

# Síntesis y caracterización de $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ ( $x= 0.3, 0.5, 0.7$ ): Posibles aplicaciones en celdas de combustible de óxido sólido

María Elizabeth Flores-Guerrero<sup>A</sup>, Alan J. Salazar-Rodríguez<sup>B</sup>, Leonardo Chávez-Guerrero<sup>A</sup>, René Fabián Cienfuegos Pelaes<sup>A</sup>, Moisés Hinojosa Rivera<sup>A</sup>

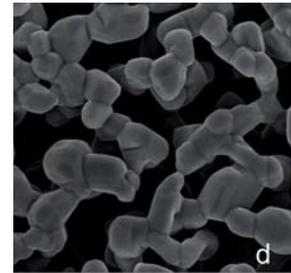
<sup>A</sup> Facultad de Ingeniería Mecánica y Eléctrica, UANL

leonardo.chavezgr@uanl.edu.mx

<sup>B</sup> Facultad de Ciencias Químicas, UANL

## RESUMEN

Las estructuras tipo perovskita son materiales comúnmente usados como cátodos de celdas de combustibles de óxido sólido. En el presente trabajo, las perovskitas han sido sintetizadas mediante ruta Sol-Gel usando sales metálicas y agentes complejantes. Los polvos obtenidos fueron calcinados a 1000 °C durante 5h para lograr una estructura cristalina. Análisis térmicos y de rayos X han mostrado la existencia de la fase de  $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ . Las imágenes de MEB dieron evidencia de los cambios en la microestructura debido a la cantidad de cobalto. Con estos resultados, se demostró la confiabilidad de producir una familia de compuestos ( $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ ) importantes para el desarrollo de celdas de combustible.



## PALABRAS CLAVE

Cátodo, puntos de contacto triple, microestructura, Sol-Gel modificado.

## ABSTRACT

Perovskite structures are materials used as cathodes in solid oxide fuel cells applications. In the present work, the perovskites were synthesized through a Sol-Gel route using metal salts and complexing agents. The obtained powders were calcined at 1000 °C for 5h to achieve a crystalline structure. The TGA and XRD have shown the existence of the  $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$  phase. The SEM images evidenced the changes of the microstructure due to the amount of cobalt. With these results, it was demonstrated the reliability of producing a family of important compounds ( $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ ) for the development of fuel cells.

## KEYWORDS

Cathode, triple-phase boundary, microstructure, modified Sol-Gel.

## INTRODUCCIÓN

Las Celdas de Combustible de Óxido Sólido ó “SOFC”, por sus siglas en inglés (Solid Oxide Fuel Cell), tienen el potencial de convertirse en una tecnología para generar energía rentable en un futuro próximo. Los materiales para SOFC están constituidos por cinco componentes clave que son: el ánodo, electrólito,

