

ESTUDIO DE LA INTERFASE CÁTODO (TIPO PEROVSKITA)-ELECTROLITO (TIPO FLUORITA) EN PILAS SOFC

K. VIDAL ⁽¹⁾, A. MARTINEZ-AMESTI ⁽¹⁾, A. LARRAÑAGA ⁽¹⁾, L.M. RODRÍGUEZ-MARTÍNEZ ⁽²⁾, J.L. PIZARRO ⁽¹⁾, M.L. NÓ ⁽¹⁾, T. ROJO ⁽¹⁾, A. LARESGOITI ⁽²⁾ Y M.I. ARRIORTUA ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Facultad de Ciencia y Tecnología UPV/EHU, Apdo. 644 - 48080 Bilbao.

⁽²⁾ Ikerlan Centro Tecnológico, Juan de la Cierva 1, Miñano, Álava.

El manto inferior de la tierra está constituido principalmente por la perovskita (Mg, Fe)SiO₃, mineral perteneciente al sistema rómbico *Pnma*, junto con (Mg, Fe)O (óxidos de magnesio y hierro) y CaSiO₃ (wollastonita) en menores proporciones. Esto es, las fases con estructura perovskita tienen un papel esencial en nuestro planeta e historia. Pero también, estos minerales son punto de referencia importante en la investigación y desarrollo actual para las tecnologías futuras, como son las celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs). Estos sistemas son candidatos destacados para la generación de energía mediante la conversión de energía química directamente en eléctrica, con alta eficiencia y baja contaminación. Una celda de combustible de óxido sólido consiste básicamente en un electrolito (YSZ; ZrO₂ dopado con 8-10mol% de Y₂O₃, solución sólida con estructura tipo fluorita) con dos electrodos, un ánodo (cermet como Ni/YSZ) y un cátodo (óxido tipo perovskita).

Los minerales pertenecientes a la familia de las perovskitas presentan una estructura cristalina que posibilita las propiedades de transporte iónico y electrónico en un amplio intervalo de temperaturas. Por ello, es importante averiguar las condiciones que gobiernan la formación de los minerales tipo perovskita para su uso en el estudio de nuevos materiales. Las ferritas de lantano dopadas con estroncio (LSF) son de gran interés para su aplicación como conductores mixtos en cátodos para pilas SOFCs.

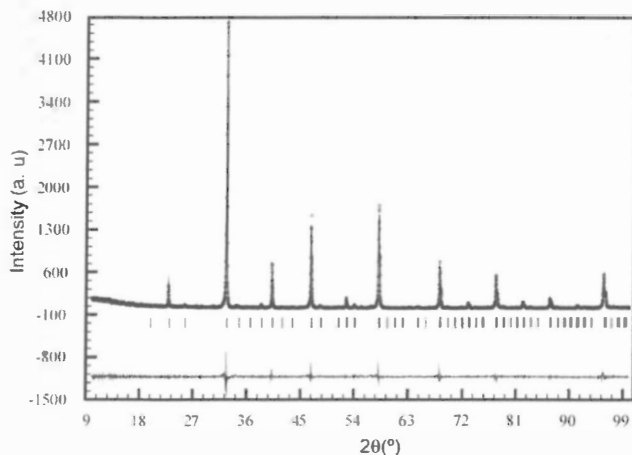


Figura 1: Afinamiento Rietveld de la estructura cristalina de la fase tipo perovskita La_{0.20}Pr_{0.40}Sr_{0.26}Ca_{0.14}FeO₃.

Muchos de los materiales posibles candidatos para su empleo como cátodos reaccionan con el electrolito de óxido de zirconio estabilizado con óxido de ytrio (YSZ), formando fases resistentes que degradan el funcionamiento de las pilas. Los productos principales de estas reacciones recogidos en la literatura son el óxido La₂Zr₂O₇, con estructura tipo pirocloro (mineral perteneciente al sistema cúbico Fd3m) y la fase SrZrO₃ (óxido tipo perovskita). Se constata pues, la importancia que tiene el estudio de las propiedades de los minerales como bases para aplicaciones de tecnologías futuras.

