Nanostructured materials for Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)

Adriana Serquis
aserquis@cab.cnea.gov.ar

Departamento Caracterización de Materiales
Centro Atómico Bariloche - ARGENTINA
INN-CONICET-CNEA

Instituto Balseiro

UNCuyo

+

Centro Atómico Bariloche

CONICET - CNEA

cuenta con...

- Profesores
- Estudiantes
- Laboratorios

aportan...

- Investigadores
  Apoyo técnico
- Actividades en
  Iinvestigación
- Laboratorios

Departamento Caracterización de Materiales

A. Serquis
L. Mogni
M. Arce
L. Baque
H. Triani
A. Soldati *
C. Chanquía
C. González Oliver
A. Montenegro
M. Esquivel
F. Napolitano
J. Basbús
M. Esquivel
A. Caneiro*

Becarios:
J. Ascolani
Y. Mansilla
M. Melone
M. Santaya
H. Saraceni
S. Obregón
A. Fernadez Zuvich *
P. Dager *

Técnicos
W. Fürst
M. Corte
P. Troyon
J. Perez
D. Salas

***Ex- integrantes**

Colaboraciones del grupo

- ***D. Lamas, UNSan Martin, Argentina***
- ***Susana Larrondo, CITEDEF, Buenos Aires, Argentina.***
- ***Martín E. Saleta, Instituto de Física "GlebWataghin", Campinas, Brasil (ahora en CAB)***
- **G. Leyva, *CAC-CNEA, Argentina***
- **J. Yoon, R. Araujo and H. Wang, *Texas A & M University EEUU***
- ***Santiago Figueroa (XAFS2), Cristiane Rodella (XPD), LNLS – Campinas, Brasil***
- ***Scott Barnett , Northwestern University, USA***
- ***José Antonio Alonso , Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid, CSIC, Spain***
- ***L. Suescum, Universidad de la República, Uruguay***
- ***Elisabeth Djurado, Samuel Georges, Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces, LEPMI, France***
- ***Aldo Craievich, USP, Brazil***
- ***Anja Schreiber, Richard Wirth, Helmholtz-Zentrum Potsdam, Chemie Physik der Geomat., Germany***
- **L. Civale, B. Maiorov, M. Jaime, Y. Zhu, J. Yates Coulter, F. Mueller, D. Peterson *Superconductivity Technology Center (STC), Los Alamos, EEUU***
- **G. Cuello, *ILL Grenoble Francia***
- ***Jochen Geck (IFW-Dresden), A. Schreiber y R. Wirth (GFZ, Postdam) Alemania***

Líneas de trabajo

Actuales:

- Celdas SOC (SOEC-SOFC)
- Óxidos nanoestructurados para electrodos de celdas de combustible
- Películas de óxidos de zirconia sobre zircalloy (para aplicaciones nucleares)
- Desarrollo de cables superconductores basados en MgB_2
- Membranas de intercambio y purifcación de gases (conductores iónicos y protónicos)

Colaboraciones con CAC, CAE y con el exterior (Brasil, Colombia, Mexico, Alemania, Francia)

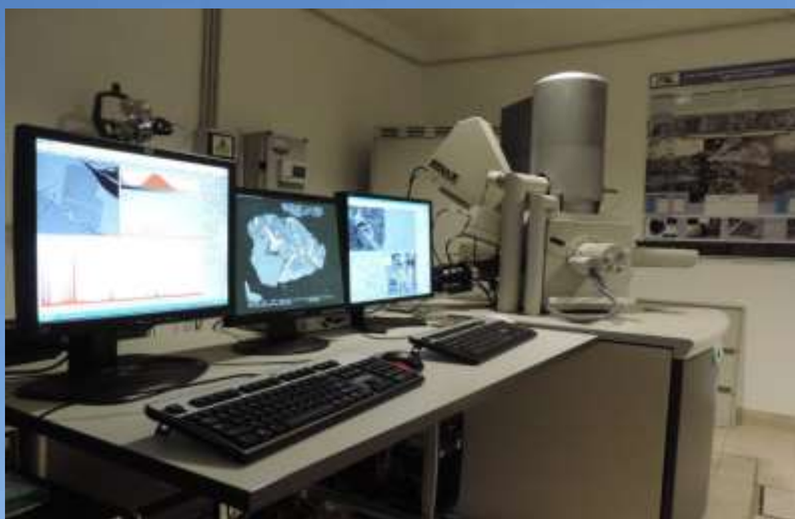
Futuras:

- Estudio de textura por EBSD (Ej: aleaciones de zirconio, cables superconductores)
- Estudio de nanoestructuras por SAXS
- Técnicas asociadas con TOF-SIMS (PME 2015)

Servicios actuales

SNRX Sistema Nacional de Rayos X

SNM Sistema Nacional de Microscopía



- **Difractómetro de Rayos X Panalytical Empyrean**
- **Difractómetro Philips 1700**

- **SEM-FEG FEI Nova Nano Sem 230**
- **Inspect S50**

NUEVO

Outline

Introduction

- Fuel cells and materials
- Crystalline structures and defects in solids
- Materials in SOC: solid oxides ionic or mixed conductors.
- Requirements and strategies

Characterization techniques:

- Electrochemical characterization: EIS
- Microstructural characterization: microscopy and FIB
- Thermogravimetry and pO2 control (defect models)
- Structural and electronic characterization **(XRD, XANES, EXAFS, etc)**

Synthesis Methods of nanostructured powders:

- Cathode LSCF
- Electrolyte
- Anode: cermet CGO/NiO

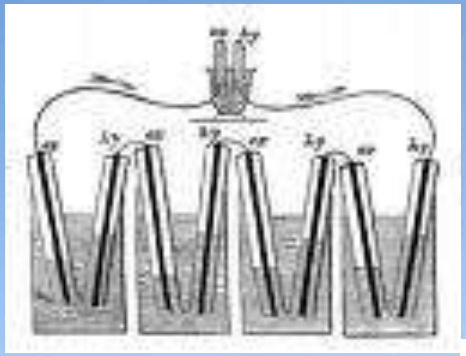
Summary

INTRODUCCIÓN Celdas o pilas de combustible

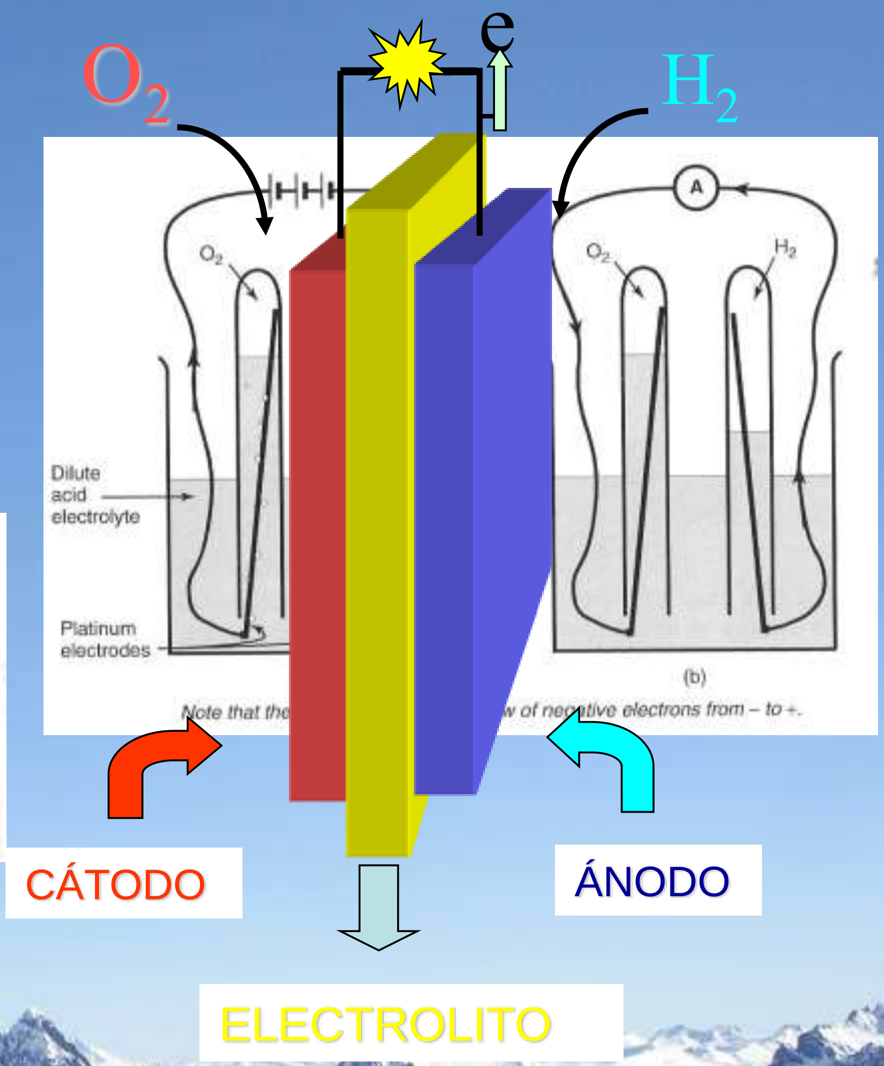
Principio de funcionamiento

$\frac{1}{2}\, O_2 + H_2 \rightarrow 2\, H_2O$

Cristian Schönbein, Suiza
Philos. Mag. 86, Dec. (1838).



William R. Grove,
Philos Mag 86,
127 (1839).



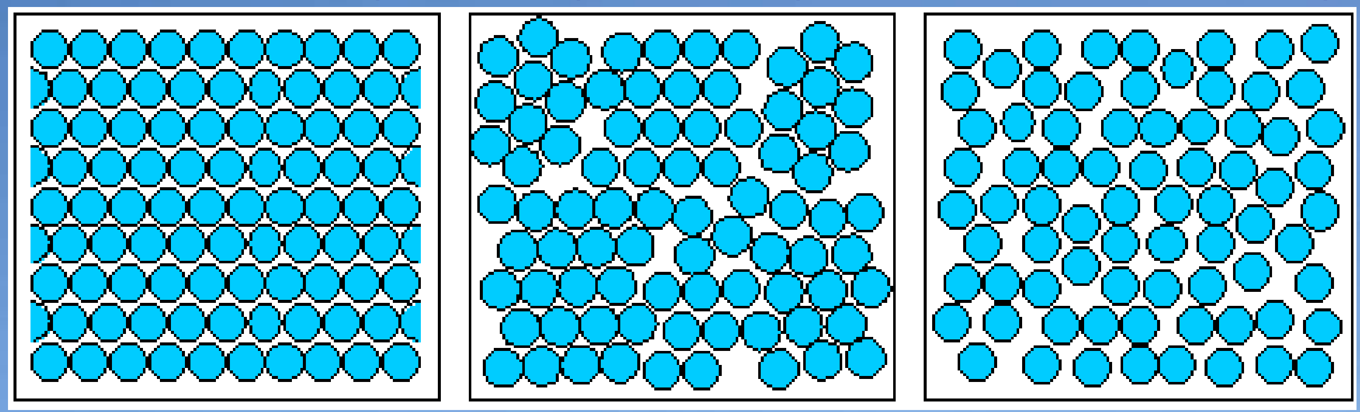
INTRODUCCIÓN Tipos de celdas de combustible

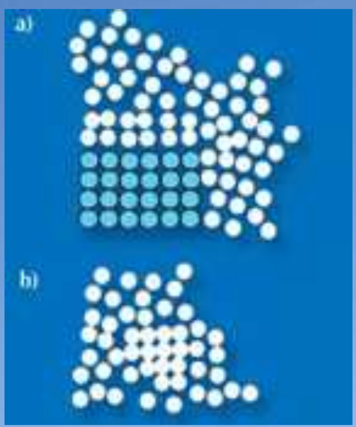
Tipos de celda					
Alcalina (AFC) Alkaline Fuel Cell	O_2 (aire) →		OH^- →	H_2O	← H_2
Ácido polimérico (PEFC) Polymer Electrolyte Fuel Cell PEM (Proton Exchange Membrane) Metanol Directo (DMFC)*	O_2 (aire) →	H_2O	← H^+		← reformado externo H_2, CO_2
Ácido fosfórico (PAFC) Phosphoric Acid Fuel Cell	O_2 (aire) →	H_2O	← H^+		←
Carbonato fundido (MCFC) Molten Carbonate Fuel Cell	O_2 (aire) → CO_2 →		CO_3^{2-} →	H_2O CO_2	← reformado Interno CO, H_2, CH_4
Óxido sólido (SOFC) Solid Oxide Fuel Cell	O_2 (aire) →		O^{2-} →	H_2O CO_2	←

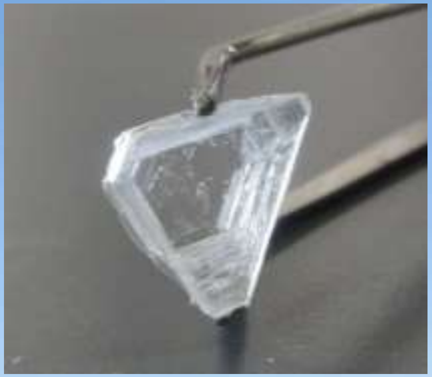
* Metanol, etanol, etc

Al enfriarse un líquido o un gas algunos materiales solidifican …

http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/atomic-scale-structure/intro.php

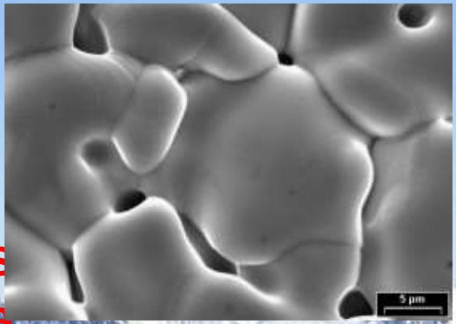




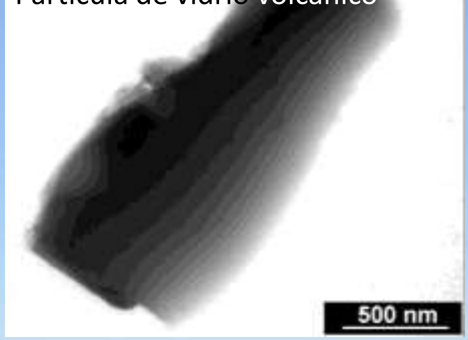


… como monocristales (todos ordenados en la misma dirección)

… otros forman policristales

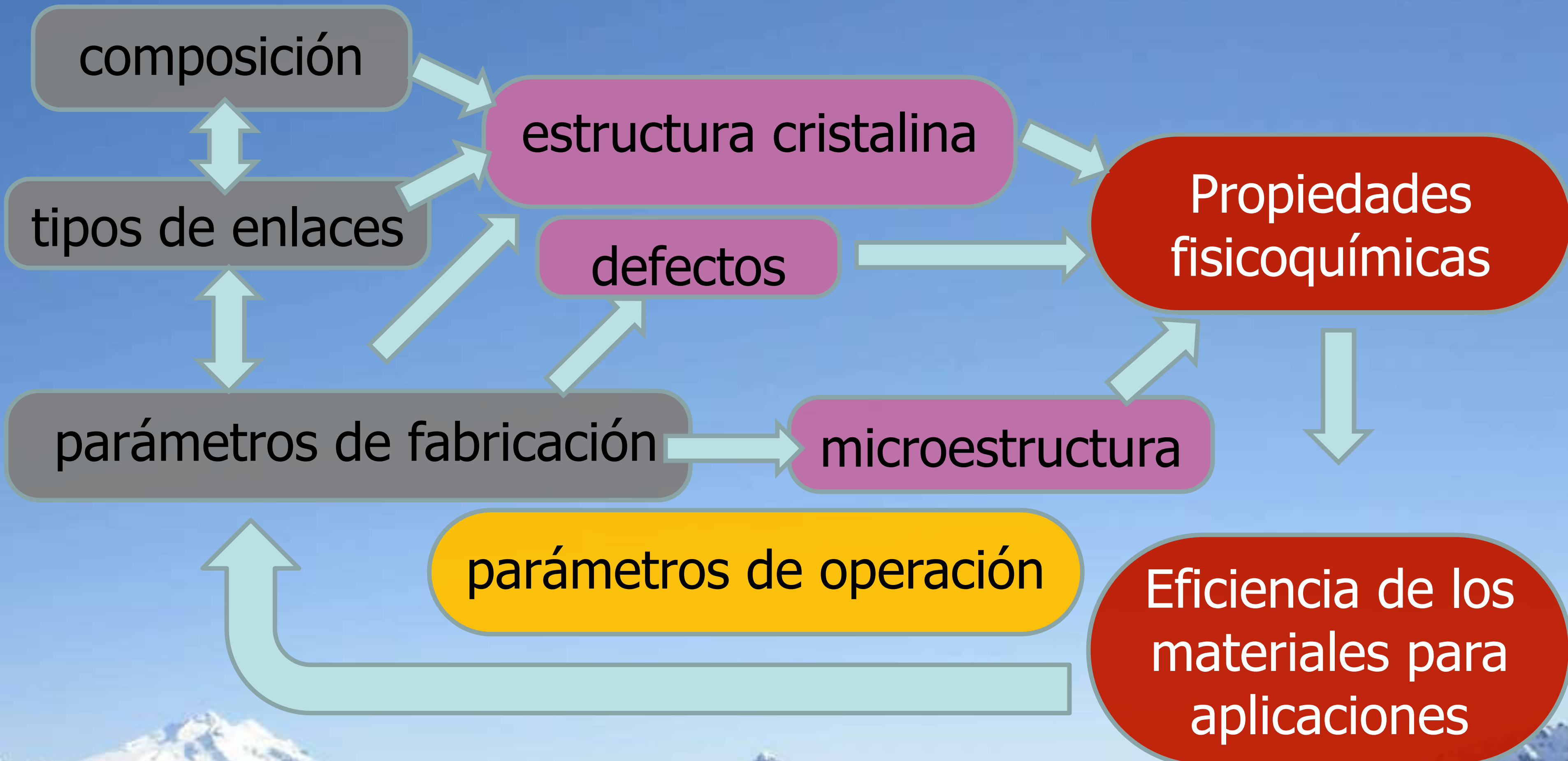


Bariloche Sábado 4 de Junio 2011
Partícula de vidrio volcánico



… y otros como amorfos o VIDRIOS

Ciencia de materiales



Ciencia de materiales y técnicas de caracterización

Óxidos

- perovskitas
- fluoritas
- Ruddlesden -Popper

Caracterización cristalográfica

Microscopía electrónica(SEM, TEM)
Difracción de Rayos-X y Neutrones
Métodos de radiación sincrotrón
(XANES, EXAFS, etc)