cátodo, las interconexiones y los sellos.<sup>1-2</sup> Por lo tanto, es necesario conocer la función y los requisitos necesarios para las aplicaciones específicas en SOFC; por ejemplo, la reducción electroquímica del oxígeno tiene lugar en el cátodo.<sup>3</sup> Con el fin de optimizar esta reacción, el cátodo debe tener una alta conductividad electrónica, un coeficiente de expansión térmico compatible con otros componentes de la celda y compatibilidad química con el electrolito, porosidad apropiada para permitir la difusión de oxígeno gaseoso a través de la interfaz cátodo/electrolito, una estructura estable durante la manipulación y funcionamiento bajo una atmósfera oxidante y una elevada actividad catalítica.<sup>3-4</sup> Uno de los materiales más comunes para altas temperaturas (800-1000 °C) es una mezcla del compuesto basado en manganita  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3\pm\delta}$  (LSM) y óxido de circonio estabilizado con itrio (YSZ).<sup>5</sup> Estos materiales han sido reconocidos como buenos conductores iónicos cuando se aplican en las celdas de combustible. El diseño microestructural es muy importante en el rendimiento del cátodo; por lo tanto, el objetivo principal cuando el material se sintetiza es reducir al mínimo las pérdidas óhmicas mediante el aumento de los puntos de contacto triple (cátodo, electrolito, y oxígeno). En general, es preferible que la celda (SOFC) funcione a una temperatura intermedia (600-700 °C), lo que sólo es posible cuando se alcanza la suficiente conductividad iónica en el electrolito.<sup>6</sup> Al disminuir la temperatura de trabajo de las celdas y probar diferentes materiales, las aplicaciones más prácticas pueden implementarse con éxito debido a la reducción de los costos y el aumento de vida útil de los materiales sin degradación o reacción en la interfaz cátodo/electrolito.<sup>4-7</sup> Existen varios métodos para preparar perovskitas; por la vía de estado sólido, tal como el molino de bolas,<sup>8</sup> calcinar polvos,<sup>9</sup> o por vía húmeda, tales como: congelación,<sup>10</sup> secado por pulverización,<sup>6</sup> surfactantes,<sup>6</sup> Pechini,<sup>11</sup> sol-gel,<sup>12,13</sup> co-precipitación<sup>10</sup> y sales fundidas de nitrato.<sup>14</sup> La red de la perovskita puede tolerar una sustitución múltiple de cationes con pequeños cambios en la estructura, logrando propiedades que pueden ser explotadas para obtener el material deseado consiguiendo una estructura estable. La ruta Sol-Gel posee ciertas ventajas, entre las cuales se encuentran: la homogeneidad, el control de la morfología y la posible obtención de partículas submicrométricas.

Además, puede lograrse una composición específica debido a que la mezcla se produce en la escala atómica. El compuesto  $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$  ha sido estudiado ampliamente después del primer reporte que data de hace 40 años, principalmente por sus propiedades electrónicas, magnéticas<sup>15</sup> y su uso como material de interconexión.<sup>16</sup> En efecto, al dopar con cobalto la perovskita tipo  $\text{LaNiO}_3$  (que tiene una alta conductividad electrónica a temperatura ambiente), es posible mejorar su rendimiento a pesar de ser inestable por encima de 850 °C. Posteriormente Chiba *et al.*,<sup>9</sup> en una serie de experimentos con  $\text{LaNiMO}_3$  [ $M=\text{Al, Fe, Ga, Cr, Mn, Co}$ ], encontró que el cobalto permite la mayor conductividad a 812 °C,<sup>9</sup> seguido por el hierro, mientras que el resto de los elementos arrojaron valores de conductividad de hasta dos órdenes de magnitud inferiores. El objetivo del presente trabajo de investigación fue evaluar al  $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x=0.3, 0.5, 0.7$ ) sintetizado por la ruta del Sol-Gel modificado como un material para cátodo de SOFCs trabajando a una temperatura intermedia. Además se analiza la influencia de la cantidad de cobalto en la estructura del material producido.

## EXPERIMENTAL

Se prepararon tres composiciones de  $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$  mediante ruta Sol-Gel, donde los valores de  $x$  fueron 0.3, 0.5 y 0.7 siguiendo un procedimiento experimental semejante al reportado por Pechini.<sup>11</sup> Se utilizaron materiales de grado reactivo de los nitratos  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  que fueron mezclados y disueltos en agua desionizada. Se mezclaron agentes quelantes y poliméricos tales como el hexametilentetramina (HMTA), acetil acetona (Acac) y ácido acético con una relación molar apropiada con los cationes para obtener la solución. La relación de HMTA a iones metálicos fue de 3:1, mientras que la relación utilizada de HMTA/Acac fue de 1:1. La solución resultante se sometió a un calentamiento de 65 °C durante 10 minutos con agitación magnética constante.<sup>13</sup> Posteriormente, la mezcla formada fue tratada a una temperatura de 300 °C por espacio de 1 hora. Como resultado, se obtuvieron precursores de polvos amorfos que, enseguida, fueron calcinados a 1000 °C por 5 horas a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min. Las muestras fueron etiquetadas como LNC37 para  $\text{LaNi}_{0.3}\text{Co}_{0.7}\text{O}_3$ , LNC55 para  $\text{LaNi}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_3$

