

## XXXI Congreso Argentino de Química

Sección 13: Nanoquímica y Nanotecnología

### BORDES DE GRANO DE NANOPELICULAS DE CERIA DOPADA USADAS PARA ELECTROLITOS DE CELDAS DE COMBUSTIBLE IT-SOFC

Mario Bianchetti y Noemí E. Walsøe de Reca

DEINSO (Departamento de Investigaciones en Sólidos) **CITEDEF, UNIDEF** (MINDEF-CONICET),  
Juan Bautista de La Salle 4397, Villa Martelli (B1603ALO) Buenos Aires, Argentina  
([walsoe@citedef.gob.ar](mailto:walsoe@citedef.gob.ar))

#### • Introducción

Las celdas o pilas de combustible son consideradas dispositivos prometedores para generar energía limpia convirtiendo la energía química en eléctrica. Entre ellas, las celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs: Solid Oxide Fuel Cells) que, si bien operan con H<sub>2</sub> puro poseen la ventaja de poder ser operadas con hidrocarburos ya que exhiben reformado interno. Las pilas de combustible comerciales, actualmente empleadas son las HT-SOFCs, de alta temperatura con HT= (800-1200)°C, usadas en grandes equipos generadores de electricidad para zonas rurales o áreas alejadas de centros urbanos. La desventaja que presentan proviene de la alta temperatura de operación (T<sub>op</sub>) lo que produce un importante desgaste en los materiales usados para su construcción y por requerir el uso de materiales nobles para sus conexiones. En consecuencia, se realizan importantes esfuerzos con el fin de encontrar nuevos materiales para electrodos y electrolitos que permitan disminuir la T<sub>op</sub>. Es así que surgen las IT-SOFCs que funcionan a temperatura intermedia con IT = (550-700)°C, evitando problemas de degradación de los materiales debidos al ciclado térmico, a la rápida difusión en las interfaces (o intercaras) y permitiendo reducir el costo de los materiales de interconexión.

Las cerámicas de ceria (óxido de cerio) dopadas con óxido de itrio -Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CYO) u óxido de samario -Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CSO) son consideradas materiales promisorios para los electrolitos de pilas de combustible del tipo SOFC debido a su alta conductividad por oxígeno. Por otra parte, al emplearse en pilas que trabajan a una T<sub>op</sub> menor se pueden usar CYO y CSO nanocristalinos con las consabidas ventajas que esto implica. En trabajos previos, los autores estudiaron las propiedades eléctricas de CYO y CSO en función del tamaño de grano empleando EIS (Espectroscopía de Impedancia Electroquímica) [1, 2]. Se encontró un aumento remarcable en la conductividad iónica total de un orden de magnitud en comparación con la conductividad intrínseca en volumen de las cerámicas microcristalinas convencionales atribuido al predominio de la conducción por borde de grano [3]. Estos materiales se han caracterizado con DRX, FESEM y TEM (HRTEM) y se han estudiado los factores microestructurales de las nanopelículas que pueden afectar la conductividad.

Los requerimientos necesarios para los electrolitos de pilas de combustible son: estabilidad química, alta conductividad, condiciones convenientes de sinterizado, alta densidad y ninguna porosidad abierta. Estas propiedades han sido encontradas en la cerámica ceria (CeO<sub>2</sub>) dopada (en proporción de 10% molar) con itria-Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CYO) o con samaria-Sm<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (CSO). Cuando la ceria se dopa con cationes trivalentes, se crean vacancias de oxígeno necesarias para el proceso de conducción por iones oxígeno. Se encontró que la conductividad iónica total aumentaba (como se ha dicho [1, 2] en un orden de magnitud en comparación con la de los materiales microcristalinos, hecho atribuido a la migración rápida de vacancias de oxígeno con un movimiento translacional deslocalizado por saltos grandes (big hops) *a través de los bordes de grano* [3].

A las películas de ceria dopada (CSO) se las sometió a un tratamiento de FF-“fast firing” previo de 3min a 850°C o a 1450°C) para proceder a su sinterizado. Se estudiaron los efectos del FF: crecimiento de grano, velocidad de sinterizado, modificación de las características de los BG- bordes de grano, diámetro de grano y de cristalitas, densidad de poros, densificación de films e interacción de defectos y aplicación de modelos difusionales. El objetivo final es lograr preparar electrolitos sólidos con mayor estabilidad y mejor calidad.