técnicas in-situ/in-operando

Propiedades electroquímicas

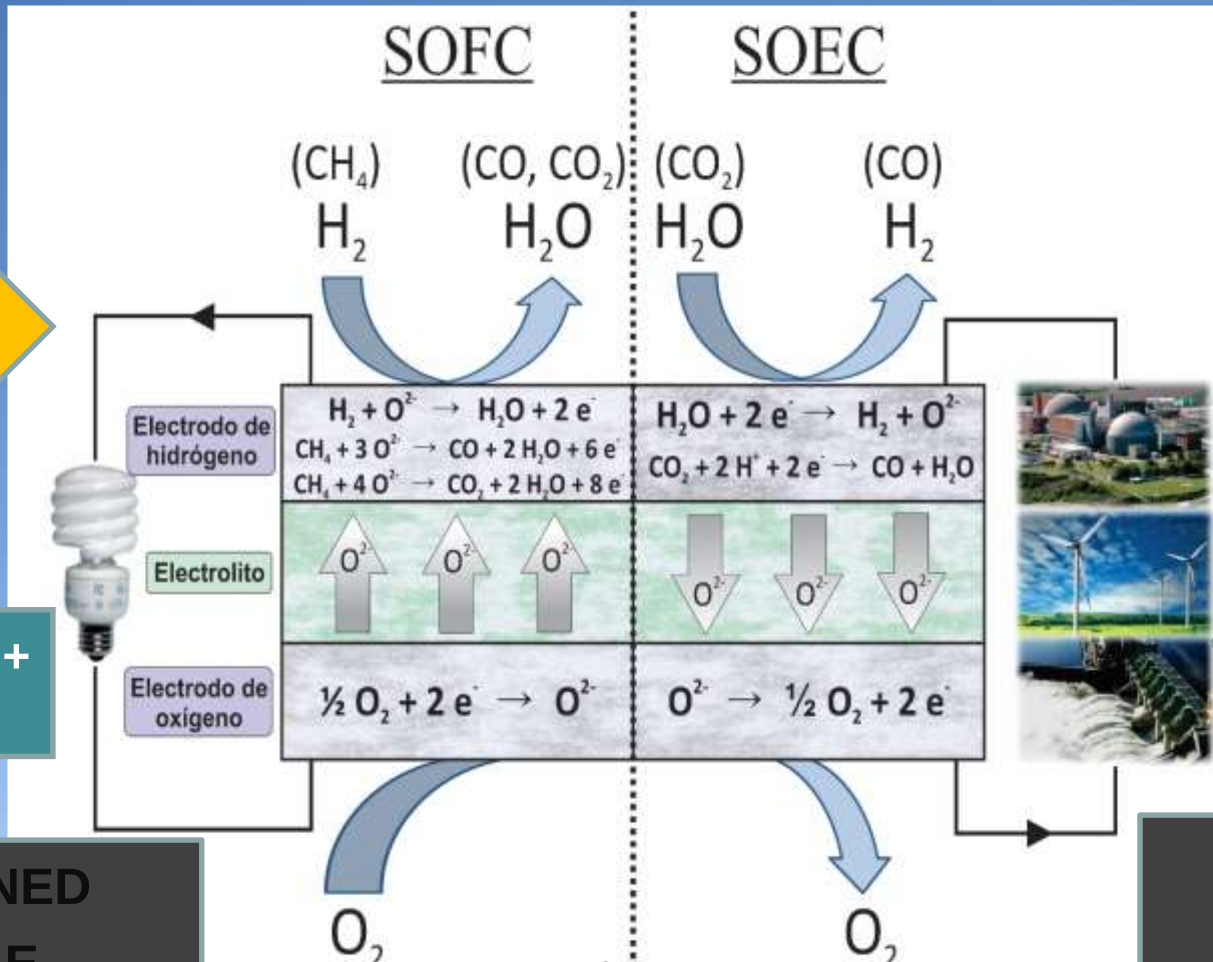
SOC: celdas de óxido sólido

Reversible solid oxide cells (Fuel or Electrolyzer)

Fuel Cell Mode | Electrolyzer Mode

H_2, CO, CH_4

Electricity + Heat



L. Mogni courtesy

H_2, CO, CH_4

Electricity + HEAT

COMBINED CYCLE

OTHER PRIMARY SOURCE

Development, synthesis and characterization of oxides

- Several synthesis route to tailor morphology
- Resolution of the high temperature phase diagram through the determination of the oxygen chemical potential
- High temperature defect structure through thermogravimetric and electrochemical measurements

Tipos de defectos

- **0-D** Defectos puntuales o cero-dimensionales tienen el volúmen de dimensiones atómicas.
  - Defectos en las posiciones atómicas: sustituciones, sitios vacantes, átomos extra.
  - Defectos electrónicos: fonones, polarones, centro de color, etc.
- **1-D** Defectos Lineales (ej. dislocaciones)
- **2-D** Defectos superficiales-borde entre dos regions ordenadas del cristal (ej. Bordes de grano, interfases, superficies)
- **3-D** Defectos en volúmen-inhomogeneidades en la forma o estructura del sólido (ej.: precipitados, poros, fisuras, inclusiones)

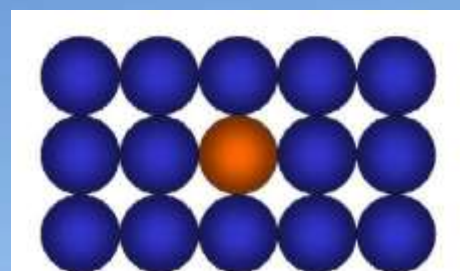
Defectos puntuales (0-D)

a) Substitución de átomos, (impurezas usualmente más grande)

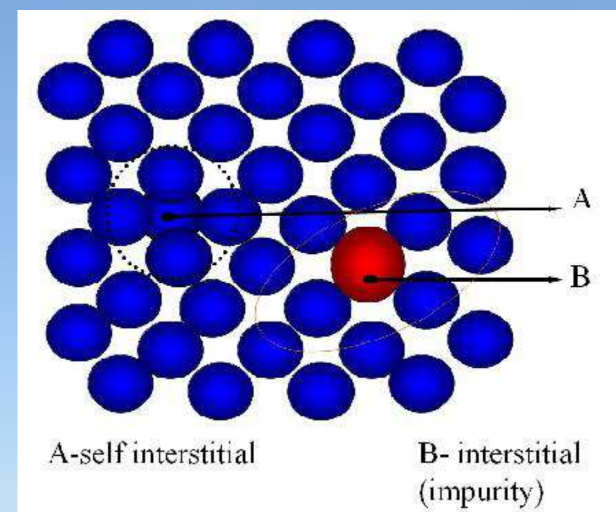
b) Intersticiales, ocupan sitios de red (impurezas usualmente más chicas)

c) Vacancias (átomos faltantes)

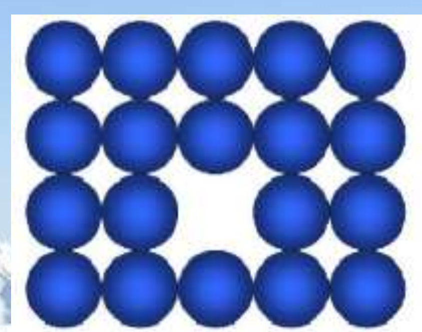
Substitución



Intersticial



Vacancia



http://www.fisk.edu/~aburger/Published03_06/Structure/3-D/3-d.html

Defectos en equilibrio

$$\Delta G = \Delta G_o + n\,\Delta g - T\,\Delta S \qquad (1)$$

ΔS es proporcional al número de configuraciones W,

$$\Delta S = k\,lnW \quad = k\,ln[N!/(N-n)!n!] \qquad (2)$$

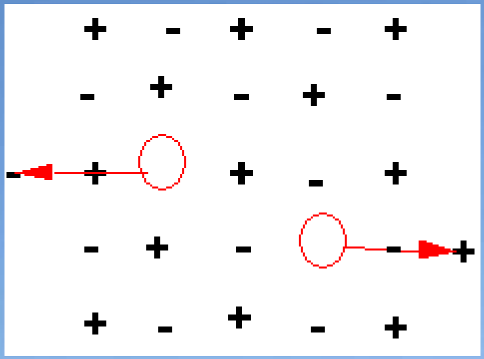
donde k es la constant de Boltzman.
La concentración de defectos diluidos ($n \ll N$), minimizando ΔG

$$c = exp\,(-\,\Delta g\,/kT) \qquad (3)$$

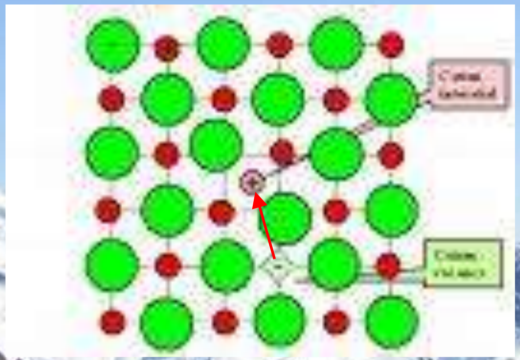
Physical Ceramics, Principles for Ceramic Science and Engineering. Y. M. Chiang, D. Birnie III, and W. D. Kingery

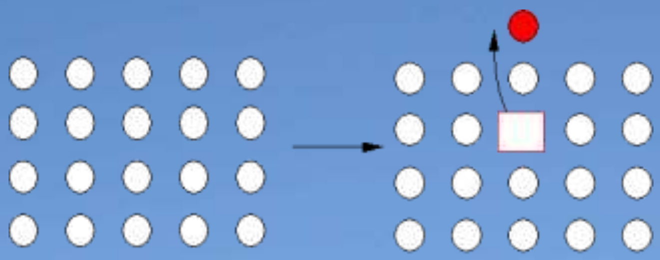
Defectos en sólidos iónicos

- Tienen en cuenta la neutralidad de cargas



Defectos Frenkel

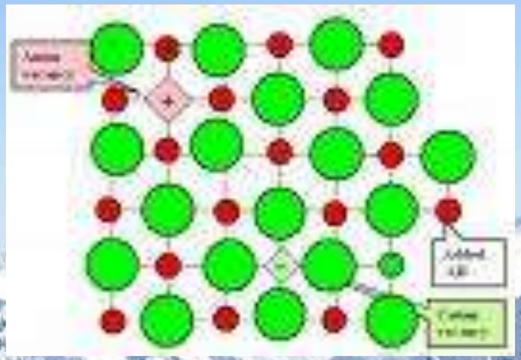




Vacancia o Schottky

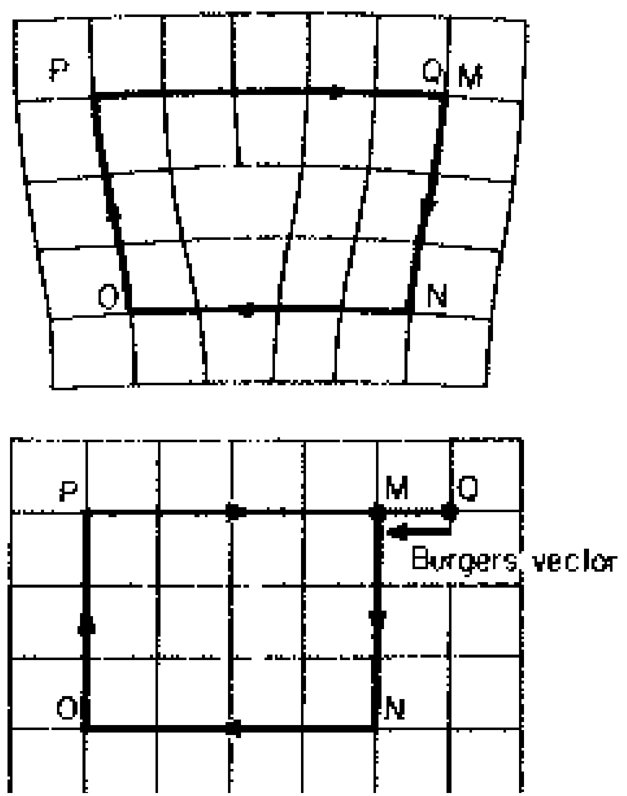
Iones positivos y negativos se mueven a la superficie dejando un par de vacancias

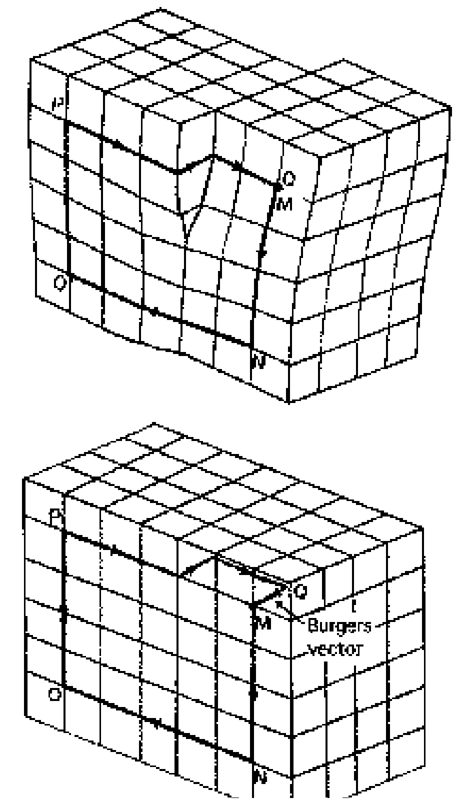
Defectos Schottky



1-D Defectos lineales: dislocaciones

Las dislocaciones fueron originalmente pensadas para explicar la discrepancia entre los valores teóricos determinados para el modulo de deformación y los valores determinados experimentalment, mucho antes que pudieran ser directamente observadas. Se caracterizan por su vector de Burger (diferencia en el circuito imperfecto (arriba) y en el cristal perfecto (abajo).





Borde (Edge)

Hélice (Screw)

Vectors describing dislocation line and Burger's vector are Perpendicular | **Parallel**

2-D Defectos bidimensionales

a) Superficie libre de un cristal (sólido/vapor)

b) Bordes de grano (sólido/sólido: interfaces α/α)

- Separan dos regiones del cristal con diferente orientación en el espacio pero con la misma composición y estructura

c) Interfaces de Interfases (sólido/sólido: interfaces α/β)

- Separan dos regiones del cristal con diferente structura y/o composición

Cálculo de la energía libre de una superficie γ

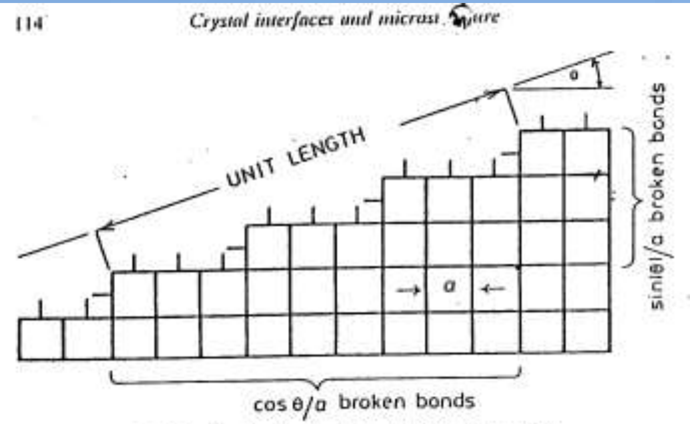


Fig. 3.3 The 'broken-bond' model for surface energy

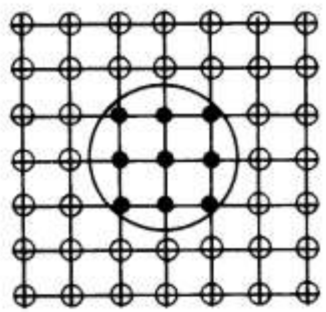
Phase Transformations in Metals and Alloys. **D. A. Porter and K. E. Easterling**