y LNC73 para  $\text{LaNi}_{0.7}\text{Co}_{0.3}\text{O}_3$ . Para determinar la estructura cristalina de las muestras obtenidas, se utilizó difracción de rayos X de alta temperatura (HT-XRD) mediante la exploración del intervalo de  $10$  a  $90^\circ$ . Además, se usó un difractómetro PANalytical X'Pert PRO de polvos con una configuración de  $2\theta$  (radiación  $\text{Cu K}\alpha$ ,  $\lambda=0.15406$  nm, incremento de  $0.02^\circ$  y tiempo de adquisición de  $= 2.0$  s). Todos los datos obtenidos fueron analizados utilizando la base de datos del equipo. Las imágenes de MEB (microscopio electrónico de barrido) de las muestras fueron realizadas usando el microscopio electrónico de barrido SEM-FEG con EDX modelo LEICA S440. El análisis termogravimétrico de los polvos amorfos se llevó a cabo a temperaturas de  $25$  a  $1000^\circ\text{C}$ .

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las curvas termogravimétricas son presentadas en la figura 1. En ellas se muestra una pérdida de masa inicial de aproximadamente  $7\%$  en el intervalo de temperatura de  $20$  a  $100^\circ\text{C}$ , atribuida a la pérdida de agua. Una segunda pérdida de peso de  $72\%$  se observa en el intervalo de  $300$  a  $400^\circ\text{C}$  debido a la descomposición del material residual de síntesis para producir el óxido de perovskita. En el caso de LNC37 la pérdida de masa es de sólo  $50\%$  lo que puede atribuirse al método de síntesis debido a que se necesita menos material, incluso para una reacción similar, ya que las cantidades están basadas en la proporción de Ni. Por ejemplo, la cantidad total de nitratos necesaria para la síntesis de LNC37 es  $36.19$  g, mientras que para LNC55 sólo se requieren  $21.71$  g.

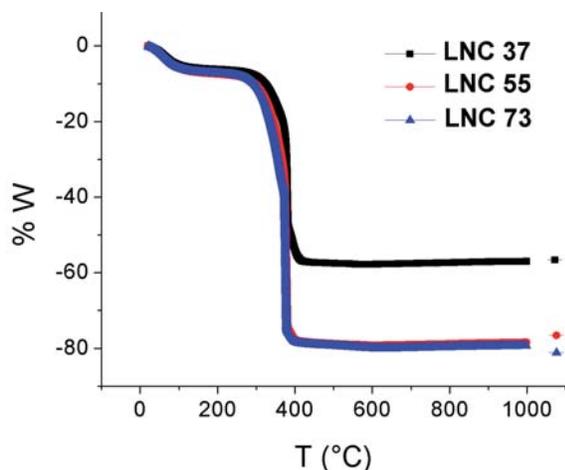


Fig. 1. Análisis TG que muestra los cambios hasta la cristalización a  $1000^\circ\text{C}$ .

La estructura polimérica se descompone por encima de  $400^\circ\text{C}$  y conduce a la formación de polvo amorfo, es decir una reacción exotérmica de combustión. El producto remanente se calienta a  $1000^\circ\text{C}$  para obtener finalmente una fase cristalina.