## **Particularmente, en este trabajo se estudió el efecto térmico del FF sobre las características estructurales de los BG en CSO.**

### **2. Parte experimental**

Las cerámicas nanoestructuradas CSO (ceria dopada con 10% molar de samaria) se prepararon igual que en [1, 2] a partir de polvos comerciales (Nextech) y su área específica resultó: 228 m<sup>2</sup>/g. El tamaño promedio de cristallita fue evaluado por DRX (ecuación de Scherrer) en un difractor Philips PW 3710 usando la radiación Cu-K $\alpha$  y resultó de 3.6  $\pm$  0.2 nm. La pureza de los polvos fue de 99.8%(datos del fabricante). Las nanopartículas del óxido se dispersaron en etanol y se secaron en condiciones controladas. El “fast firing” fue realizado a temperaturas de 850 °C y 1450 °C durante un tiempo de sinterizado de 3min y las velocidades de calentamiento y enfriamiento fueron de 200°C.min<sup>-1</sup>. El “fast-firing” es un método térmico convencional de densificación de las cerámicas (aplicado durante un tiempo corto) lo que evita o disminuye el crecimiento de grano durante el sinterizado. El parámetro de red fue determinado por análisis de Rietveld [4] considerando el grupo espacial *Fm3m*, con cationes Sm<sup>3+</sup> y aniones O<sup>2-</sup> en las posiciones 4a y 8c, respectivamente. La microestructura de las muestras fue observada por Microscopía Electrónica de Barrido de Emisión de Campo (FESEM) y con Microscopía Electrónica de Alta Resolución (HRTEM) empleando equipos Carl Zeiss Supra 35VP y JEM-2100 JEOL-Tokyo, respectivamente en el Instituto Jožef Stefan, Ljubljana, Slovenia). El tamaño de grano fue calculado por el método clásico de intersecciones lineales en micrografías FESEM. En este trabajo nos referiremos solamente a resultados de Las micrografías de HRTEM que permitieron conocer el tipo de BG y su densidad (bordes de “tilt” o de baja desorientación y de desorientación media) y la evolución térmica de los BG. Se efectuaron cálculos de difusión en borde de grano [5].