3-D Defectos tridimensionales o de volumen

- Inclusiones o precipitados
- Porosidad (gas atrapado)
- Grietas

Ejemplos de precipitados β en una matriz α

coherente



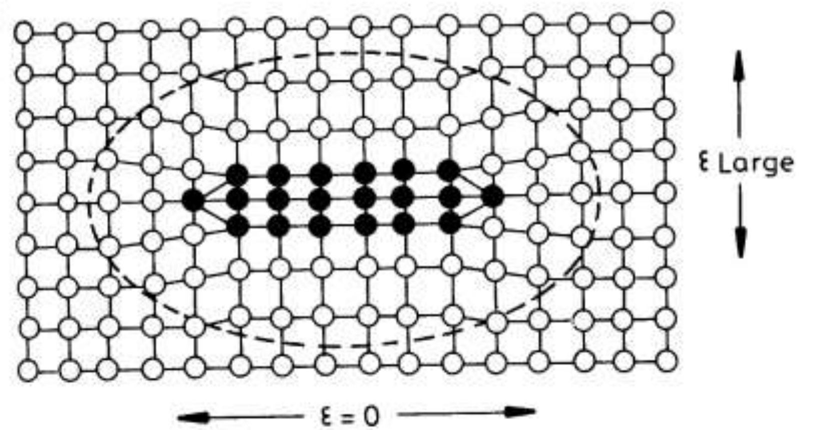
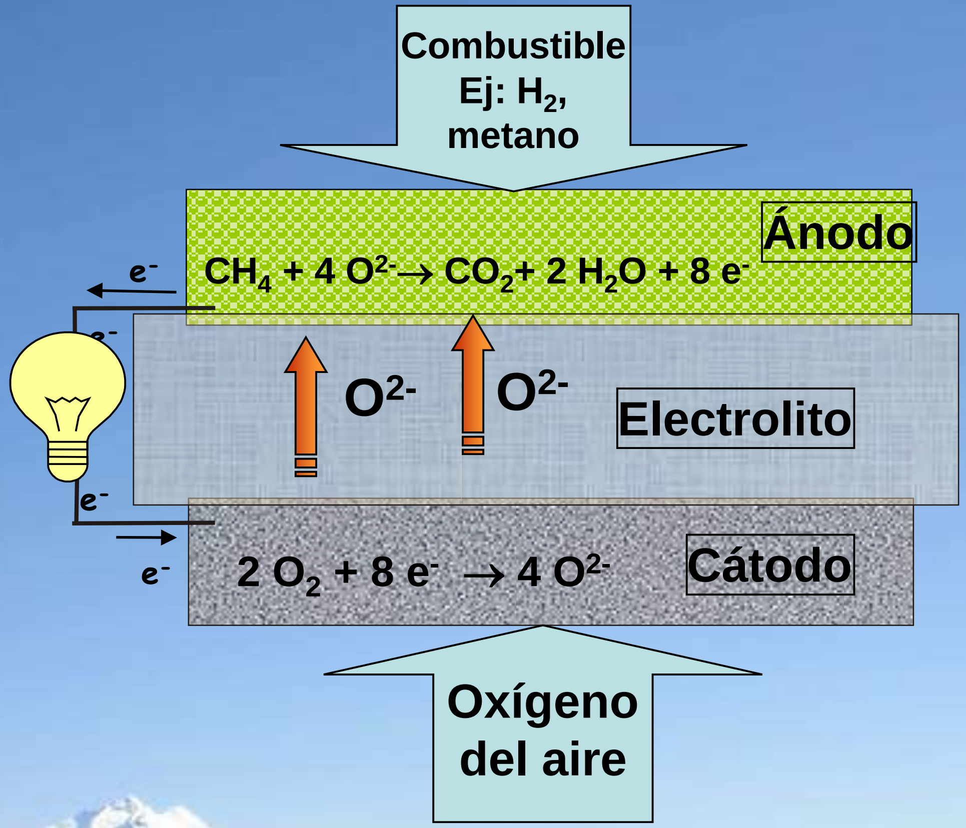


Fig. 3.48 For a coherent thin disc there is little misfit parallel to the plane of the disc. Maximum misfit is perpendicular to the disc.

parcialmente coherente

Introducción: SOFC

Principio de funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell* - SOFC)



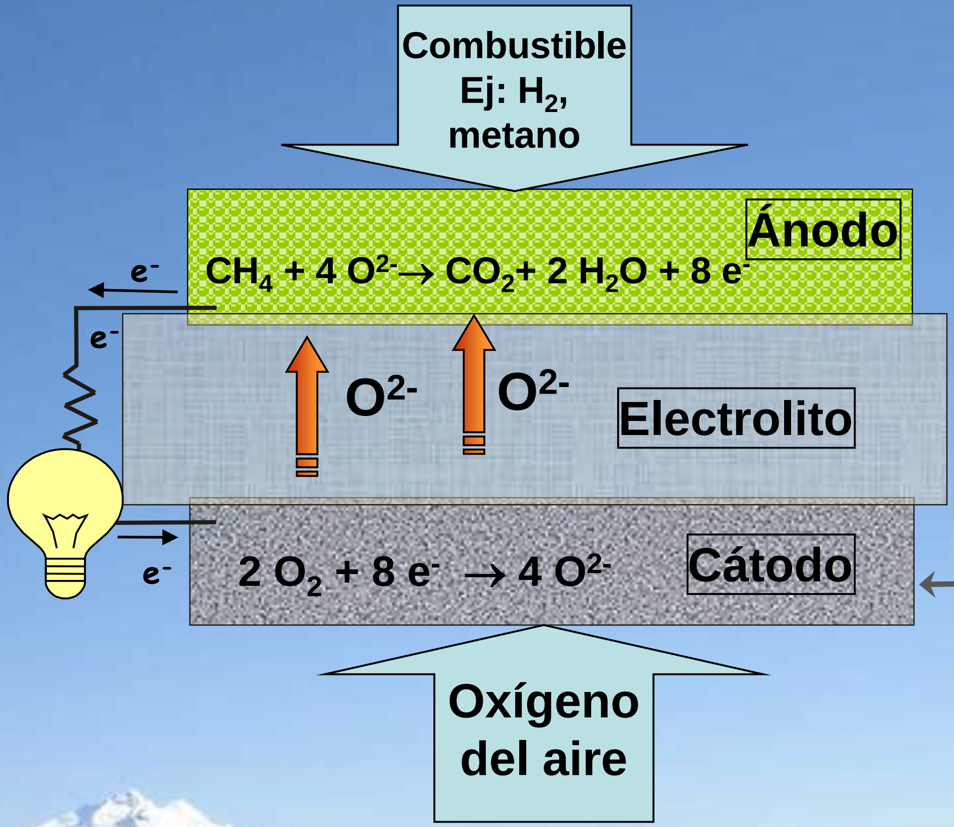
SOFC convencionales: (700 – 1000 °C)

- **Ánodo: Ni-YSZ**
- **Electrolito: YSZ**
- **Cátodo: LSM**

Larminie, J. y Dicks, A., “Fuel cell systems explained”, John Wiley & Sons, 2a ed. (2003).

Introducción: SOFC

Principio de funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell* - SOFC)

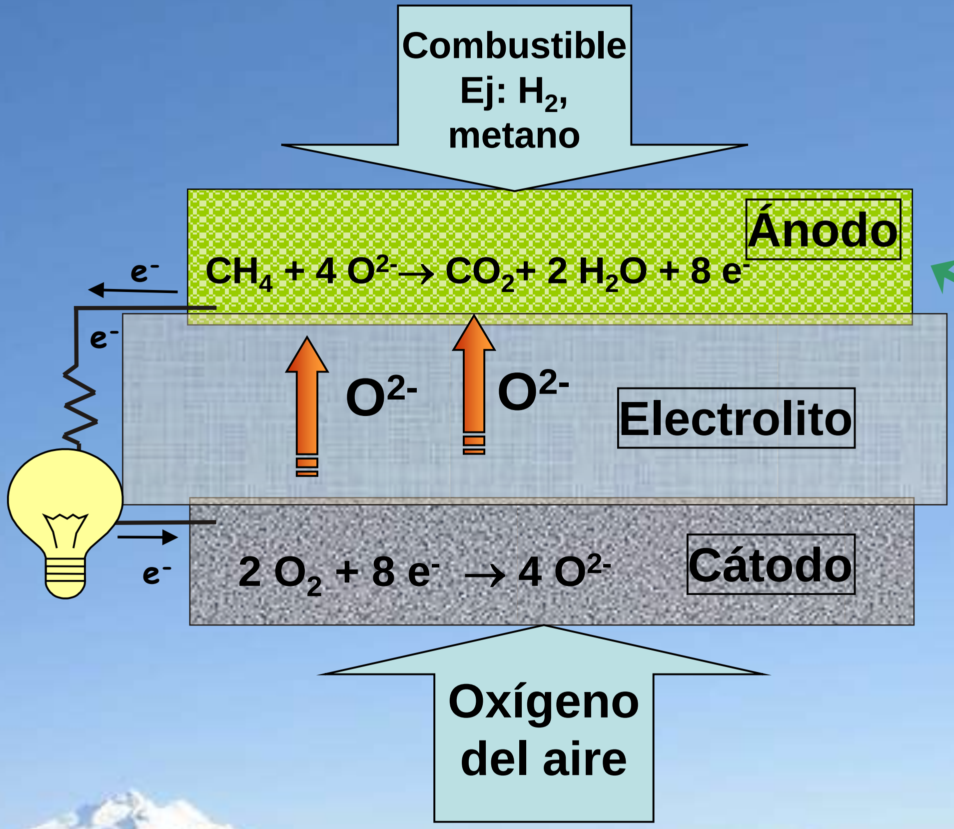


Cátodo:
- Estructura Porosa
- Reacción Catódica (ORR)
- Compatibilidad estructural con el electrolito
- Conductor eléctrico o mixto (MIEC)

- Ej: LSM o LSCF

Introducción: SOFC

Principio de funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell* - SOFC)



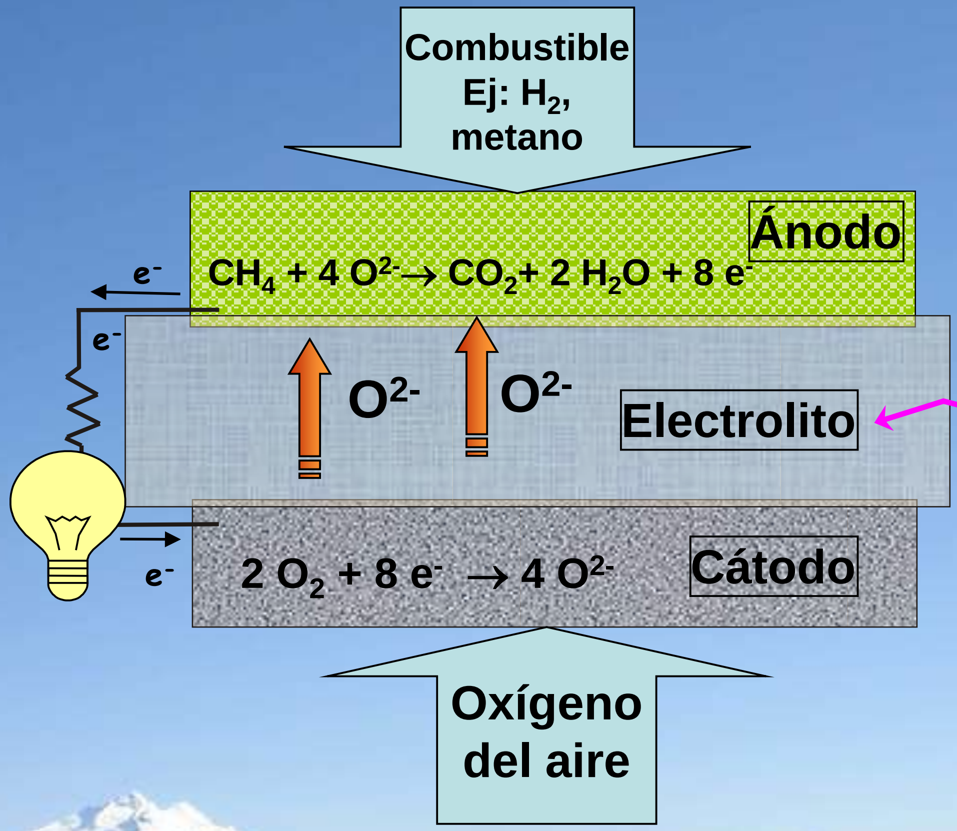
Ánodo:

- Estructura Porosa
- Reacción Anódica
- Compatibilidad estructural con el electrolito
- Conductor eléctrico

- Cermet de Ni soportado en YZO o CGO

Introducción: SOFC

Principio de funcionamiento de una celda de combustible de óxido sólido (*Solid Oxide Fuel Cell* - SOFC)



Electrolito:

- Conductor Iónico

SOFC→O^{2-}→T_{op} ≈ 600-1000 ºC

- Conductividad Electrónica ≈0
- Denso
- Estabilidad Química y estructural en atmósfera reductora y oxidante.
- Ej. $(Y,Zr)O_{2-x}$ (YZO), $(Ce,Gd)O_{2-x}$ (CGO)

EFICIENCIA TERMODINÁMICA

Hidrógeno
(u otro combustible)

Oxígeno

Celda de Combustible

Energía eléctrica = *VIt*

Calor

Agua

Reacción básica:

$H_2 + ½\, O_2 \rightarrow H_2O$

Producto H_2O	Temp (°C)	Δg_f **(kJ mol^{-1})**
Líquido	25	-237.2
Líquido	80	-228.2
Gas	80	-226.1
Gas	200	-220.4
Gas	400	-210.3
Gas	800	-188.6

Energía Libre de Gibbs:

$\Delta G_f = \Delta G_f$ (productos) - ΔG_f (reactivos)

Energía por unidad de mol:

$\Delta g_f = \Delta g_f (H_2O) - \Delta g_f (H_2) - ½\, \Delta g_f (O_2)$

Esta energía depende de temperatura y del estado final del agua:

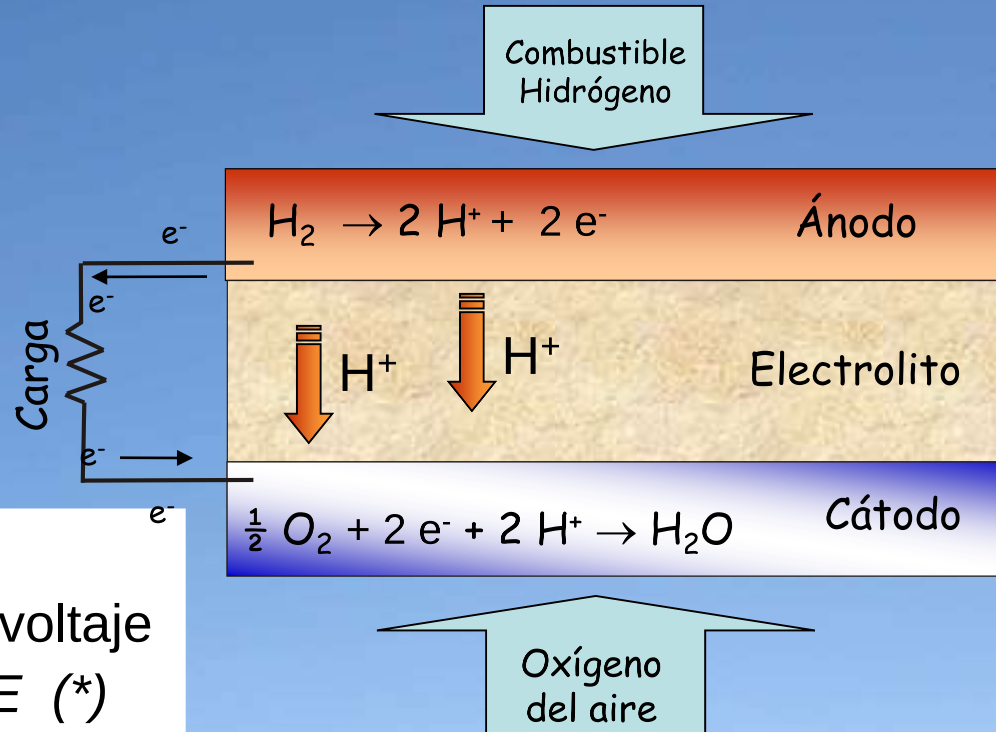
$\Delta g_f(200\ °C) = -220\ kJ\ mol^{-1}$

Voltaje a circuito abierto

Reacciones en una PEM

Reacción básica:

$H_2 + ½\, O_2 \rightarrow H_2O$



Por cada mol de H_2:

Energía eléctrica = carga x voltaje

$$-2Ne \times E = -2\, F \times E \quad (*)$$

e: carga de un electrón

N : número de Avogadro

F : constante de Faraday

E : voltaje a circuito abierto (EMF)

(*) *Unidades:* J *(Joule) = C (coulomb) x V (volt)*

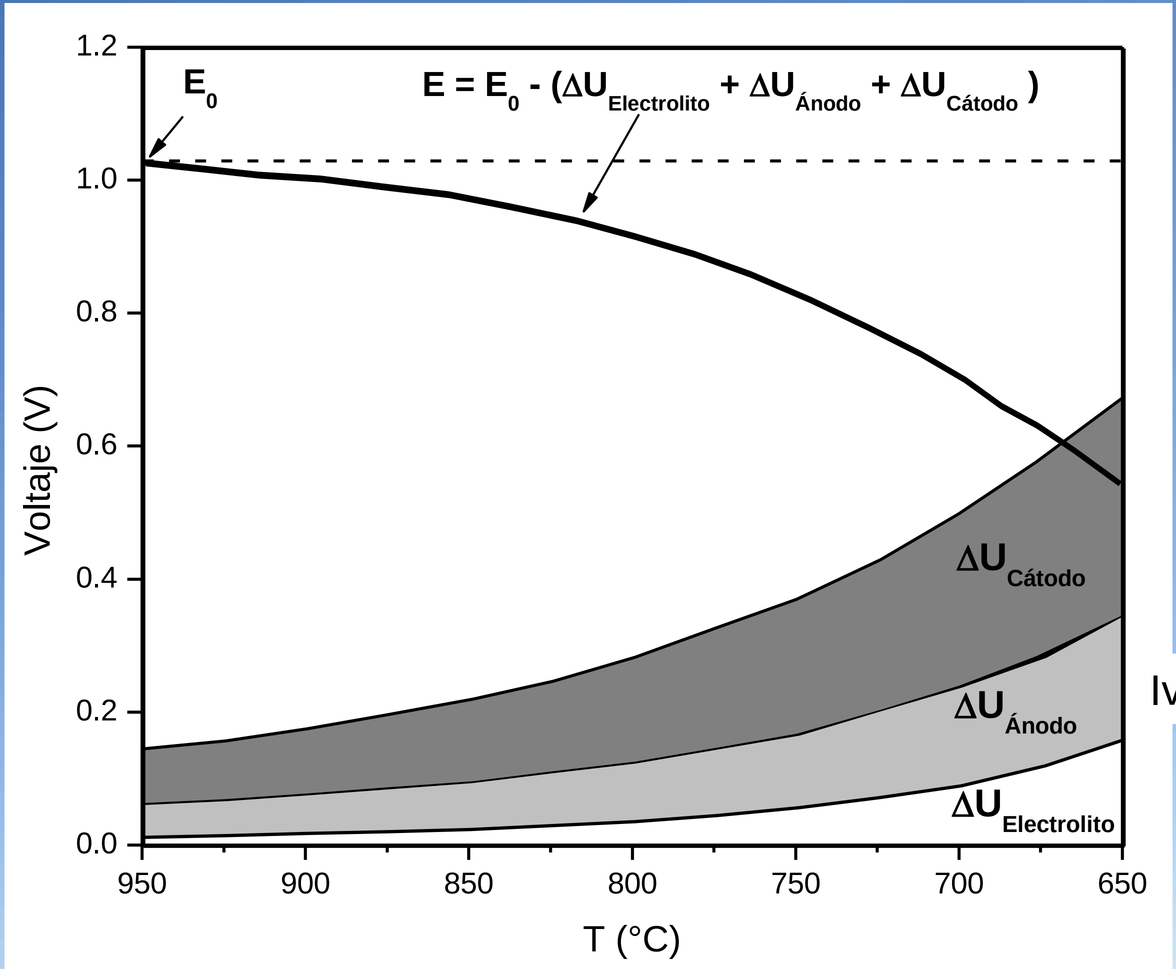
$$\Delta g_f = -\, 2F \times E \Rightarrow E = -\, \Delta g_f / 2F$$