En la figura 2 se muestra el difractograma de rayos X (HT-XRD) donde se encuentra la cristalización completa seguida del material amorfo. La información mostrada en la gráfica indica que a  $400^\circ\text{C}$  es el punto de partida para la cristalización. Los picos correspondientes al platino se deben al material que compone los contenedores del polvo durante el ensayo. Todos los picos coinciden con la estructura cristalina de la perovskita, demostrando que se obtiene un compuesto puro. El LNC73 es representado en la figura 2(c), donde se muestra la inestabilidad (picos amplios) en las primeras etapas de calentamiento en el intervalo de  $350$  a  $450^\circ\text{C}$ , sin embargo al final se alcanza la cristalización completa.

Las pruebas preliminares de estabilidad se llevaron a cabo mezclando los materiales (LCN)

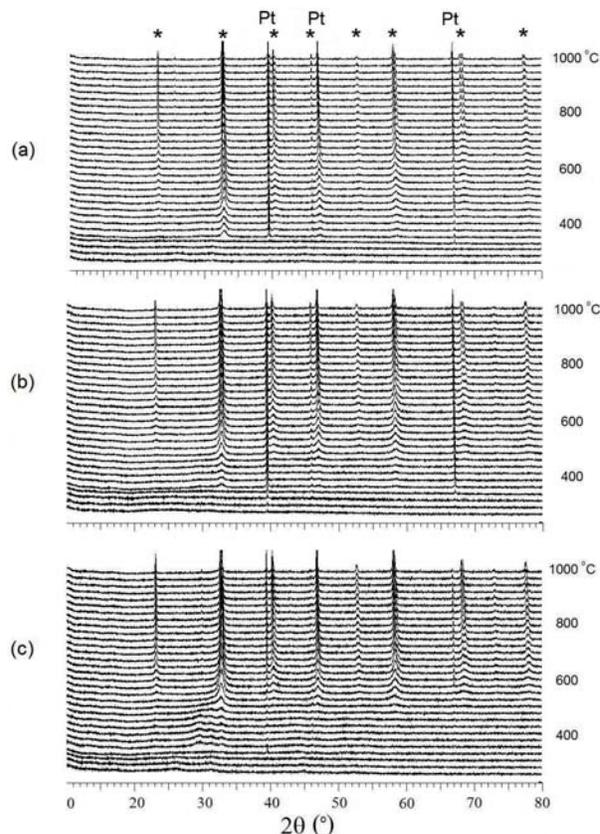


Fig. 2. XRD de alta temperatura, muestra los perfiles de cristalización de la perovskita (\*) en (a) LNC37, (b) LNC55 y (c) LNC73.

con la YSZ. Posteriormente se calentó la muestra hasta la temperatura de 1000 °C durante 5 h. En el difractograma de rayos X no se percibieron picos de impureza, lo que sugiere, que no hay una reacción aparente en la interfaz y demuestra que estos materiales producidos tienen potencial para ser usados como cátodo en SOFC. La estabilidad a largo plazo puede alcanzarse incluso en el caso de que ocurra la reacción entre cátodo/YSZ, ya que existen otras alternativas de electrolitos como óxido de circonio dopado con óxido de cerio, gadolinio, samario, itrio y calcio, con lo que se pueden obtener mejores resultados.<sup>17</sup> Por supuesto, se necesitan más estudios para concluir la viabilidad de estos nuevos materiales.

Un hecho importante es que la fase perovskita no existe al comenzar el calentamiento (por debajo de 400 °C) y los cristales se forman *in situ* cuando la temperatura de los polvos supera los 400 °C como anteriormente se mostró en la figura 2. En todos los casos, puede identificarse un pico bien definido en el difractograma a 600 °C, temperatura a la cual la estructura se vuelve más cristalina, para finalmente obtener la fase completa a 1000 °C. Una ventaja de este método es el tiempo necesario para alcanzar la cristalización, pues se necesitan sólo cinco horas para convertir el polvo amorfo en un material cristalino completo, mientras que otros métodos requieren una cantidad excesiva de tiempo a una temperatura elevada para obtener la fase en un estado puro. En general, el método de estado sólido consiste en mezclar los polvos de óxidos en el molino de bolas y sinterizar, para finalmente calcinar a una temperatura tan alta como 1450°C. Posteriormente, debe añadirse un tiempo de manipulación adicional al necesario para alcanzar una temperatura elevada y conseguir la fase final. Por otro lado, mediante Sol-Gel, el material puede ser obtenido poco después de la mezcla de las soluciones como se observó con la prueba de XRD de alta temperatura, esto se muestra en la figura 2.

