C/min en un horno por 2 horas. Una vez que los poros se formaron, las muestras se sinterizaron a 1365°C por 1 hora con una velocidad de calentamiento de 5°C/min. La velocidad de enfriamiento de cada ánodo fue de 5°C/min. Cuando las muestras se sinterizaron, cada una fue reducida en un horno horizontal a 800°C en una atmósfera de 10% H_2 en N_2 con un flujo aproximado de $150\text{cm}^3/\text{min}$.



Caracterización

Concluido el proceso de reducción, cada muestra se analizó por DRX. Los datos de la estructura cristalina para todos los patrones se obtuvieron de referencias conocidas[10]. Los datos cinéticos y la cristalización en estado sólido se obtuvieron in situ a través de TRXRD a 800°C y 1050°C en una atmósfera de 10% H₂ y 90% N₂, con un flujo de ≈150cm³/min. La reducción in situ se obtuvo mediante la recopilación individual del patrón de difracción cada 20 min, en periodos de 8 horas utilizando un detector PSD-50 m MBRAUN. La conductividad eléctrica se obtuvo a través del método de cuatro puntas Van Der Pauw [11] desde temperatura ambiente hasta 800°C, en un horno tubular horizontal equipado con un multímetro digital Hewlett Packard 34970A. Todos los cermets se midieron con un flujo continuo de gas aproximadamente de 50cm³/min con 10% H₂/N₂ (Praxair, 99.9%). Los datos de la evolución microestructural de los ánodos, se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido JEOL-5600 al cual está unido a un equipo EDAX, igualmente, se utilizó un microscopio electrónico de transmisión Philips CM200.

Resultados y Discusión

Difracción de rayos X y análisis morfológico

La figura 1 muestra un gráfico de la intensidad relativa hkl contra el ángulo de difracción para la reacción de reducción isotérmica a una temperatura de 800°C. Se observa que la intensidad de la reflexión cristalográfica del plano (111)_{NiO} disminuye mientras que el plano (111)_{Ni} aumenta de forma simétrica y simultánea, después de un periodo de inducción de 10 min. Luego de 120 min, la intensidad del plano (111)_{NiO} disminuye continuamente pero a una velocidad menor y la intensidad del plano (111)_{Ni} aumenta a la misma velocidad. Este comportamiento no se obtiene cuando se tienen solo partículas de NiO bajo atmósfera reductora de H₂; y por lo tanto hay un problema de difusión.[12] Después del primer ciclo del proceso de reducción a 800°C en atmósfera H₂-N₂; claramente se confirma la fase perovskita La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{0.4}Mn_{0.6}O_{2.85} y la ausencia de cristales de NiO. Sin embargo cuando los ánodos son tratados en un segundo ciclo de reducción a 1050°C, la estructura cristalina de la perovskita es claramente alterada de La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{0.4}Mn_{0.6}O_{2.85} a una estructura tipo A₂BO₄[13] (Fig. 2). A 800°C la fase perovskita es hexagonal y la celda unitaria consta de seis moléculas.

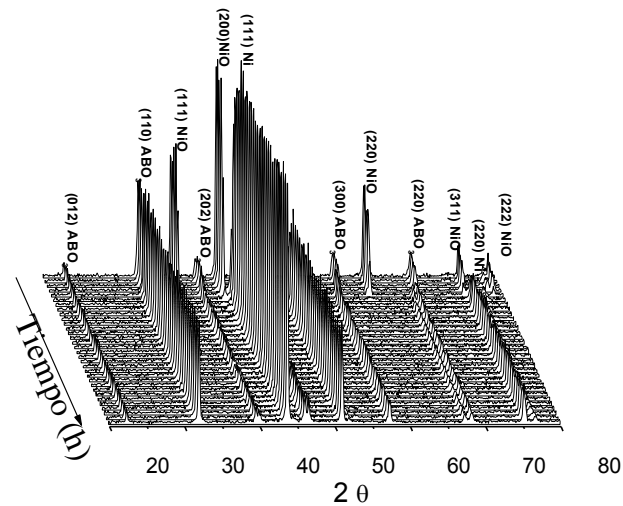


Fig. 1. DRX de la reducción isotérmica para $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{NiO} \rightarrow \text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}\text{-Ni}$ a 800°C en función del tiempo con atmósfera N-H₂ (muestra LSCM6).