Ejemplo operando a 200°C

$$E = -\, \frac{220 \text{ kJ}}{2 \times 96.485 \text{ C}} = 1.14\ V$$

Introducción: SOFC a IT-SOFC

Voltaje de salida y sobrepotenciales de una SOFC convencional



Capa	Material
Ánodo	**Ni-$(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$**
Electrolito	**$(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$**
Cátodo	**$La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$**

I = 100 mA/cm^2

Ivers-Tiffée *et al*, JECS 21 (2001) 1805

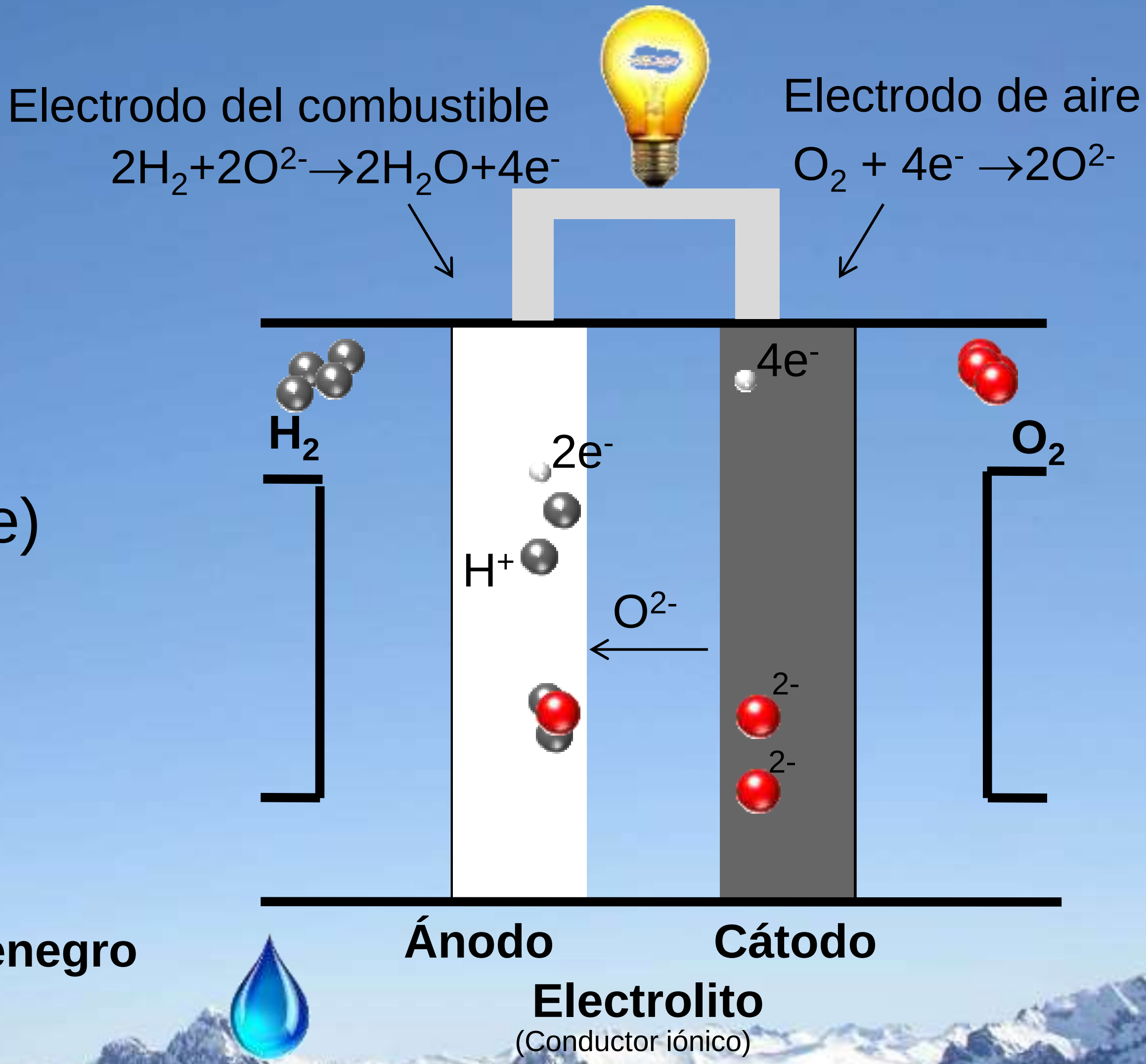
A bajas temperaturas $\Delta U_{cátodo}$ limita el rendimiento de la celda

Cómo funciona una SOFC

$$\tfrac{1}{2}\,O_2 + H_2 \Leftrightarrow H_2O$$

$$\Delta H_r = \Delta G + T\Delta S$$

$$\Delta G = -W_{elec} \quad \text{(reversible)}$$



Tesis doctoral **Alejandra Montenegro**

SOLID OXIDE FUEL CELL

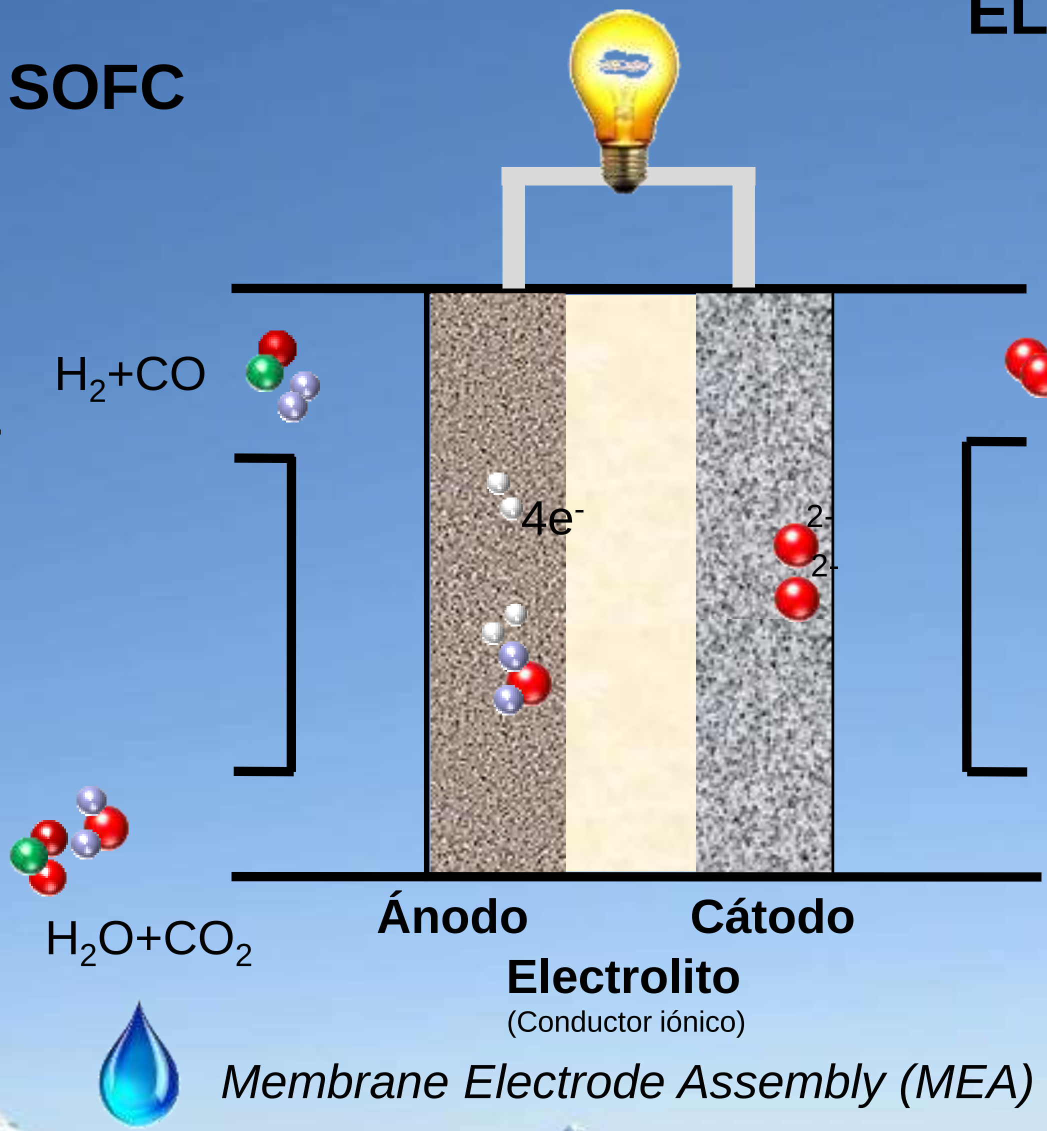
SOFC

Gas Natural

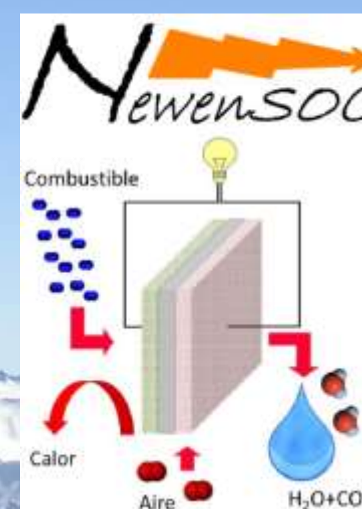
CH_4

Reformador

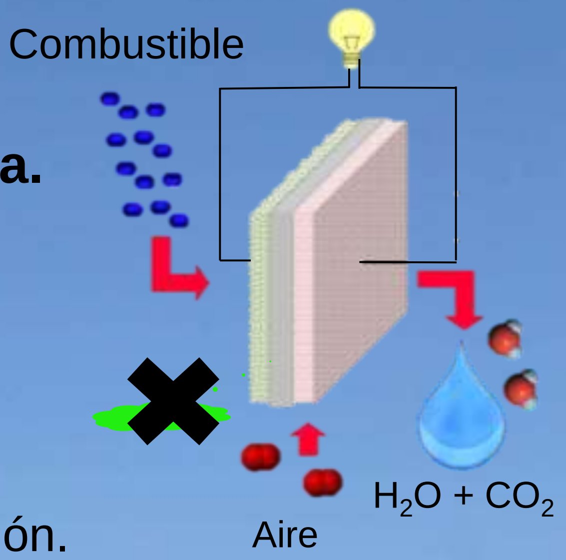
ELECTRICIDAD
+
CALOR



Membrane Electrode Assembly (MEA)



SOLID OXIDE FUEL CELL
SOFC



- **Símil batería pero sin tiempos muertos de recarga.**

Alto rendimiento energético

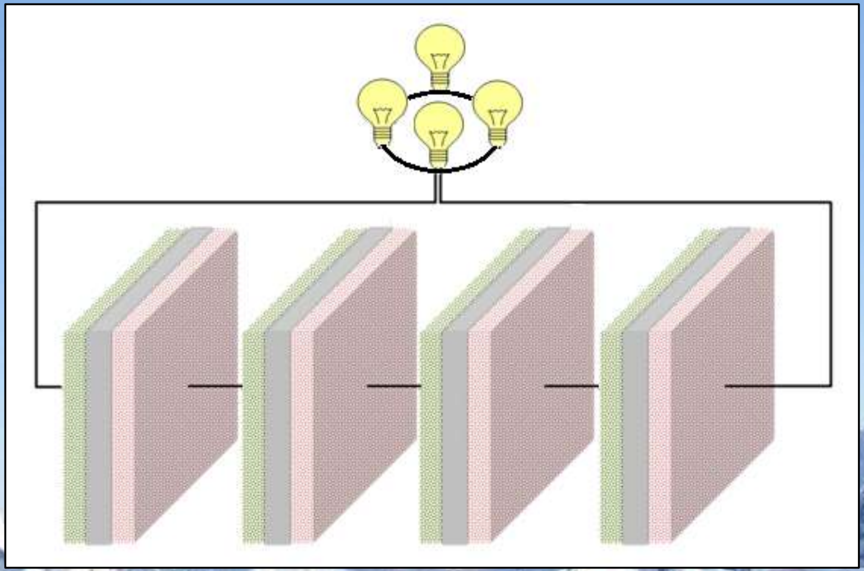
Calor de calidad como subproducto aprovechable

- **Completamente sólida**

Materiales cerámicos que no presentan problemas de corrosión.

- **Tecnología Modular**

Fácilmente escalable para otras aplicaciones



- **Flexible**

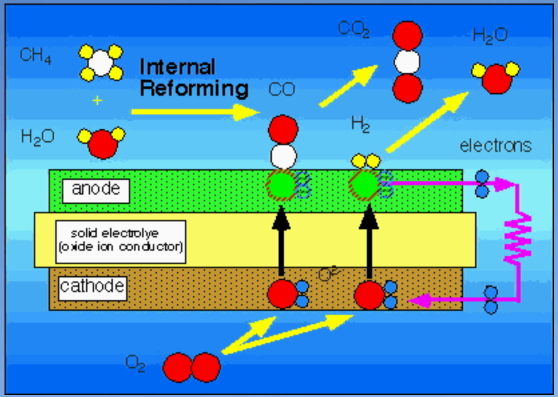
Funciona con diferentes combustibles

(GNC, Biocombustibles, etc)

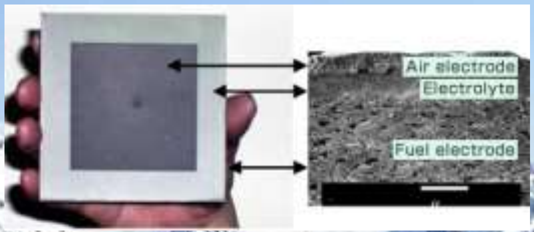
Celdas SOFC comerciales

Tokyo Gas (Japón)

Technología planar



Electrolito: 200 µm
Ánodo y cátodo sostenidos



Fotografía del módulo

Características :
48 celdas, 1.7 kW
1 W/cm^2
2000 h sin deterioro
52% eficiencia

Technología nueva: 750 °C

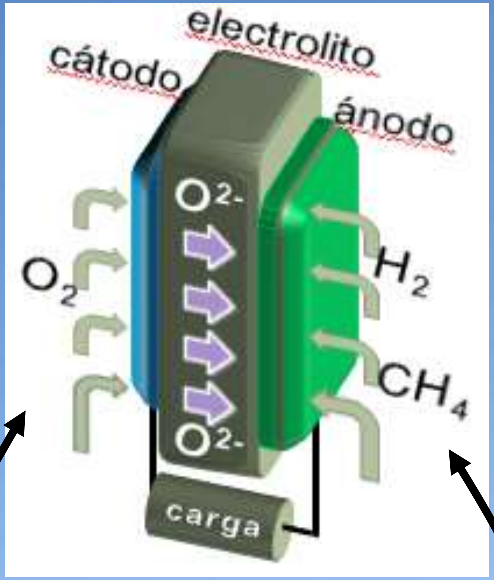
Electrolito: 30 µm
sostenido en el ánodo (serigrafía)
Material de interconexión: Acero
0.65 W/cm^2

SOFC electrodes

Cathode

- O2 Reduction Reaction Catalyst
- Good electronic conductor
- Good ionic conductor

MIEC



Anode

- Fuel oxidation reaction Catalyst
- Good electronic conductor
- Good ionic conductor

CERMET

$$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$$

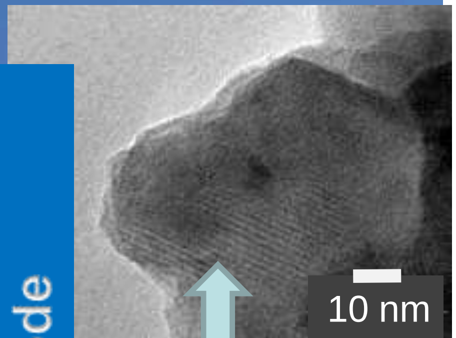
$$2H_2 + 2O^{2-} \rightarrow 2H_2O + 4e^-$$

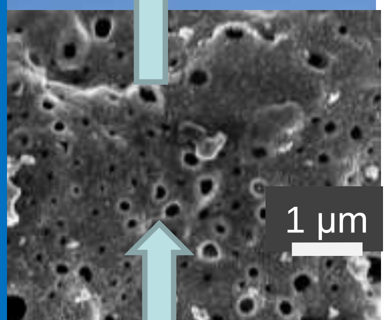
$$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$$