Con objeto de estudiar las fases minerales intermedias formadas en los procesos de operación de las pilas de combustible de óxido sólido, se ha sintetizado el óxido mixto con estructura tipo perovskita de fórmula La_{0.20}Pr_{0.40}Sr_{0.26}Ca_{0.14}FeO₃. Para la obtención de este material, se ha partido de los óxidos de La, Pr, Sr, Ca y Fe correspondientes en proporciones estequiométricas, empleándose el método de combustión con glicina. Su estructura cristalina ha sido afinada utilizando el método de Rietveld a partir de los datos de difracción de

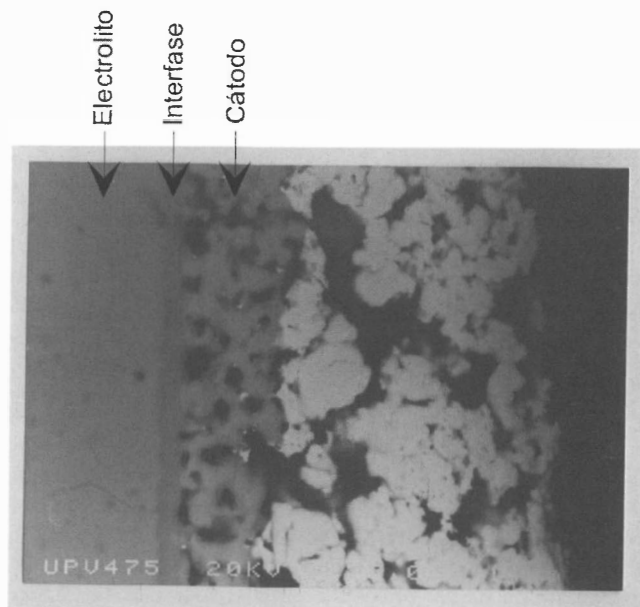


Figura 2: Imágen de SEM de la fase La_{0.20}Pr_{0.40}Sr_{0.26}Ca_{0.14}FeO₃ depositada sobre YSZ, una vez realizados los tratamientos térmicos.

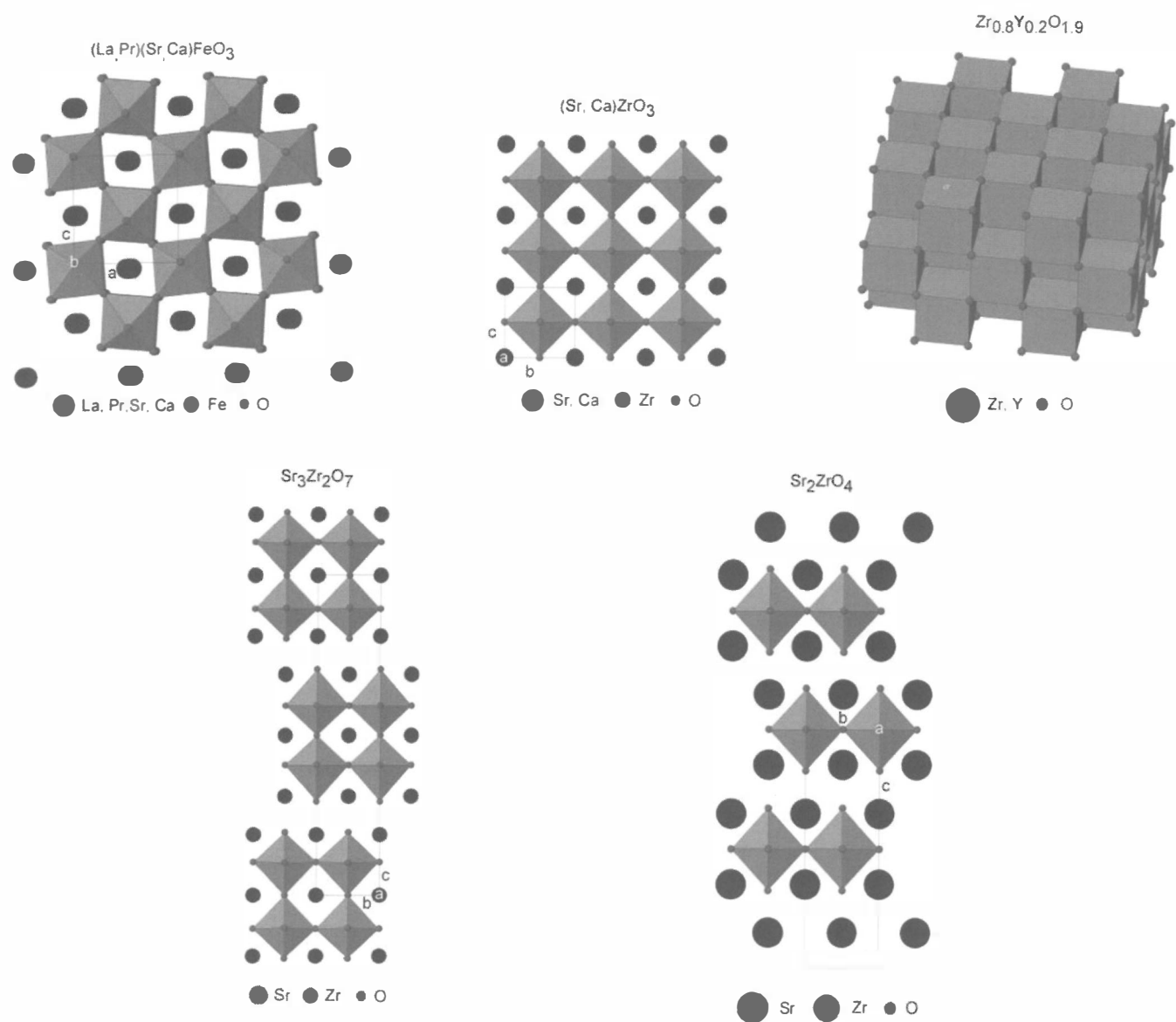


Figura 3: Estructuras de las fases identificadas a partir del análisis de difracción de rayos X de la interfase cátodo-electrolito.