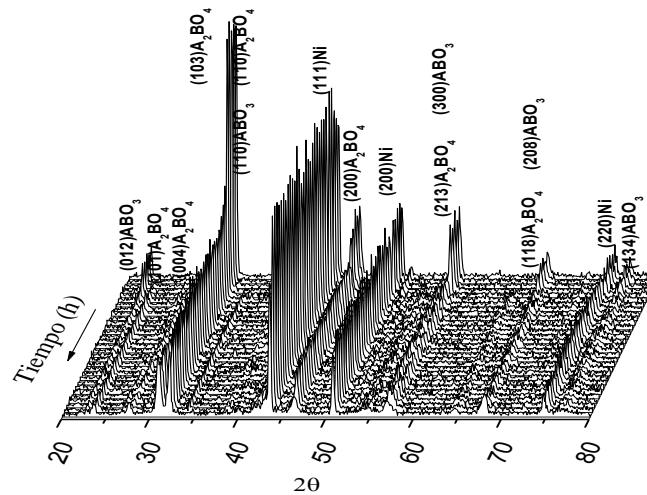


Fig. 2 DRX de la reducción isotérmica para $\text{ABO}_3 \rightarrow \text{A}_2\text{BO}_4$ a 1050°C en función del tiempo con atmósfera H₂-N₂ (muestra LSCM6).

Sin embargo, a 1050°C solo consta de dos moléculas por celda. Esto conduce a una reducción en el contenido de oxígeno de 0.58% a 0.56%. Estudios recientes han demostrado que la estructura perovskita puede ser estabilizada con Ni en un bajo nivel de dopaje. [14] Sin embargo, este indicó que las cantidades excesivas de Ni en solución sólida causa rompimiento de la simetría.



Esta reducción de simetría debido a la transición de fase puede ser causada por la inclinación de las capas adyacentes del octaedro tipo BO_6 cerca de los ejes de rotación de la perovskita hexagonal. [15,16] Además, la presencia de vacancias de oxígeno conduce a un aumento en la energía de adsorción de H_2 y reduce sustancialmente la barrera de energía asociada con la ruptura de los enlaces H-H. Por lo tanto, el desplazamiento de los cationes ($\text{La}^{3+} - \text{Sr}^{2+}$) y ($\text{Cr}^{3+} - \text{Mn}^{3+}$), puede inducir un mecanismo de transformación de fase a la nueva fase tetragonal. Entonces los planos cristalográficos de la perovskita comienzan a desaparecer y simultáneamente los planos cristalográficos de la estructura tetragonal $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{NiO}_{3.95}$ aparecen sin la formación de fases secundarias. Esta transformación de la estructura cristalina puede ser debida a la relativa estabilidad del Mn^{3+} sobre la superficie de la estructura hexagonal (001), la cual induce el movimiento de cationes (La^{3+} , Sr^{2+} , Cr^{3+}) y estabiliza la fase con vacancias de oxígeno a alta temperatura en atmósfera de H_2 , reordenándose en una nueva estructura tetragonal A_2BO_4 con una reducción de oxígeno del 2%. En la figura 3, se observa la microestructura del ánodo con 25% en peso antes y después del proceso de reducción. El análisis morfológico mostró que los cerámicos tienen la misma morfología y una perovskita con tamaño promedio de partícula de $0.5\mu\text{m}$. Con EDS, se observaron partículas con estructura perovskita alrededor de las partículas de NiO. Estas partículas de NiO, varían de tamaño entre 1 y $2\mu\text{m}$. Las observaciones concuerdan con el comportamiento de la cinética del proceso de reducción, debido a que obstruyen las partículas de perovskita.