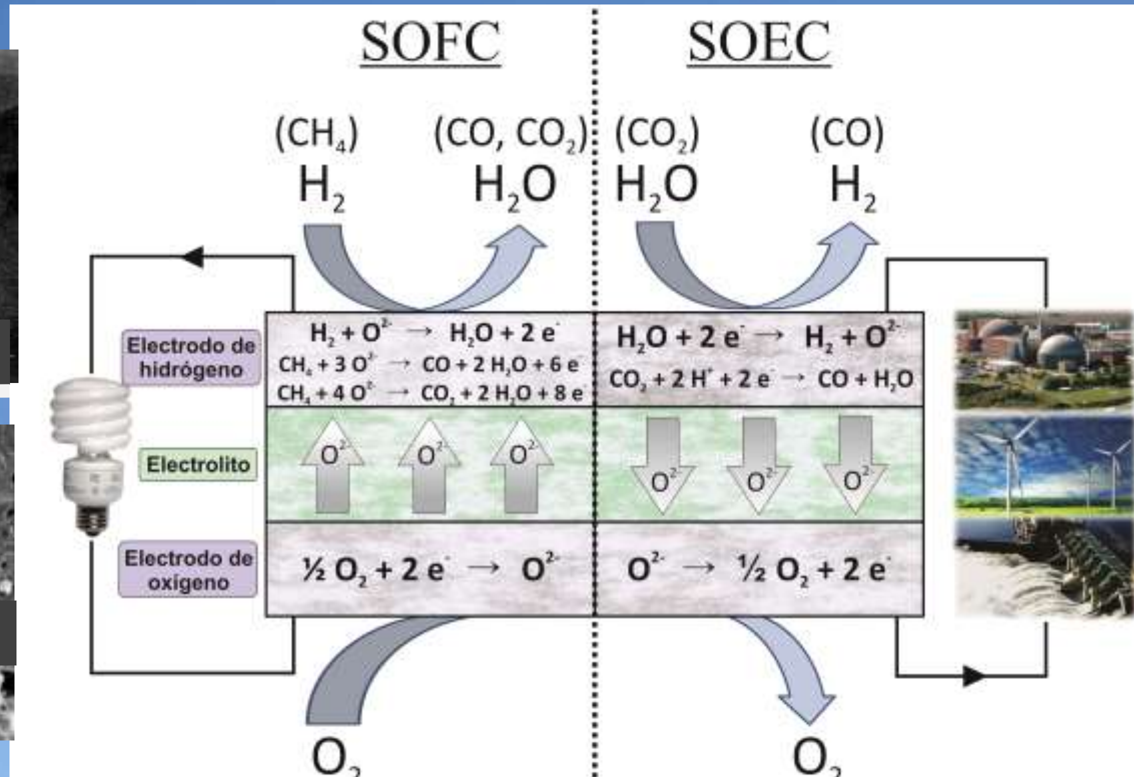
Nanomaterials for IT-SOFC

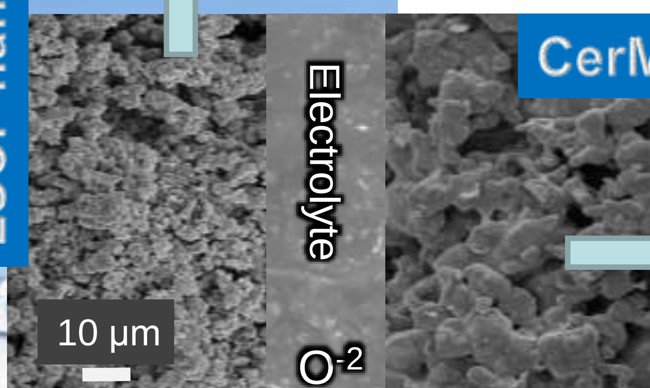
Electrochemistry Comm. 10 (2008) 1905
ECS Trans. 25 (2009) 2473

LSCF nano-porous cathode

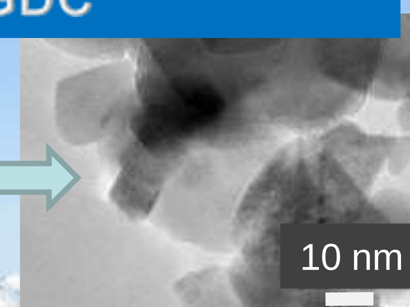








CerMet anode nano Ni/GDC



SOC materials

- **Market requirements** :
  - Lower Cost
  - Reliability
  - Durability
- **Material requirements** :
  - Better efficiencies
  - Structural stability
  - Chemical and mechanical compatibility

- Strategies:
  - Search for new compositions
  - Improve morphology
  - Improve interfaces

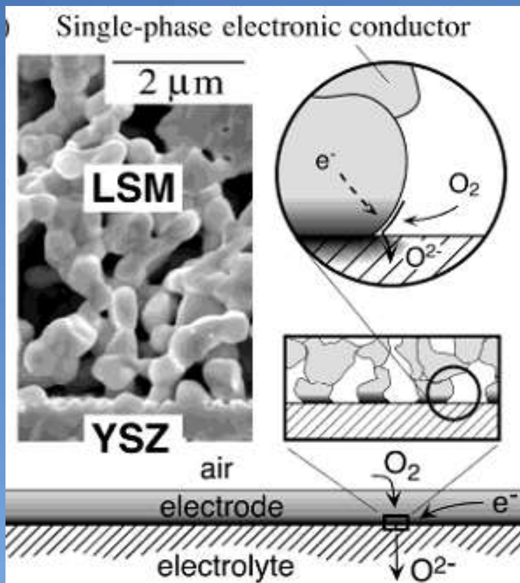
- IT-SOFC
- Nanomaterials?

Operation at high temperature is a critical issue

Goal: To understand the correlation between structural and physicochemical properties

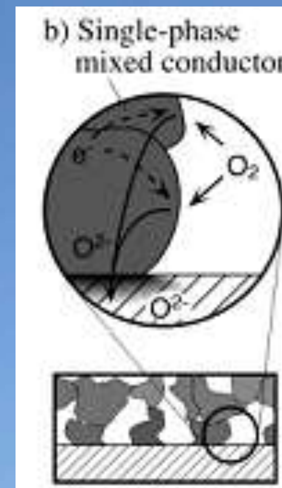
1-Cátodo (electrodo aire)

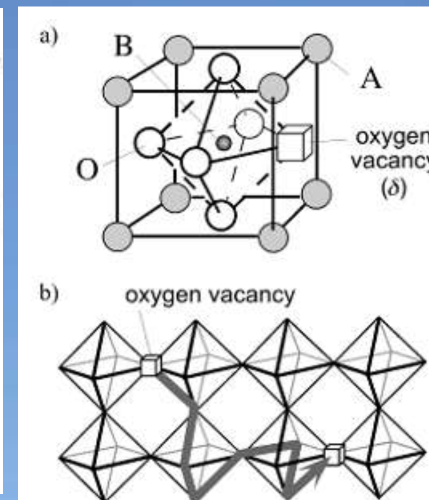
Conductor electrónico



S. Adler, Chem.Rev. 104(2004)

Conductor mixto **(MIEC)**





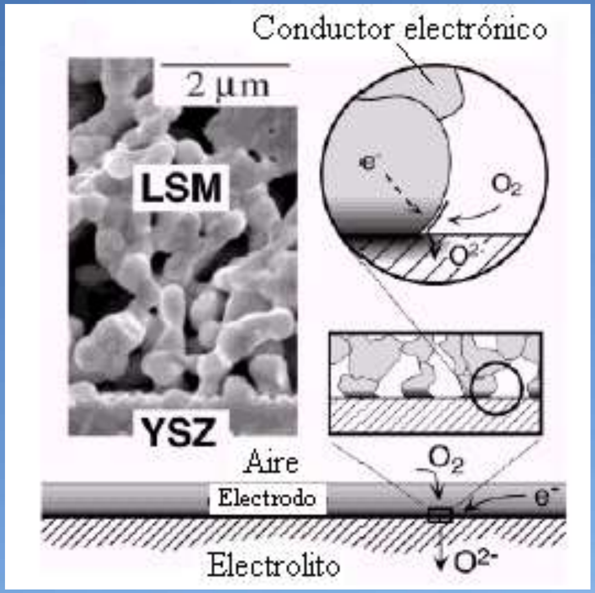
Triple Phase Boundary: la reacción sólo ocurre donde hay contacto entre gas, cátodo y electrolito

- La corriente es transportada tanto por iones como por electrons
- La reacción puede ocurrir en toda la interfase cátodo/gas.

$La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ → $La_{1-x}Sr_xCoO_{3-\delta}$

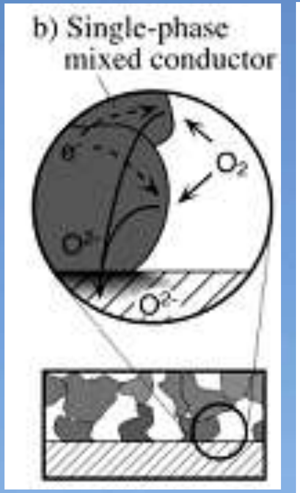
Disminución de $\Delta U_{catódico}$: composición

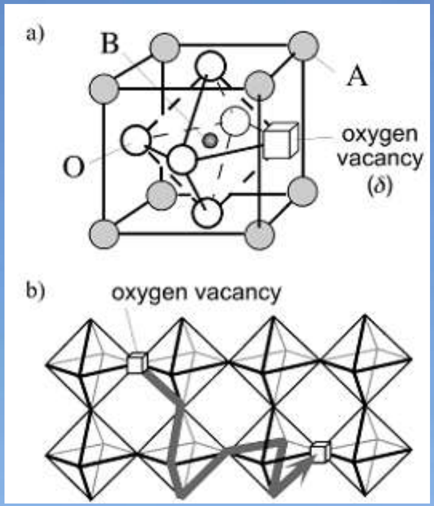
Conductor electrónico



S. Adler, Chem.Rev. 104(2004)

Conductor mixto

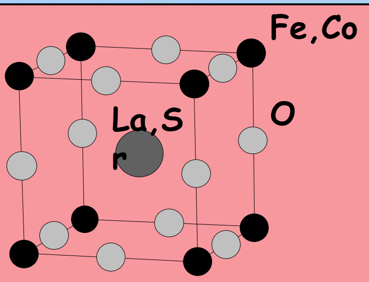




•CONTACTO TRIPLE**:** la reacción **sólo** ocurre en la zona donde están en contacto el gas, el conductor electrónico y el electrolito

•La corriente es transportada por iones oxígeno y electrones
• La reacción **también** puede ocurrir en las zonas donde están en contacto el gas y el cátodo.

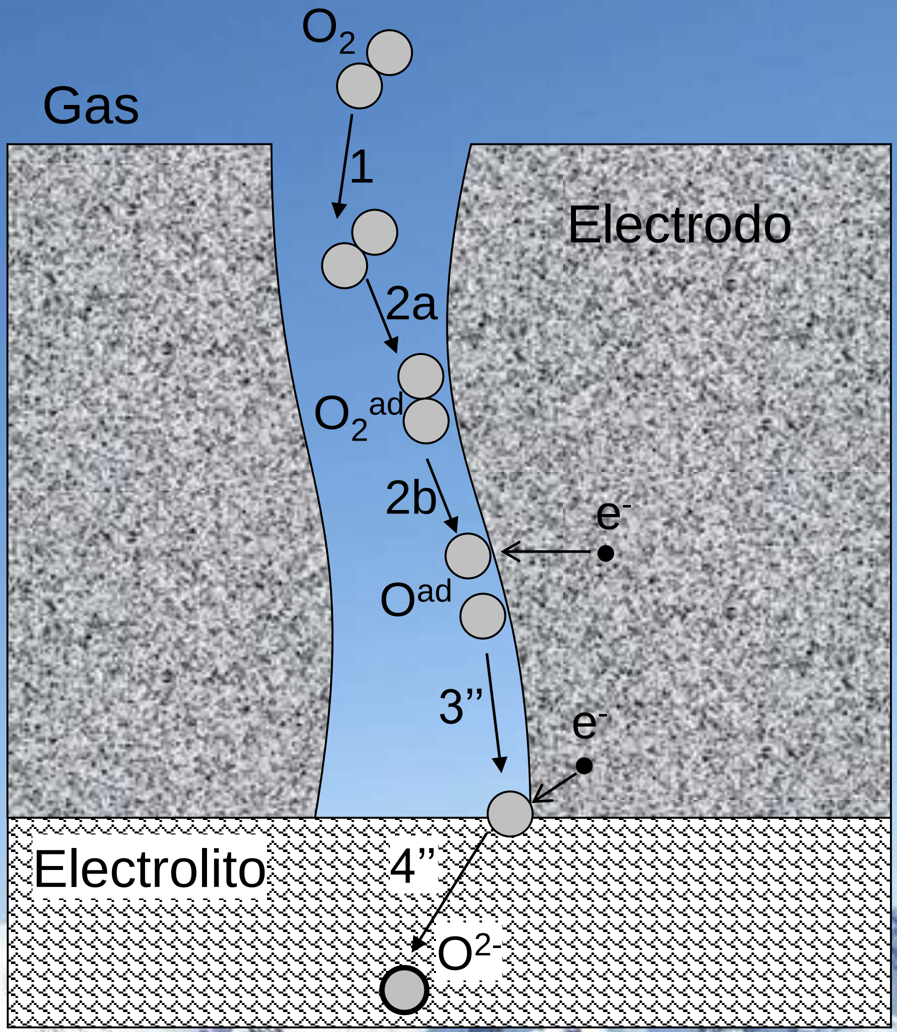
Las fases perovskitas de $(La,Sr)(Fe,Co)O_3$ son buenas candidatas para ser usadas como material de cátodo con CGO



Cátodos: reacción de electrodo

Reacción de reducción de oxígeno (ORR)

Conductor electrónico puro (ej. $La_{1-x}Sr_xMnO_3$)



1. **Difusión en fase gaseosa**

2a. Adsorción-desorción no disociativa de O_2

2b. Disociación

2a-b. Adsorción disociativa

3''. Difusión superficial de O^{ad}

4''. Transferencia iónica en el punto triple

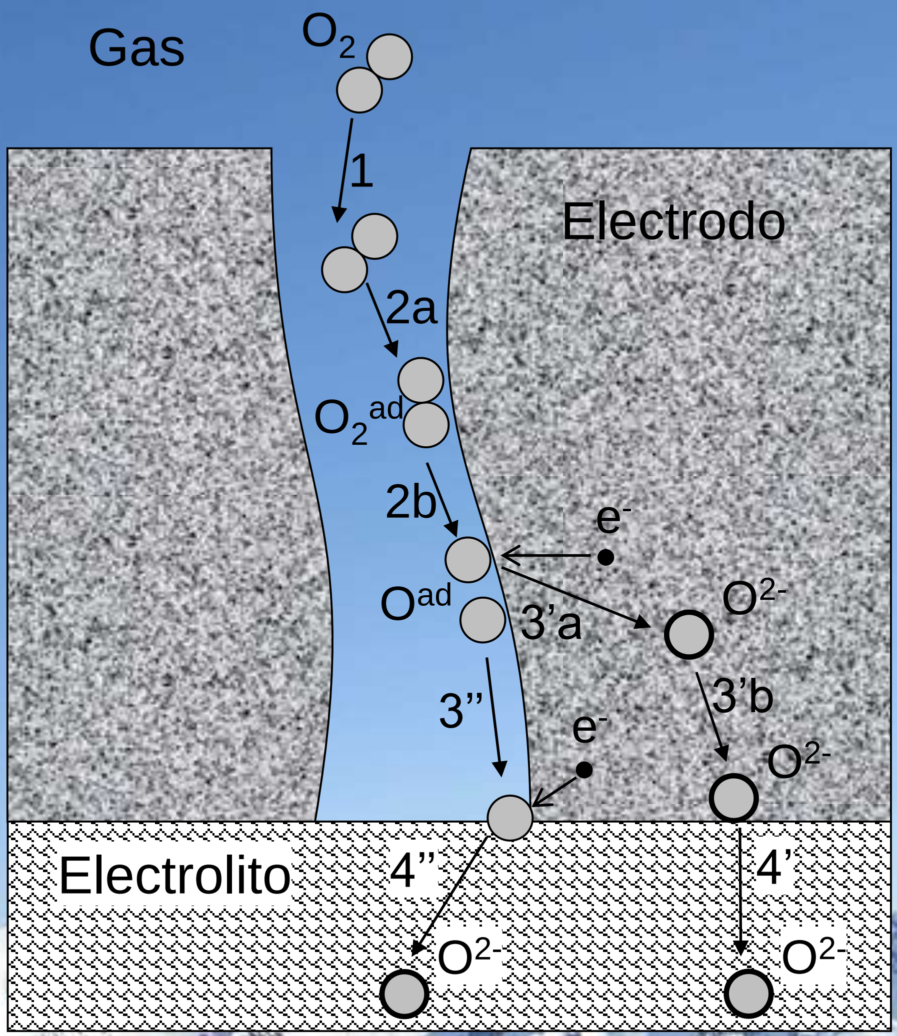
↓ $\Delta U_{Cátodo}$ ➡ ↑ N° puntos triples

- **Composites (ej. $La_{1-x}Sr_xMnO_3$/YZS)**
- **Nano/microestructura**

Cátodos: reacción de electrodo

Reacción de reducción de oxígeno (ORR)

Conductor mixto (ej. $La_{1-x}Sr_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$)