Los resultados de rayos X concuerdan plenamente con los resultados previos de TGA, donde la pérdida de peso puede ser detectada paso por paso. Aunque la figura 2 (b) y (c) muestran inestabilidades debido a la pérdida de peso masiva (80%), la figura 2 (a) presenta un aspecto plano con una reacción

más controlada y con un punto de cristalización de partida bien definido. Por lo tanto, se puede inferir que el método puede haber influido en la estructura y propiedades como se informó en trabajos anteriores.<sup>4</sup> En resumen, es bien sabido que el rendimiento del cátodo depende de sus propiedades microestructurales y morfológicas, por lo cual, dichas características deben ser bien controladas y comprendidas.

En las figuras 3 (a-c) se muestra una mezcla de YSZ y los materiales de cátodo, mientras que las perovskitas puras aparecen en las figuras 3 (d-f). La figura 3 (a-c) muestra pequeñas partículas de YSZ de aproximadamente 150 nm de diámetro, así como los granos más grandes de material catódico. En la figura 3(d), correspondiente a LNC37 se observan partículas de entre 170 y 600 nm con forma semiesférica. En la figura 3 (e) pueden verse formas redondas alargadas de LNC55, las partículas son cada vez más grandes y la interacción entre ellas produce una estructura más compacta. En la figura 3 (f), LNC73, se observa una estructura con caras planas; como la composición se aproxima a la estructura de la  $\text{LaNiO}_3$ , los granos se hacen más compactos generando una estructura con menos espacio libre disponible (sólido). Con todas estas micrografías, es posible concluir que el aumento de la cantidad de cobalto promueve la porosidad y la formación de estructuras de forma redonda, lo que podría ser favorable para el libre acceso al flujo de aire que pasa a través del material. Teniendo en cuenta las tres muestras, se puede observar en las figuras 3 (a-c) que la cantidad de YSZ interactuando con el cátodo es mayor cuando aumenta la cantidad de cobalto (LNC37) porque las partículas de YSZ pueden pasar fácilmente a través de los canales, lo cual es ampliamente recomendado en la producción de buenos materiales para cátodo.

## CONCLUSIONES

Se sintetizó un material catódico con posible aplicación en SOFC, con diferentes composiciones de  $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$  ( $x=0.3, 0.5, 0.7$ ) sin contaminación de fase. La cristalización del material comienza a 400 °C de acuerdo a los datos de difracción de rayos X de alta temperatura, los cuales también confirman la presencia de compuestos puros. Se analizó la