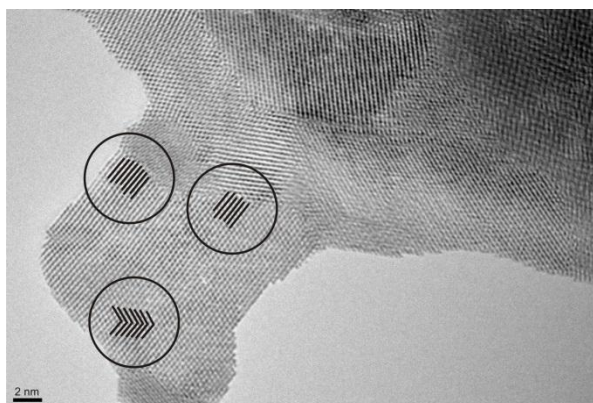
### **3. Resultados y discusión**

El “fast firing” es un proceso necesario para la sinterización de las nanopelículas pero fue necesario saber si la estructura de los BG se veía afectada por la temperatura y la duración del “fast-firing”. La naturaleza nanocristalina de los granos, en este estudio, está por debajo del límite de resolución. No podemos esperar que se produzca crecimiento de grano en sólo 3 min a 850°C o ni aún a 1450°C pero, sí se podrían esperar cambios en la estructura de los BG constatando la densidad de granos asimétricos a FF= 850°C y si éstos se transforman total o parcialmente en simétricos a FF= 1450°C. Inicialmente, el porcentaje de bordes asimétricos es muy alto, luego se produce una variación de la estructura de BG a bordes simétricos que puede atribuirse a la reducción del nivel de energía del sistema, así los desplazamientos que se producen al aumentar la temperatura facilitan un reordenamiento atómico en la interfaz del BG reduciendo el potencial local. Esto conduce a una disminución del nivel de energía del sistema que se hace más estable cuando los BG se tornan más simétricos. Los resultados de los cálculos difusionales parecerían ser paradójicos porque a mayor temperatura se debería esperar una mayor movilidad de los defectos aumentando la difusión, sin embargo, si la temperatura es alta y se la mantiene por un tiempo mayor, aún sin aumento del tamaño de grano, las medidas de difusión demuestran que la difusión no es mayor y esto es debido a que los límites resultan simétricos. Éstos no contienen defectos porque los BG son sólo un cambio de orientación de la red con estructura especular de tipo macla. El límite asimétrico es, en cambio, más ancho y desordenado, contiene una mayor densidad de defectos cristalinos y de agujeros que facilitan la difusión. La temperatura tiende a eliminar este desorden y el límite simétrico se hace más ordenado disminuyendo los defectos que favorecen la difusión. Para poder realizar una estadística del porcentaje de BG asimétricos y simétricos en los dos tipos de muestras (FF=850°C y FF=1450°C), se tomaron en cada caso, 10 muestras y se observaron numerosas imágenes de los BG con HRTEM, encontrándose que para un FF=850°C, prácticamente, no aparecían granos simétricos y en las muestras con FF=1450°C se hallaron muy pocos **Fig. 1 y 2**. Estos resultados permiten constatar que el tratamiento a la mayor temperatura produce un sinterizado adecuado sin disminución de la difusión en el sistema (y en consecuencia de la conducción) [6]. La **Fig.1** corresponde a una imagen HRTEM de una muestra con FF a 850°C durante 3 min. Existen numerosos BG asimétricos anchos, algunos con dislocaciones terminando en los BG o defectos y agujeros por crecimiento del borde pero ninguno con desorientación de macla como el BG simétrico fino observado en la **Fig. 2**, que corresponde a una imagen HRTEM de una muestra con FF a 1450°C durante 3 min. Los análisis estadísticos de

las imágenes de muestras sometidas a los dos tratamientos FF confirman lo observado en **Fig. 1 y 2.**



**Fig. 1.** Micrografía HRTEM de una muestra con FF= 850°C durante 3min. Se observan numerosos BG asimétricos (círculo).



**Fig. 2.** Micrografía HRTEM de una muestra con FF= 1450°C durante 3min. Se observan numerosos BG asimétricos (círculos sup.) En el círculo inferior: BG simétrico.

#### 4.- Conclusiones

Las partículas nanocristalinas de ceria dopada (CSO), para electrolitos de pilas de combustible de tipo IT-SOFC, fueron sometidas a tratamientos de “fast firing” a 850°C y a 1450°C durante 3 min para producir su sinterizado. No se observó crecimiento de grano en las películas por el escaso tiempo de FF a pesar de las altas temperaturas. Se encontraron escasos cambios en la estructura de BG que pudieran dificultar una mayor difusión (o conductividad) debido a que los BG iniciales asimétricos se mantuvieron durante el FF. Se analizan estas observaciones en relación con los cálculos difusionales en BGs asimétricos y simétricos (y su densidad). Finalmente, los resultados permiten constatar que, aún el tratamiento de FF a la mayor temperatura, produce un sinterizado adecuado, sin disminución de la difusión intergranular y, en consecuencia, de la conducción.

#### 5. Referencias

- [1] M. Bellino, D. G. Lamas, N.E. Walsöe de Reca, *Adv. Func. Mater.* **16** (2006) 107-113.
- [2] M. Bellino, D. G. Lamas, N.E. Walsöe de Reca, *Adv. Mater.* **18** (2006) 3005-3009.
- [3] M. Bellino, Tesis de Doctorado “Celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia. Materiales avanzados y nuevos diseños”, FCEN-UBA (2007).
- [4] “The Rietveld Method”, Ed. R. Young. Intern. Union of Crystallography, Oxford Sci. Pub. (1993).
- [5] Jean Philibert, « Atom Movements, Diffusion and Mass Transport in Solids », *Les Éditions de Physique*, F-91944, Les Ulis A, France (1991).
- [6] H. Mehrer, “Diffusion in solids”, Springer Verlag, Berlin, Heilderberg, Germany. Series in Solid State Science, **155** (2007),