1. **Difusión en fase gaseosa**

2a. Adsorción-desorción no disociativa de O_2

2b. Disociación

2a-b. Adsorción disociativa

3'a. Transferencia de carga e incorporación iónica al electrodo

3'b. Difusión de O^{2-} en el interior del electrodo

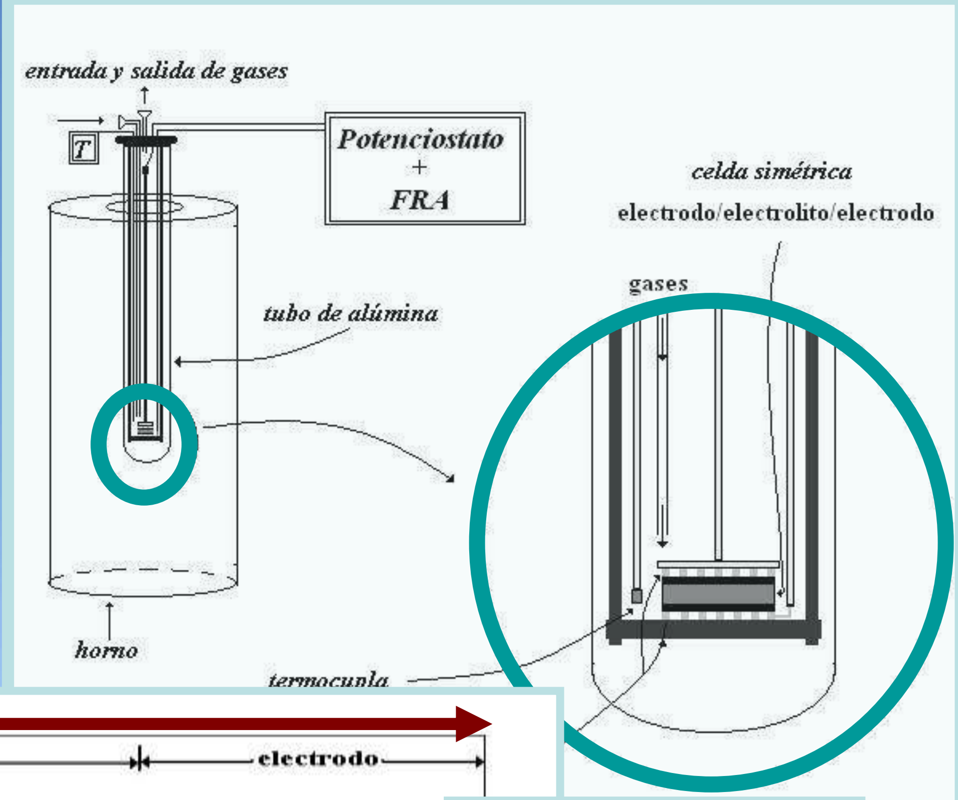
4'. Transferencia iónica en la interfase electrodo/electrolito

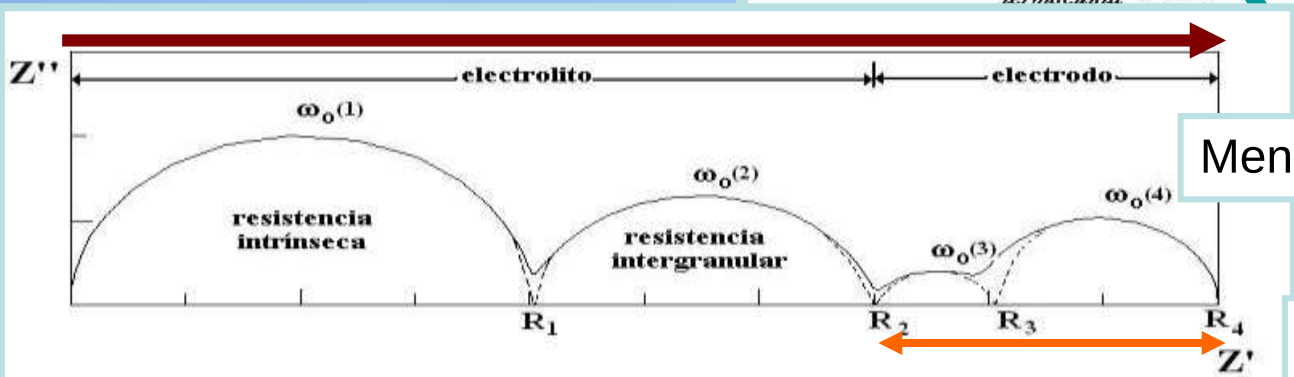
$\downarrow$ **$\Delta U_{Cátodo}$** ➡

- **Composición**
- **Nano/microestructura**

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)

Esquema del equipo de medida

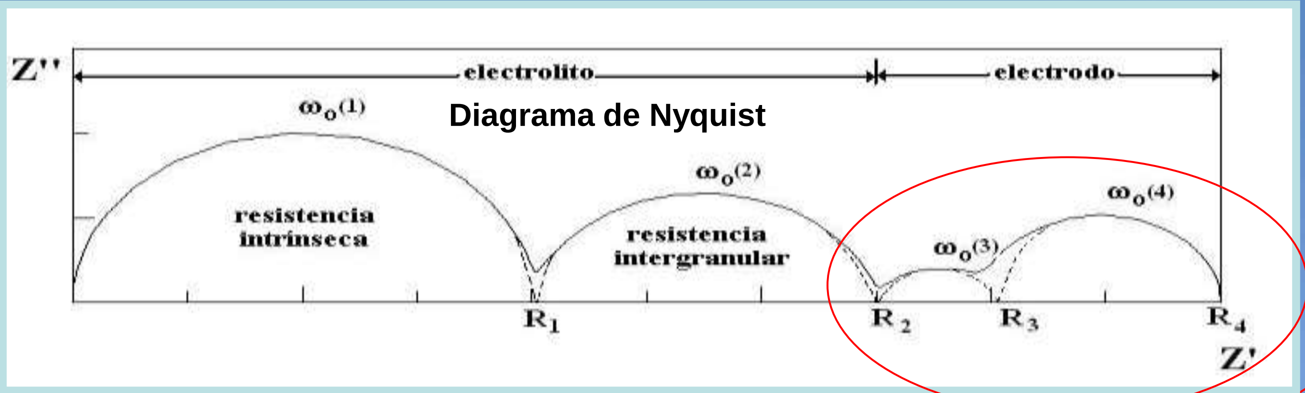




Menor frecuencia

Resistencia de polarización ASR

Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS)



1- Difusión de O_2 en fase gaseosa

$$R_{diff} = 2\,\frac{R\,T}{(4\,F)^2}\,\frac{L}{D_{O_2}^{eff}}\,(pO_2)^{-1}$$

2- Adsorción disociativa

$$R_{ads} = \frac{R\,T}{(2\,F)^2}\,\frac{1}{k}\,(pO_2)^{-1/2}$$

3- Incorporación del O ads en el electrodo (transf. carga)

$$R_{gas} \propto i_0^{-1} \propto p_{O_2}^{-1/4}$$

4- Difusión en el conductor mixto

$$R_W = \frac{R\,T}{4\,F^2}\,\frac{1}{S\,C_V}\,\frac{l}{D_v}$$

Disminución de $\Delta U_{\text{catódico}}$: microestructura

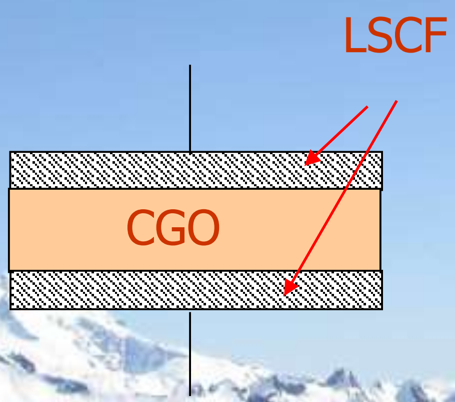
Los materiales nanoestructurados con alta relación área/volumen, aumentarían la extensión de la zona de reacción y disminuirían el sobrepontencial catódico

Mejorar la ASR de los cátodos variando la micro/nanoestructura y entender los mecanismos de reacción electrodos porosos de la misma composición, (LSCFO), preparados por diferentes métodos.

- Spray Pyrolisis
- Acetatos
- HMTA
- PLD
- Nanotubos

-spray
-dip-coating
-Spin-coating

Tesis doctoral
Laura Baqué



Mediciones electroquímicas EIS (impedancia compleja) en celdas simétricas en función de T y $p(O_2)$ controlada

Cátodos: métodos de síntesis

Método de Acetatos

La_2O_3 (secado a 1100°C); $SrCO_3$; $Co(CH_3COO)_2$; $Fe(CH_3COO)_2$

↓

Mezcla con ácido acético

↓

Reflujo a 80°C ← $H_2O + H_2O_2$

↓

Formación de solución

↓

Evaporación y formación del gel

↓

Calcinado del gel (400°C – 2 hs)

↓

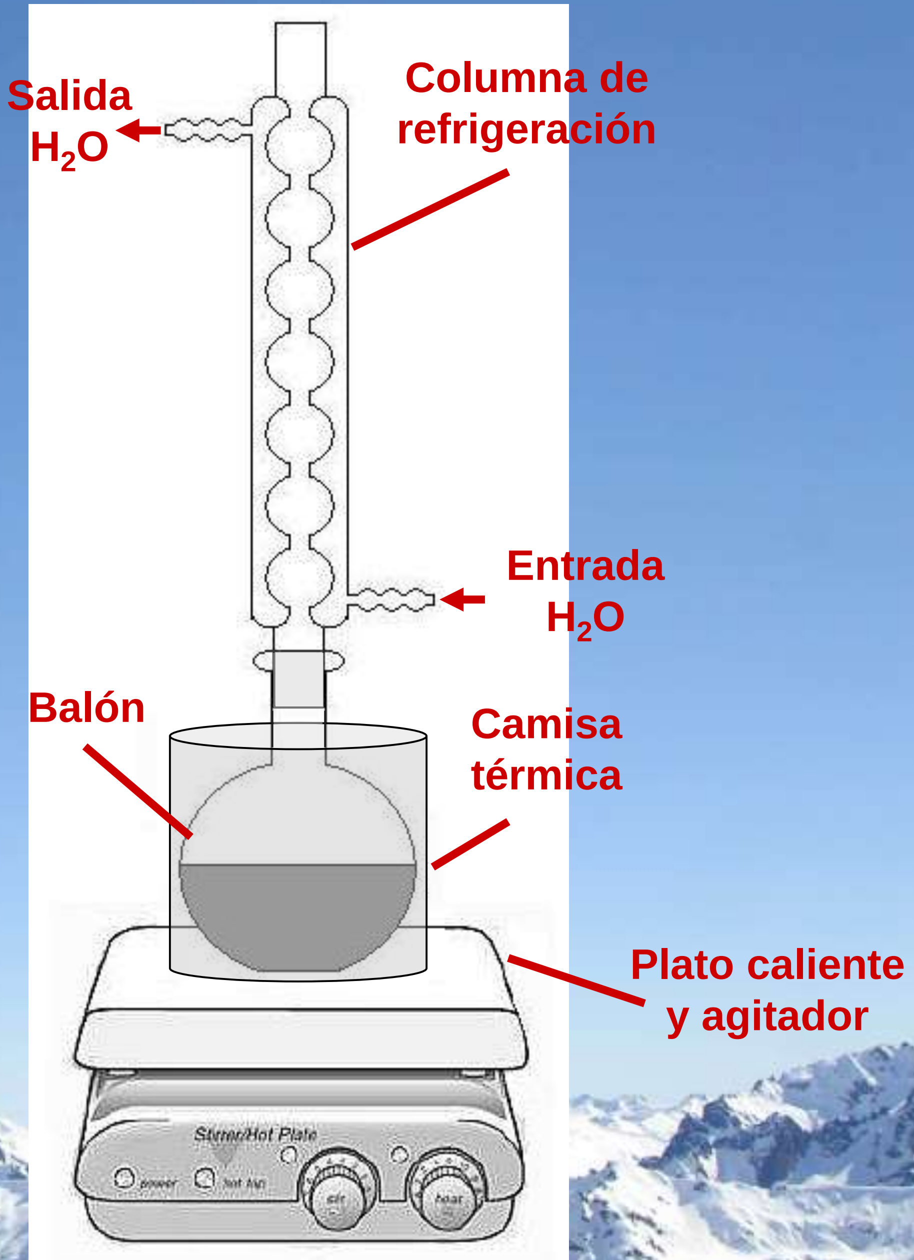
Molienda

↓

Tratamiento térmico

↓

Molienda



Cátodos: métodos de síntesis

Método de Acetatos

- La_2O_3 (secado a 1100°C); $SrCO_3$; $Co(CH_3COO)_2$; $Fe(CH_3COO)_2$
- ↓ Mezcla con ácido acético
- ↓ Reflujo a 80°C
- ↓ Formación de solución (+ $H_2O + H_2O_2$)
- ↓ Evaporación y formación del gel
- ↓ Calcinado del gel (400°C – 2 hs)
- ↓ Molienda
- ↓ Tratamiento térmico
- ↓ Molienda

Método de HMTA

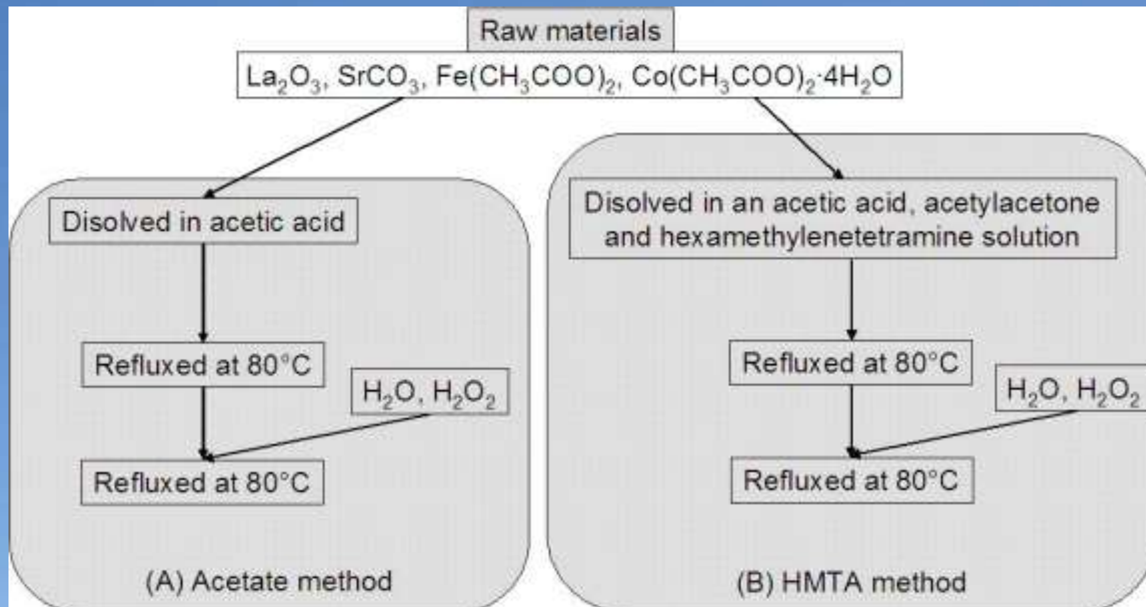
- La_2O_3 (secado a 1100°C); $SrCO_3$; $Co(CH_3COO)_2$; $Fe(CH_3COO)_2$
- ↓ Mezcla con ácido acético, acac y HMTA
- ↓ Reflujo a 80°C
- ↓ Formación de solución (+ $H_2O + H_2O_2$)
- ↓ Evaporación y formación del gel
- ↓ Calcinado del gel (400°C – 2 hs)
- ↓ Molienda
- ↓ Tratamiento térmico
- ↓ Molienda