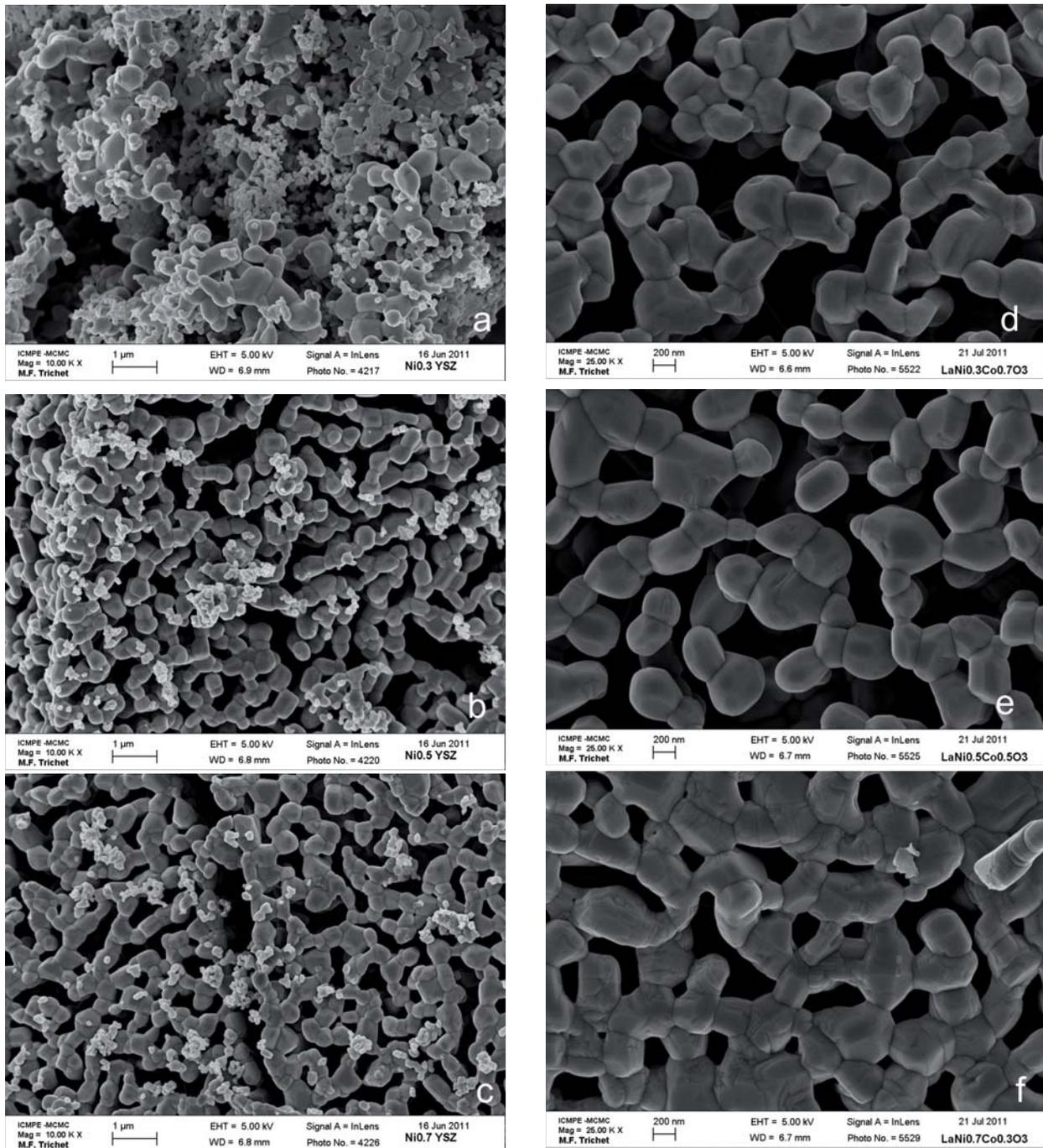


Fig. 3. Micrografías que muestran la mezcla de YSZ/ $\text{LaNi}_x\text{Co}_{1-x}\text{O}_3$ , donde  $x = 0.3, 0.5, 0.7$  en (a), (b) y (c) respectivamente y solamente el material de cátodo en (d), (e) y (f) respectivamente.

influencia de la composición de la estructura, encontrando que LNC37 tiene una estructura abierta con granos redondeados y con probabilidad de que tenga un mejor rendimiento si se utiliza como un cátodo para SOFC. Por otra parte, el LNC73 tiene una estructura más sinterizada con poros menos

abiertos y granos que muestran caras planas. El LNC55 tiene una estructura intermedia que muestra la posibilidad de controlar la microestructura a través de la composición del material, abriendo la posibilidad de diseñar un material con las propiedades deseadas.