rayos X obtenidos a temperatura ambiente. El mejor ajuste del diagrama de difracción se ha obtenido con un modelo estructural tipo perovskita rómbica, grupo espacial $Pnma$ y parámetros de celda $a=5.495(4)$, $b=7.769(1)$ y $c=5.501(0)\text{\AA}$ (Figura 1).

Esta fase se ha depositado sobre una cara del electrolito YSZ siendo la temperatura de sinterización de 1200°C . Sobre este sistema, se realizaron pruebas electroquímicas en el intervalo de temperaturas de 30 a 950°C .

La posible formación de nuevas fases se ha estudiado por microscopía electrónica de barrido (SEM) en *bulk* y en semiceldas soportadas en YSZ. Las imágenes se han realizado utilizando electrones retrodispersados sobre la muestra. En la Figura 2 se muestra la imagen de SEM obtenida para la deposición mediante spray coloidal de la perovskita sobre un disco denso de YSZ con estructura tipo fluorita. Entre ambas, se puede observar la presencia de una capa de tonalidad diferente originada durante los tratamientos térmicos requeridos para el estudio de las propiedades electroquímicas de esta semicelda.

Con el fin de caracterizar la interfase formada, se han mezclado en un mortero de ágata, cantidades semejantes del óxido tipo perovskita $\text{La}_{0.20}\text{Pr}_{0.40}\text{Sr}_{0.26}\text{Ca}_{0.14}\text{FeO}_3$ y del electrolito YSZ, y se han tratado durante dos horas a 1200°C . La mezcla, tras el tratamiento térmico, se ha caracterizado mediante difracción de rayos-X en muestra policristalina.

A partir de los afinamientos de los diagramas de difracción de rayos-X en muestra policristalina, se han identificado cinco fases; YSZ (electrolito), $(\text{La,Pr})(\text{Sr,Ca})\text{FeO}_3$ (cátodo) y tres zirconatos de estroncio y calcio ($(\text{Sr,Ca})\text{ZrO}_3$, $(\text{Sr,Ca})_3\text{Zr}_2\text{O}_7$ y $(\text{Sr,Ca})_2\text{ZrO}_4$), productos de la reacción entre el cátodo y el electrolito.

En la Figura 3, se muestran las estructuras de cada fase y en la Figura 4, el afinamiento del diagrama de difracción utilizando la opción de afinamiento de perfil completo del diagrama sin modelo estructural (Pattern Matching). En este afinamiento se han ciclado los parámetros de celda, el desplazamiento de la muestra respecto al eje del difractómetro, los parámetros de forma de los máximos de difracción, los coeficientes de Caglioti U, V y W (que des-