Métodos químicos

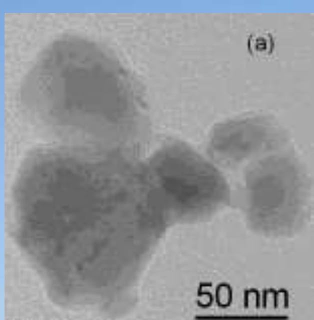
Acetatos

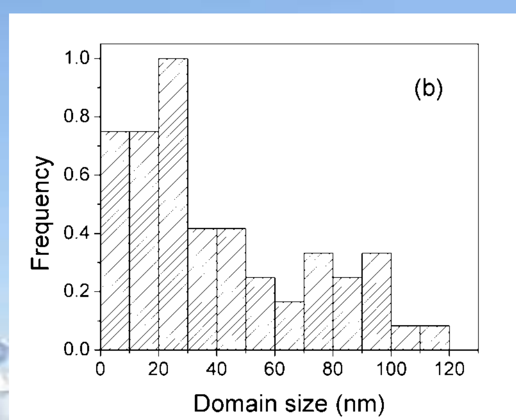
HMTA

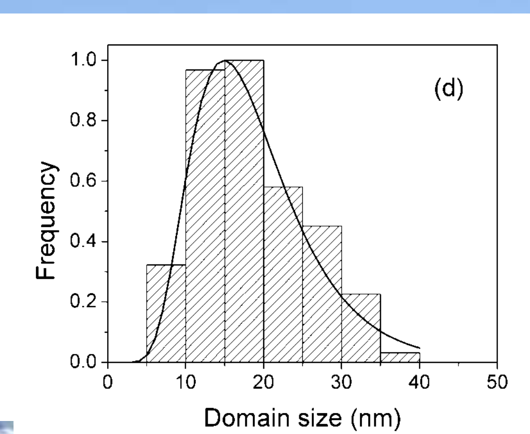
Ts= 900 C

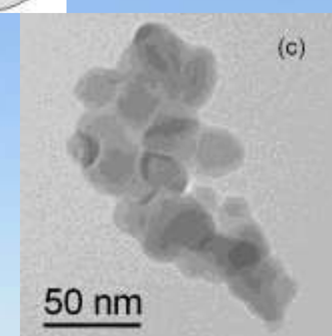


Ts= 800 C



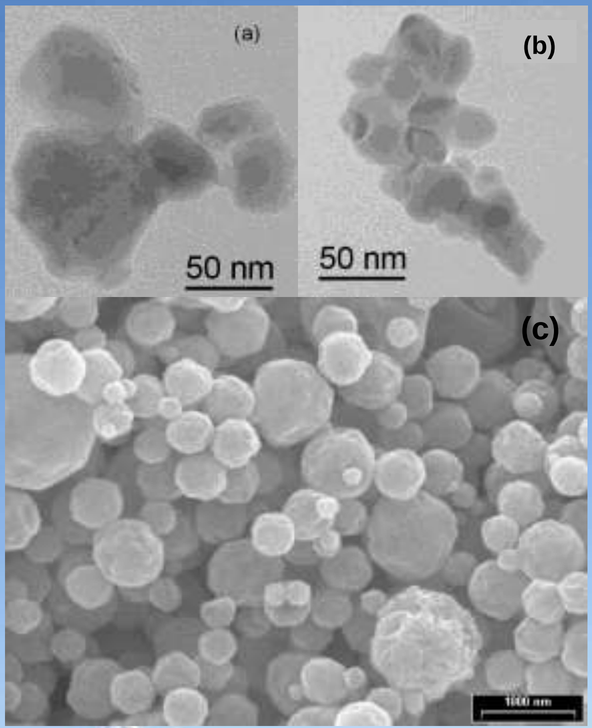




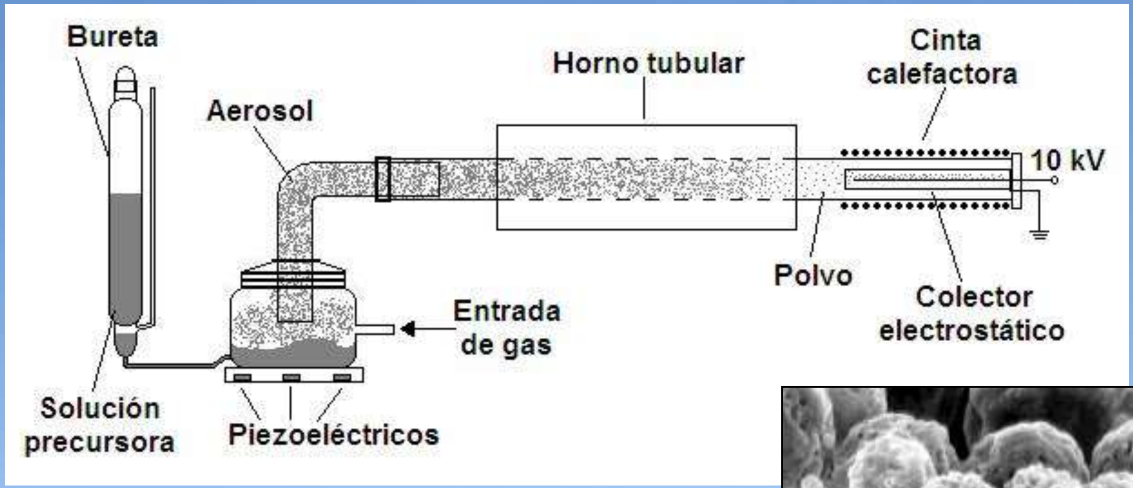


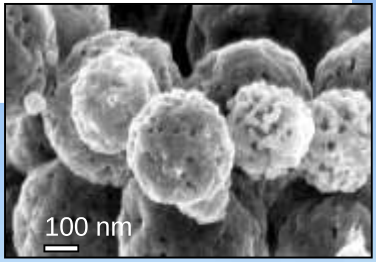
Spray pyrolisis

Collaboration ECOS-SUD (Djurado-Caneiro) L. Baque
Laboratoire d'Electrochimie et de Physico-chimie des Matériaux et des Interfaces, LEPMI



Baque et al, ECS 25 (2009) 2473

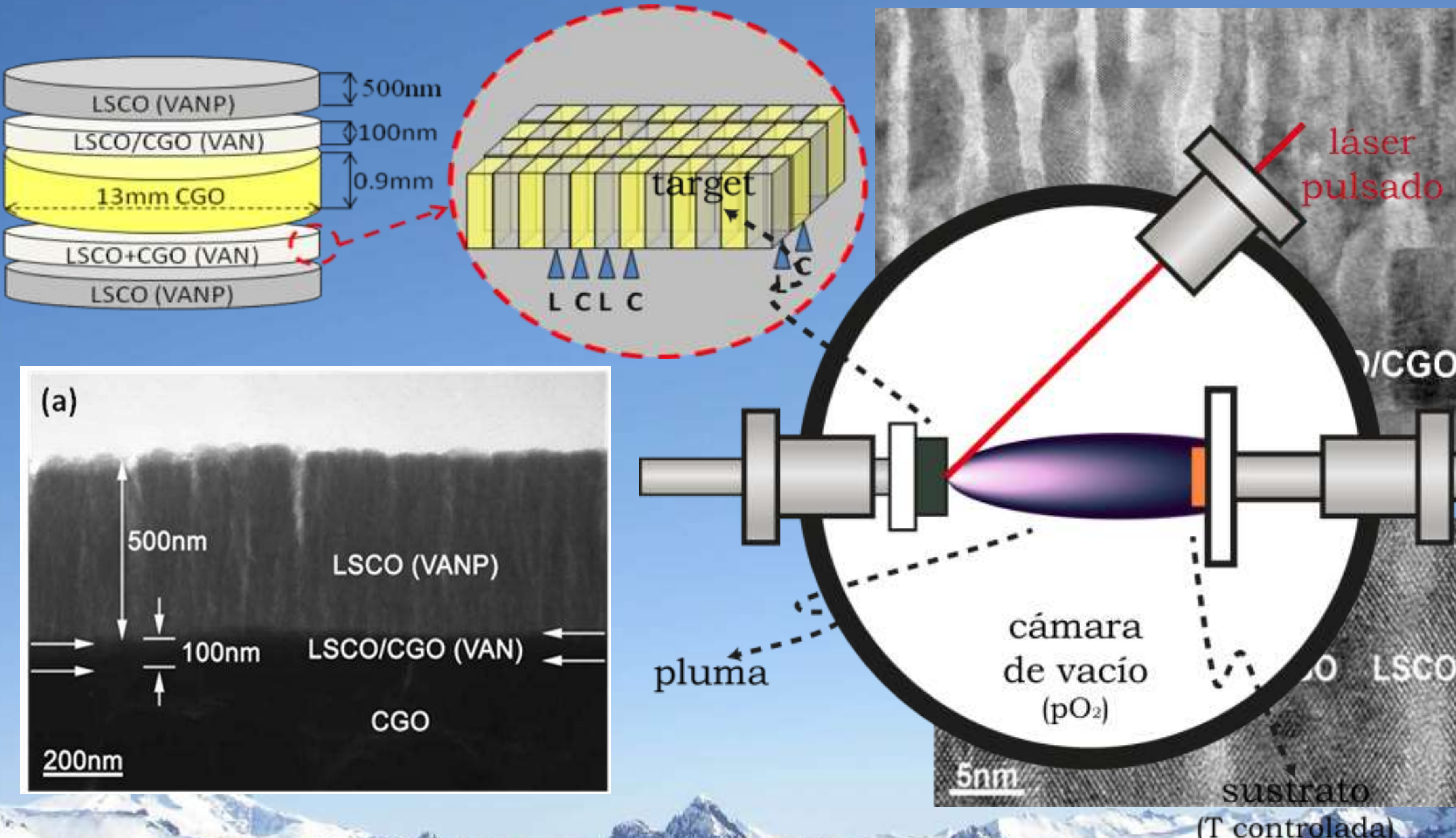




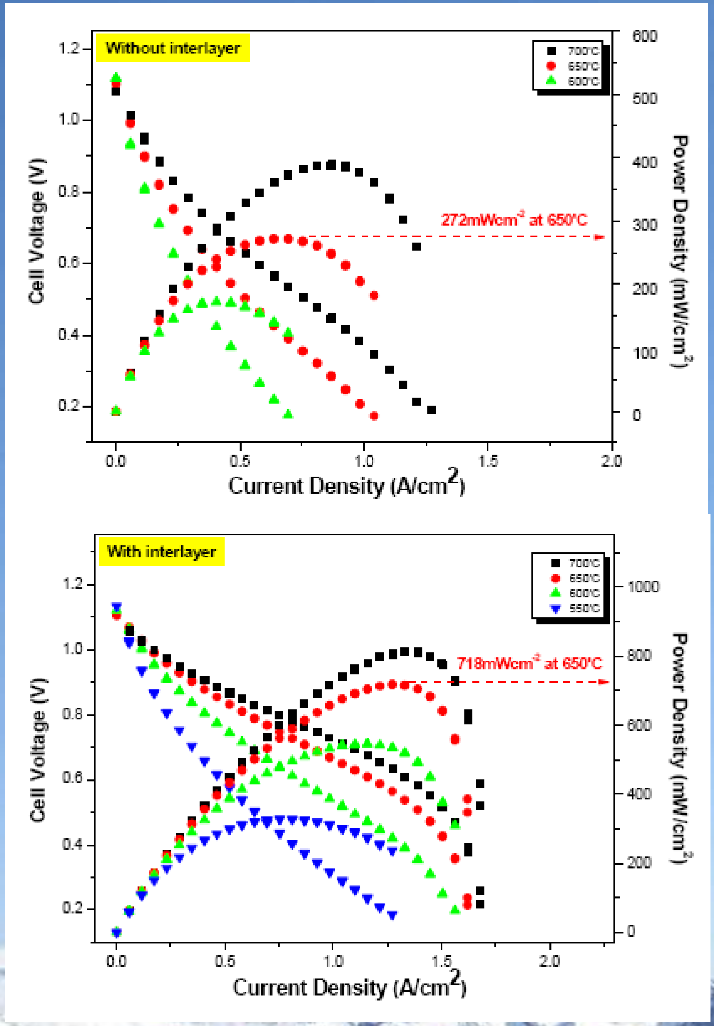
Surface area (BET) from as prepared powders:

- Acetate: 8.3 ± 0.1 m^2/gr
- HMTA: 12.35 ± 0.02 m^2/gr
- Spray pyrolysis: 11.71 ± 0.04 m^2/gr

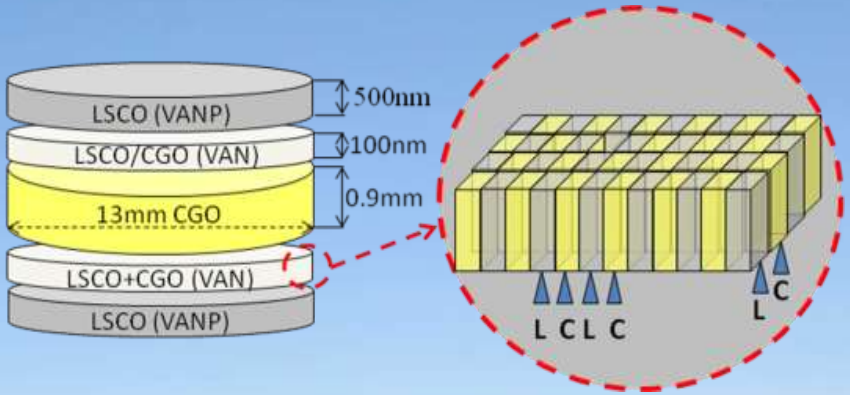
PLD for Vertical aligned nanocomposites (VAN)



Vertically-aligned nanopores (VANP) and nanocomposite (VAN)

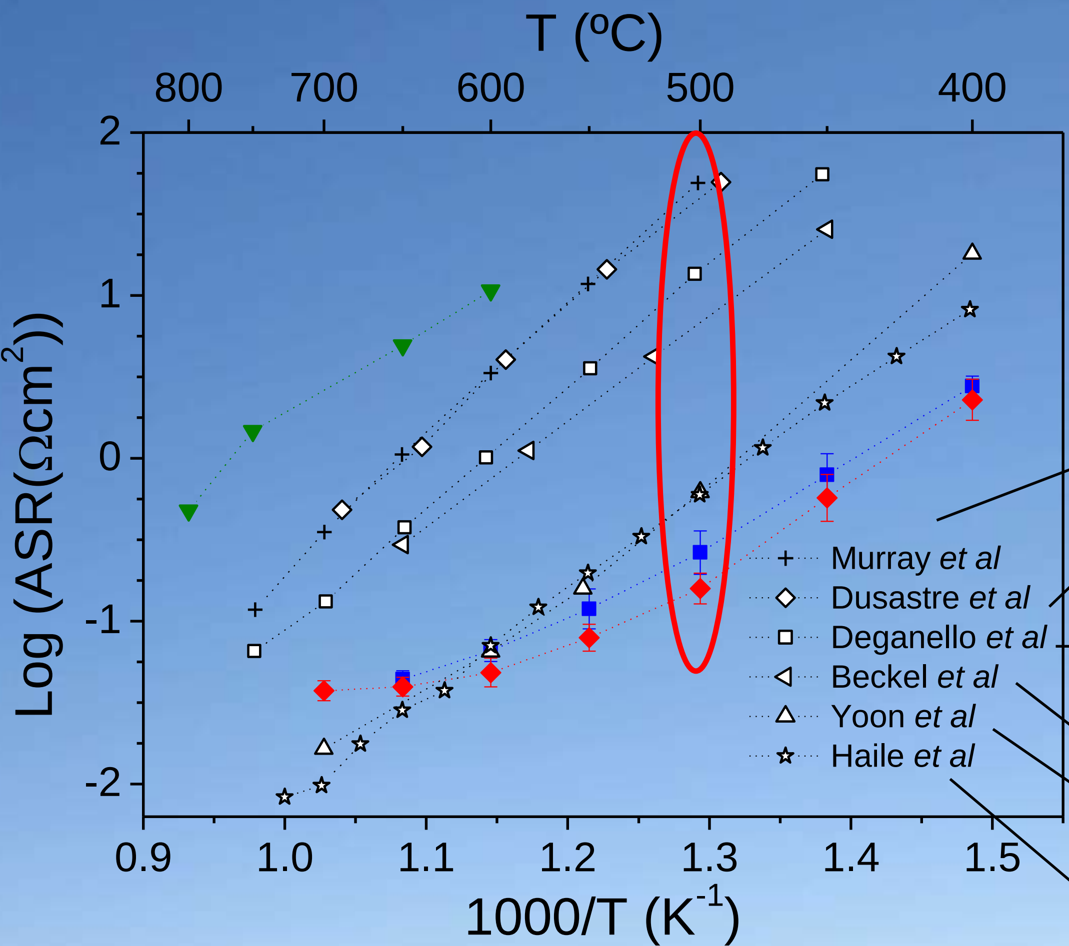


Cell voltages and Power densities of anode-supported single cells increase almost three times with the VAN interlayer



S. M. Cho, J. S. Yoon, J. H. Kim, Z. X. Bi, A. Serquis, A. Manthiram, H. Y. Wang, *Advanced Functional Materials* 19 (2009) 3868

ASR: LSCF cathodes



$La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$
Acetate - Spray – Particle size: 600 nm
PhD Thesis – IB - 2006

$La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (Acetate)
Spin coating – Particle size: 180 ± 40 nm
$La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (HMTA)
Spin coating – Particle size: 130 ± 30 nm
Baqué et al, *Electrochem. Comm. 10 (2008) 1905*

$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ / YSZ
Spin coating – Particle size 100-200 nm
SSI 148 (2002) 27

$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ / $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$
Slurry
SSI 126 (1999) 163

$La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.95}Fe_{0.05}O_{3-\delta}$ / $Ce_{0.8}Sm_{0.2}O_{2-\delta}$
Screen printing – Particle size 150 nm
JES 154 (2007) A89

$Ba_{0.25}La_{0.25}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ / $Ce_{0.8}Gd_{0.2}O_{2-\delta}$
Spray pyrolysis - Partícula 35 nm
SSI 178 (2007) 407

$La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ / $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$
PLD
APS 254 (2007)266

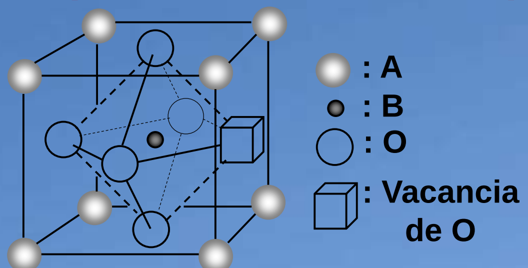
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ / $Ce_{0.85}Sm_{0.15}O_{2-\delta}$
Spray
Nature 431 (2004) 170

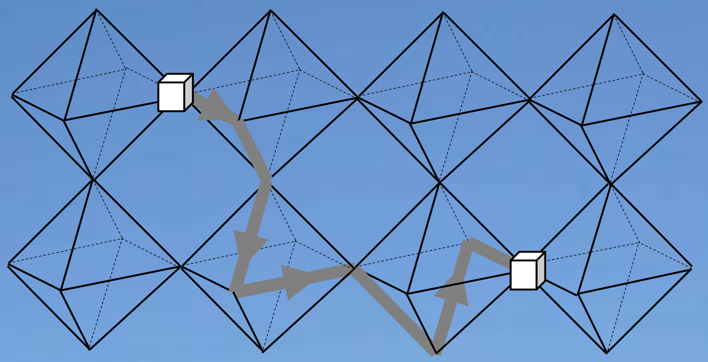
Microstructure allows decrease ASR in more than two order of magnitud!!!