## REFERENCIAS

1. Keegan C. Wincewicz, Joyce S. Cooper., Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *J. Power Sources* 140, 280-296 (2005).
2. Zongping Shao, Wei Zhou, Zhonghua Zhu., Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Prog. Mater Sci* 57, 804-874 (2012).
3. San Ping Jiang., Nanoscale and nano-structured electrodes of solid oxide fuel cells by infiltration: Advances and challenges. *Int. J. Hydrogen Energy* 37, 449-470 (2012).
4. Stephen J. Skinner., Recent advances in Perovskite-type materials for solid oxide fuel cell cathodes. *Int. J. Inorg. Mater* 3, 113-121 (2001).
5. Zhiyi Jiang, Changrong Xia, Fanglin Chen., Nano-structured composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cells via an infiltration/impregnation technique. *Electrochim. Acta* 55, 3595-3605 (2010).
6. José M. Serra, Hans-Peter Buchkremer., On the nanostructuring and catalytic promotion of intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) cathodes *J. Power Sources* 172, 768-774 (2007).
7. Marko Hrovat, Nikolaos Katsarakis, Klaus Reichmann, Slavko Bernik, Danjela Kuščer, Janez Holc., Characterisation of  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  as a possible SOFC cathode material. *Solid State Ionics* 83, 99-105 (1996).
8. Jintawat Chaichanawong, Kazuyoshi Sato, Hiroya Abe, Kenji Murata, Takehisa Fukui, Tawatchai Charinpanitkul, Wiwut Tanthapanichakoon And Makio Naito., Formation of strontium-doped lanthanum manganite ( $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$ ) by mechanical milling without media balls. *Advanced Powder Technol* 17 613-622 (2006).
9. Reiichi Chiba, Fumikatsu Yoshimura, Yoji Sakurai., An investigation of  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_3$  as a cathode material for solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 124, 281-288 (1999).
10. A. Tarancón, G. Dezanneau, J. Arbiol, F. Peiró, J.R. Morante., Synthesis of nanocrystalline materials for SOFC applications by acrylamide polymerization. *J. Power Sources* 118, 256-264 (2003).
11. Pechini M. Method of preparing lead and alkaline earth titanates and niobates and coating method using the same to form a capacitor, in US Patent; 1967.
12. Chia Siang Cheng, Lan Zhang, Yu Jun Zhang, San Ping Jiang., Synthesis of  $\text{LaCoO}_3$  nano-powders by aqueous gel-casting for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics* 179, 282-289 (2008).
13. P. Lenormand, M. Rieu, R.F. Cienfuegos P., A. Julbe, S. Castillo, F. Ansart., Potentialities of the sol-gel route to develop cathode and electrolyte thick layers Application to SOFC systems. *Surf. Coat. Technol* 203, 901-904 (2008).
14. Jun Yang, Runsheng Li, Junyi Zhou, Xiaoci Li, Yuanming Zhang, Yulin Long, Yongwang Li., Synthesis of  $\text{LaMO}_3$  ( $M=\text{Fe, Co, Ni}$ ) using nitrate or nitrite molten salts. *J. Alloys and Comp* 508, 301-308 (2010).
15. K. P. Rajeev and A. K. Raychaudhuri., Quantum corrections to the conductivity in a perovskite oxide: A low-temperature study of  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  ( $0 \leq x \leq 0.75$ ). *Phys. Rev. B* 46, 1309-1320 (1992).
16. Om Parkash.,  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_3$  as interconnection materials. *Mater. Sci. Bull.* 1, 67-69 (1979).
17. Per Hjalmarsson, Mogens Mogensen.,  $\text{La}_{0.99}\text{Co}_{0.4}\text{Ni}_{0.6}\text{O}_3-\delta-\text{Ce}_{0.8}\text{Gd}_{0.2}\text{O}_{1.95}$  as composite cathode for solid oxide fuel cells. *J. of Power Sources* 196, 7237-7244 (2011).