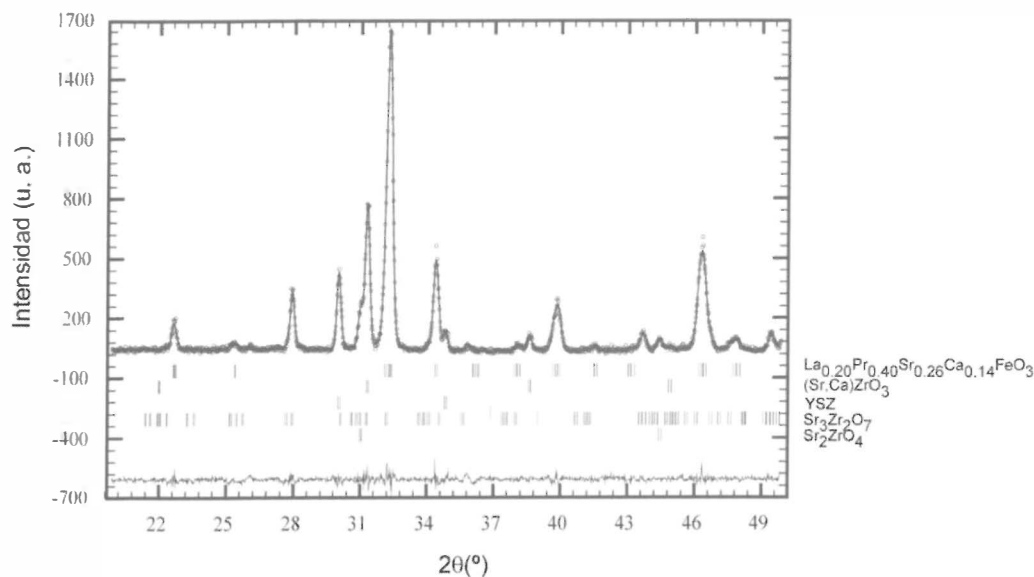


Figura 4: Afinamiento del perfil sin modelo estructural de la mezcla obtenida tras la reacción de las fases $\text{La}_{0.20}\text{Pr}_{0.40}\text{Sr}_{0.26}\text{Ca}_{0.14}\text{FeO}_3$ y YSZ al 50% en masa.

Fórmula	$(\text{La,Pr})_{1-x}(\text{Sr,Ca})_x\text{FeO}_3$	$(\text{Sr,Ca})\text{ZrO}_3$	YSZ	$\text{Sr}_3\text{Zr}_2\text{O}_7$	Sr_2ZrO_4
Estructura tipo	Perovskita	Perovskita	Fluorita	Perovskita	Espinela
Sistema	Rómbico	Cúbico	Cúbico	Rómbico	Tetragonal
Grupo espacial	$Pnma$	$Pm-3m$	$Fm-3m$	$Pnmm$	$I4/mmm$
a(Å)	5.5313(8)	4.0386(6)	5.1515(8)	4.1118(7)	4.074(2)
b(Å)	7.8244(1)	---	---	4.0521(9)	---
c(Å)	5.5734(1)	---	---	20.763(5)	4.079(5)
Volumen (Å ³)	241.25(6)	65.87(2)	136.71(4)	345.9(1)	67.7(1)
R _p , R _{wp} (%)	12.7, 16.9				
χ ² (%)	1.525				

Tabla 1: Grupo espacial, parámetros de celda y factores de acuerdo para cada compuesto.

criben la evolución con 2θ de la anchura a media altura de los máximos), y la asimetría de los máximos de difracción. En la Tabla 1, se incluyen los parámetros cristalográficos de las cinco fases identificadas.

Como resultado de este estudio, se observa la formación de fases a partir de los compuestos iniciales, $\text{La}_{0.20}\text{Pr}_{0.40}\text{Sr}_{0.26}\text{Ca}_{0.14}\text{FeO}_3$ (cátodo, tipo perovskita) y YSZ (electrolito, tipo fluorita). La caracterización y el análisis de sus propiedades térmicas y electroquímicas, resulta de gran utilidad con objeto de obtener rendimientos superiores en el desarrollo de las celdas de combustible de óxido sólido. Todo ello permitirá ampliar el todavía insuficiente conocimiento existente en el campo de las pilas SOFC en torno a la influencia de dichos parámetros para, fundamentalmente, transferir los resultados a empresas del sector (beneficio socio-económico).

El grupo de pilas de combustible agradece al Departamento de Industria del Gobierno Vasco (Acción Es-

tratégica en Microenergía, proyecto GARAZI, programas ETORTEK 2004-2006 y SAIOTEK 2005) el apoyo a la investigación presentada en este trabajo. Las becas-rias K. Vidal y A. Martínez-Amesti le agradecen su financiación.

REFERENCIAS

- Oganov, A.R. and Ono, S. Nature 430 (2004) 445-448.
 Minh, N.Q., Science and Technology Fuel Cells, eds. F.Seitz and P. Tunbull, vol 3. Elsevier Science, Amsterdam, 1995.
 Aruma, S.T., Muthuraman, M. and Patil, K.C., Solid State Ionics 120 (1999) 275-280.
 Li, C.H., Soh, K.C.K. and Wu, P., Journal of Alloys and Compounds 372 (2002) 40-48.
 Coffey, G.W., Hardy, J., Pedersen,L.R., Rieke, P.C., Thomsem, E.C. and Walpole, M., Solid State Ionics 158 (2003) 1-9.

Van Roosmalen, J.A.M. and Cordfunke, E.H.P., Solid State Ionics 52 (1992) 303-312.	Solid State Ionics 40-41 (1990) 398-401.
Stochniol, G., Syskakis, E. and Naoumidis, A., Journal of the American Ceramic Society 78 (1995) 929-932.	Rodriguez-Carvajal, J., Physica B. 192 (1992) 55.
Yokokawa, H., Sakai, N., Kawada, T. and Dokiya, M.,	Van der Puil, F.W.P.N., Solid State Ionics 53-56 Part. 2 (1992) 777-783.
	Ikerlan-Energía. Tecnologías Energéticas. IK4, Abril 2006.