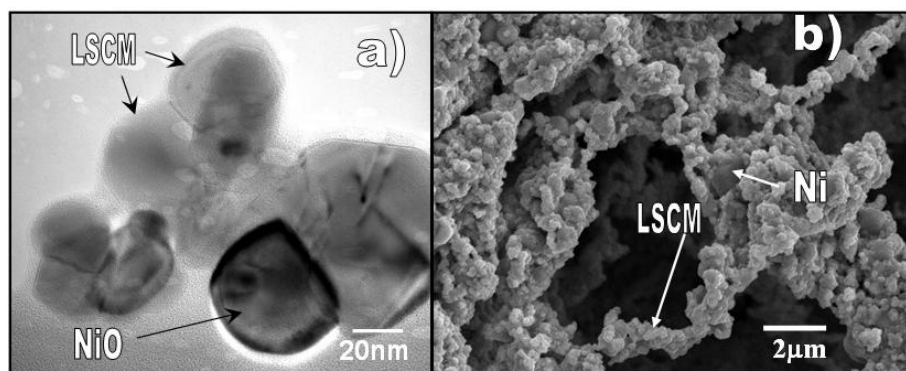


Fig. 3. SEM de la muestra LSCM1 sinterizada a 1365°C por 1 hora. Antes (a) y después (b) del proceso de reducción.



Conductividad eléctrica

En la gráfica de la figura 4a, se muestra el comportamiento de la conductividad eléctrica de los cerámicos desde la temperatura ambiente hasta 800°C. Se presenta un comportamiento tipo semiconductor para todas las muestras desde 25 hasta 75% en peso de Ni. El cambio de la conductividad eléctrica se atribuye al aumento en el contenido del Ni, porque cuando la cantidad de Ni aumenta, la conductividad eléctrica también. Las composiciones de Ni de 65 y 75% muestran la conductividad máxima en relación a la temperatura, sin embargo, las composiciones de Ni de 25 a 55% muestran la conductividad mínima en todo el rango de temperatura 25-800°C.

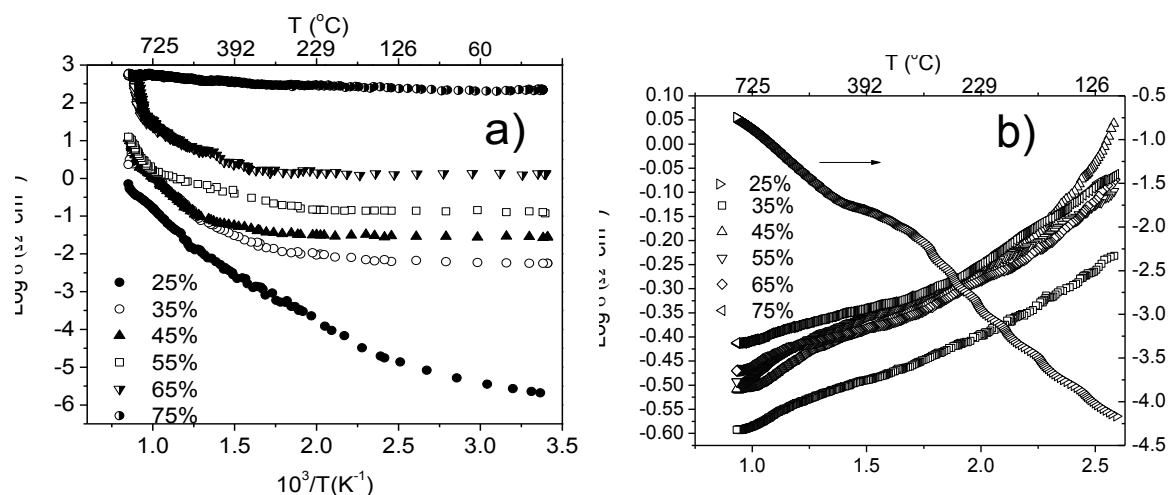


Fig. 4. Conductividad eléctrica de los ánodos LSCM-XNi en atmósfera de H_2-N_2 . a) 800°C y b) 1050°C.

Para las fases en base al compuesto $La_{0.7}Sr_{0.3}Cr_{0.4}Mn_{0.6}O_{2.85}-Ni$, la tendencia experimental de los datos de conductividad, sugieren que los ánodos con 35 y 45% de Ni son los más adecuados para utilizarse en celdas SOFC.[17] Además, otros estudios indican que el Ni aumenta la resistencia a la polarización en el ánodo, cuando su concentración excede el 50%. Por otro lado, los cerámicos cristalizados a 1050°C (Fig. 4b) muestran un comportamiento tipo semiconductor solo cuando la concentración de Ni fue de 25%. Sin embargo, cuando la concentración de Ni aumenta, cambia el perfil de la conductividad de semiconductor a un comportamiento tipo metálico. En este caso, el comportamiento metálico domina cuando la concentración de Ni aumenta de 35 a 75%. Por lo tanto, estos resultados sugieren un correcto comportamiento de conductividad en la medida que la



concentración no sobrepase el 25%. Después de este valor el proceso es controlado por un comportamiento metálico. De acuerdo a estos resultados, se puede afirmar que, la ruptura de la simetría de la perovskita hexagonal ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}$) a la estructura tetragonal ($\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{NiO}_{3.95}$), muestra una drástica disminución de la conductividad eléctrica.

Conclusión

Se sintetizaron a través del método sol-gel compuestos tipo perovskita con adiciones de Ni. Se obtuvo la reducción de $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}-\text{NiO} \rightarrow \text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}-\text{Ni}$ a 800°C sin evidencia de estructuras cristalinas intermedias. Se encontró que existe un problema de difusión. Existe ruptura de simetría en la perovskita la cual puede ser producida debido a la introducción de cationes de Ni^{2+} en la solución sólida, cuando la temperatura aumenta cerca de 1050°C . Los resultados en conductividad eléctrica de los ánodos $\text{La}_{0.7}\text{Sr}_{0.3}\text{Cr}_{0.4}\text{Mn}_{0.6}\text{O}_{2.85}-\text{Ni}$, permiten concluir que las muestras con 35% y 45% en peso de Ni, son los materiales más aceptables para aplicarse como ánodos en celdas de combustible de óxido sólido debido a su comportamiento.

Referencias

- [1] D. Cocco, T. Vittorio, *Energy Convers. Manage.*, 50 (2009) 1040.
- [2] A. Kumar, V. Sankaranarayanan, *Appl. Phys. A – Mater. Sci. Process*, 98 (2010) 367.
- [3] G. Brunaccini, *J. Hydrogen Energy*, 33 (2008) 3150-3152.
- [4] W.F. Libby, *Science*, 171 (1971) 499.
- [5] J. Wan, J. Zhu, J. Goodenough, *Solid State Ionics*, 177 (2006) 1211.
- [6] S. Primdahl, M. Mogensen, *Solid State Ionics*, 152–153 (2002) 597.
- [7] M. Lo Faro, D. La Rosa, I. Nicotera, V. Antonucci, *Appl. Catal. B – Environ.*, 89 (2009) 49.
- [8] Tae-Yeol Jeon, Sung Jong Yoo, Yong-Hun Cho, Soon Hyung Kang, Yung-Eun Sung, *Electrochem. Commun.*, 12 (2010) 1796.
- [9] B. Jankovic, B. Adnadevic, S. Mentus, *Chem. Eng. Sci.*, 63 (2008) 567.
- [10] JCPDS-International Centre for Diffraction Data, Copyright (C) JCPDS-ICDD 2008, cards 01-089-7128, 01-089-4461, 01-081-2084.
- [11] L.J. Van der Pauw, *Philips Res. Rep.*, 13 (1958) 1.
- [12] Haifeng Wang, Feng Liu, Tao Zhang, Gencang Yang, Yaohe Zhou, *Acta Mater.*, 57 (2009) 3072.
- [13] *Inorganic Crystal Structure Database ICSD version 2009-1* (atomic positions).
- [14] V.V. Vashook, D. Franke, J. Zosel, K. Ahlborn, L. Vasylechko, W. Fichtner, U. Guth, *Solid State Ionics*, 179 (2008) 135.
- [15] A.M. Glazer, *Acta Cryst.*, B28 (11) (1972) 3384.
- [16] M.T. Dove, *Am. Mineral.*, v82 (1997) 213.
- [17] J. Molenda, K. Swierczek, W. Zajac, *J. Power Sources*, 173 (2007) 657.