Ejemplo cátodo: LSCF

$ABO_{3-\delta}$

(A = La,Sr – B = Co,Fe)





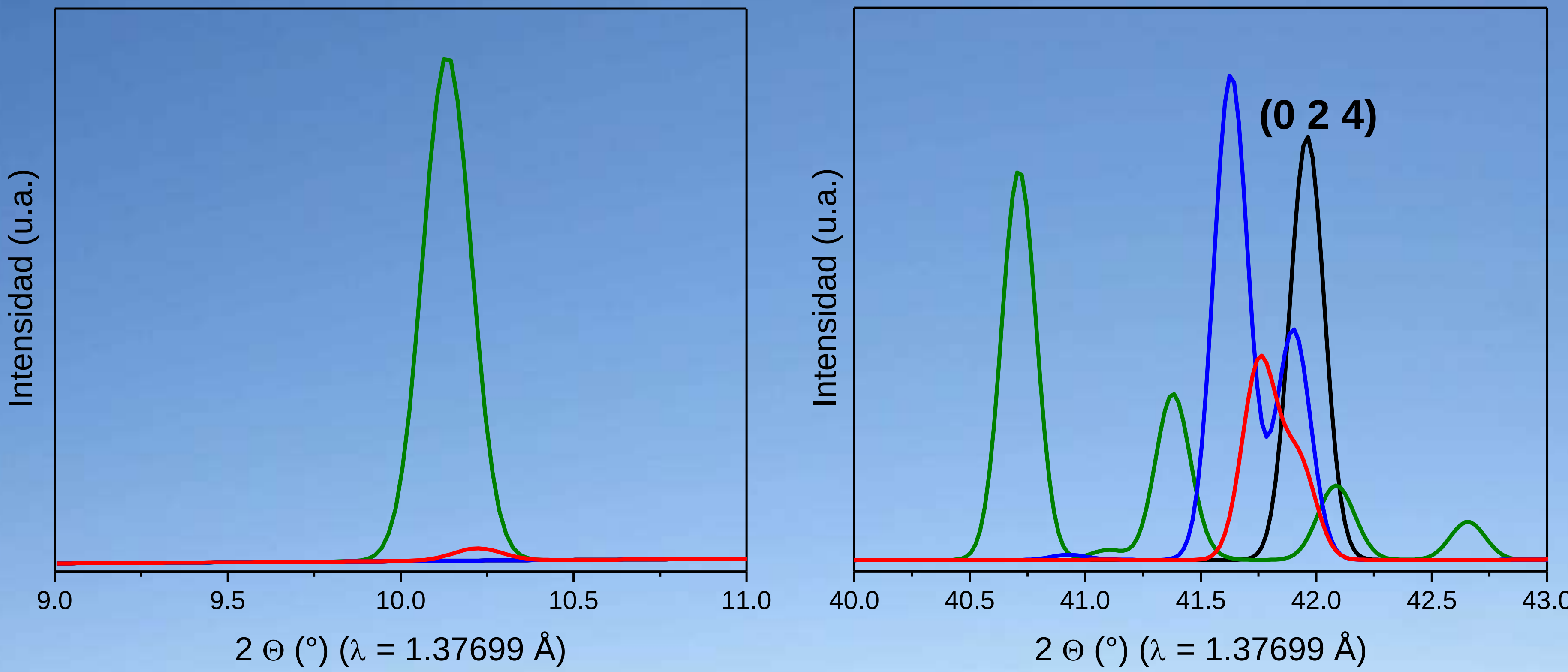
Ordenamiento de vacancias de oxígeno → **Deterioro de propiedades de transporte**

Para la composición $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ otros autores* no observaron la formación de fases con ordenamiento de vacancias para 20°C ≤ T ≤ 900°C y -5 ≤ Log pO_2 ≤ 0

* Prado *et al* SSI 167 (2004) 147

Estabilidad estructural

Posibles fases con ordenamiento de vacancias de oxígeno (Simulación XRD)



— $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ - R-3c

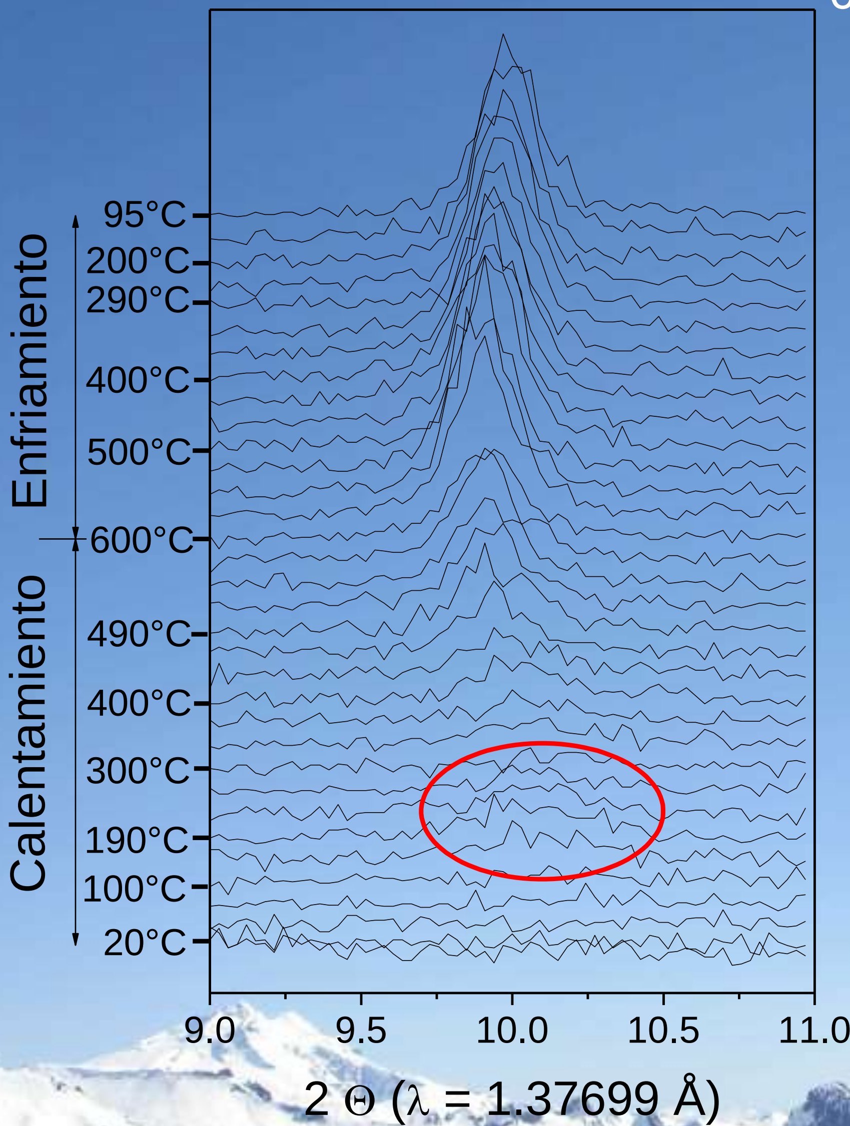
— $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.875}$ - I4/mmm ($A_8B_8O_{23}$)

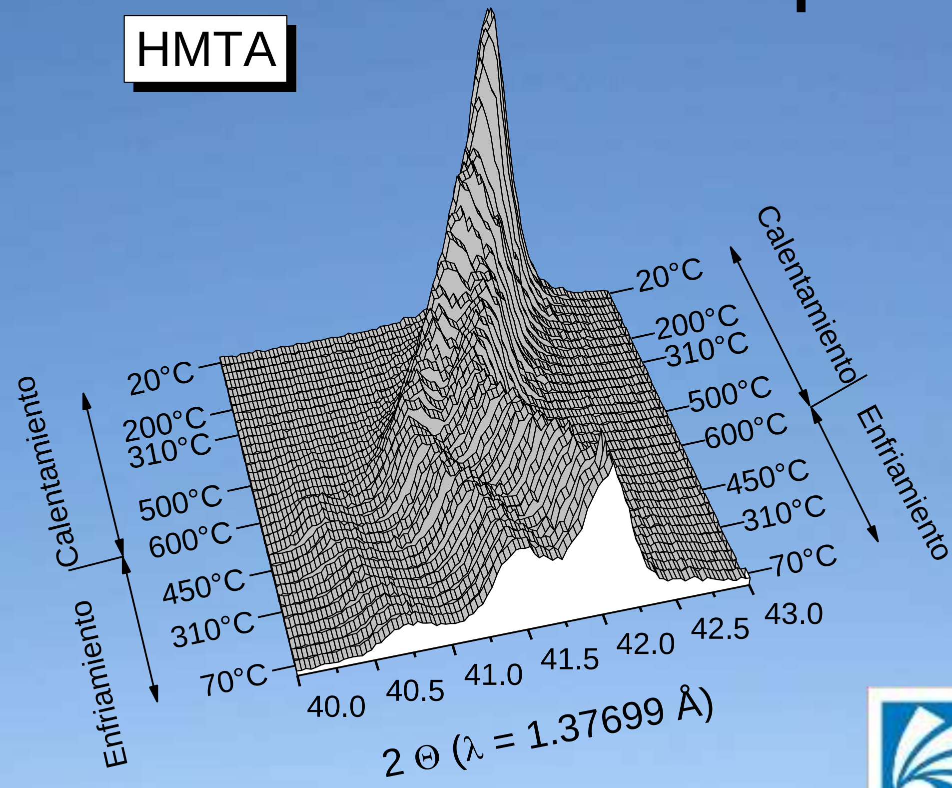
— $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.75}$ – Cmmm ($A_4B_4O_{11}$)

— $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{2.5}$ – Icmm ($A_2B_2O_5$)

Estabilidad estructural y electroquímica de los cátodos de $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$

He puro





Calentamiento:

150°C ≤ T ≤ 300°C: $ABO_{3-\delta}$ + $ABO_{2.875}$

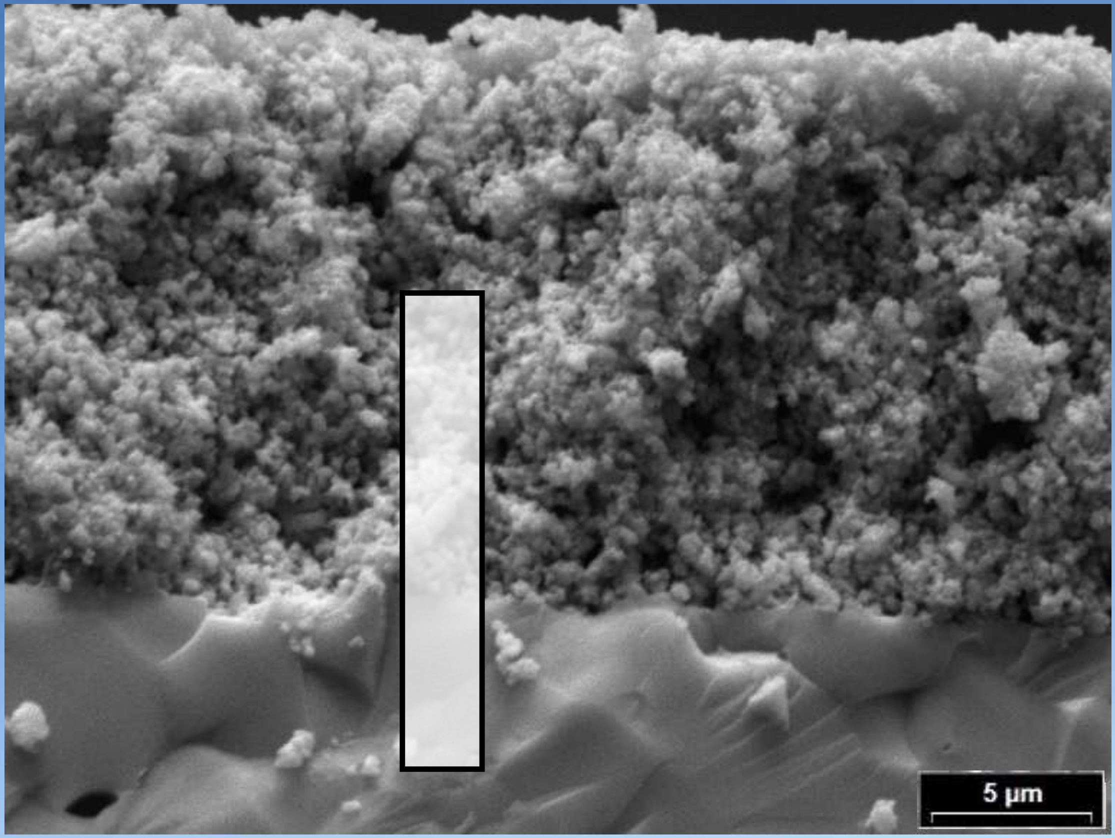
300°C ≤ T ≤ 600°C: $ABO_{3-\delta}$ + $ABO_{2.75}$ + $ABO_{2.5}$

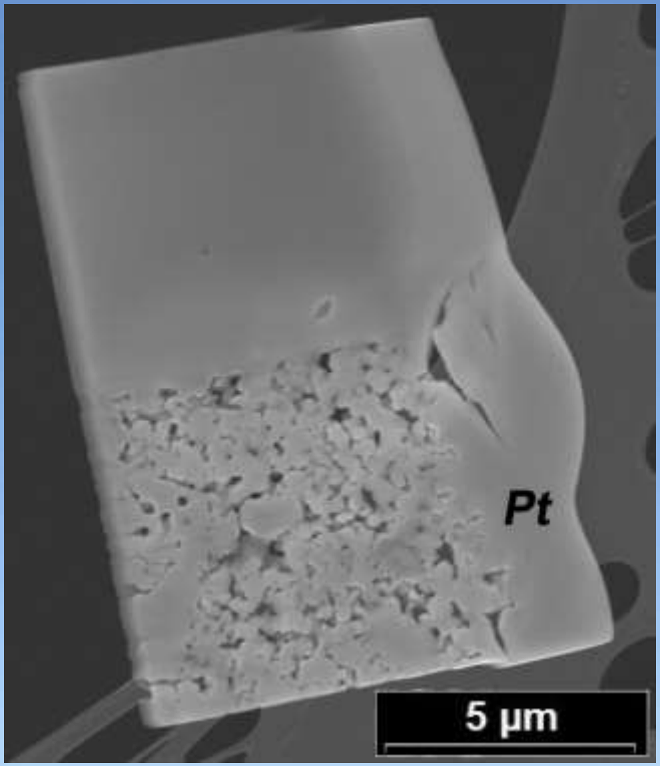
Enfriamiento:

600°C ≤ T ≤ 20°C: $ABO_{3-\delta}$ + $ABO_{2.5}$

Datos adquiridos en XPD LNLS - Brasil

Cátodos: $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$



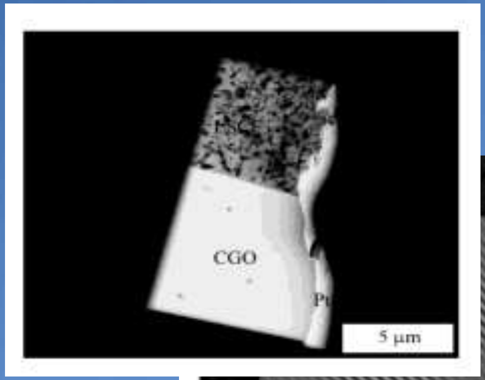


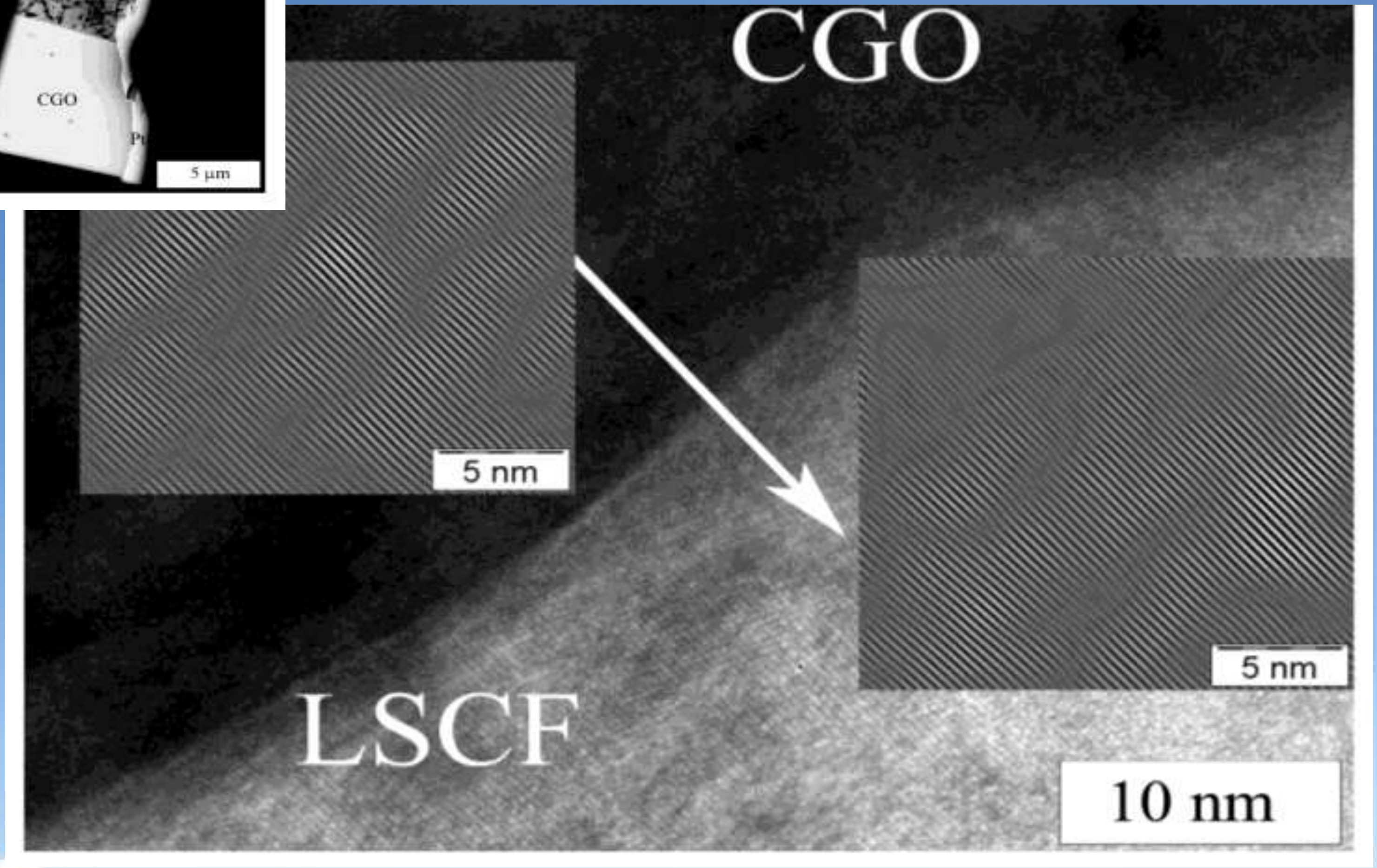
Técnica de FIB/*lift-out**

* Muestras cortadas por A. Schreiber y R. Wirth – GFZ, Postdam, Alemania

Cátodos: $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$

Técnica de FIB/*lift-out**

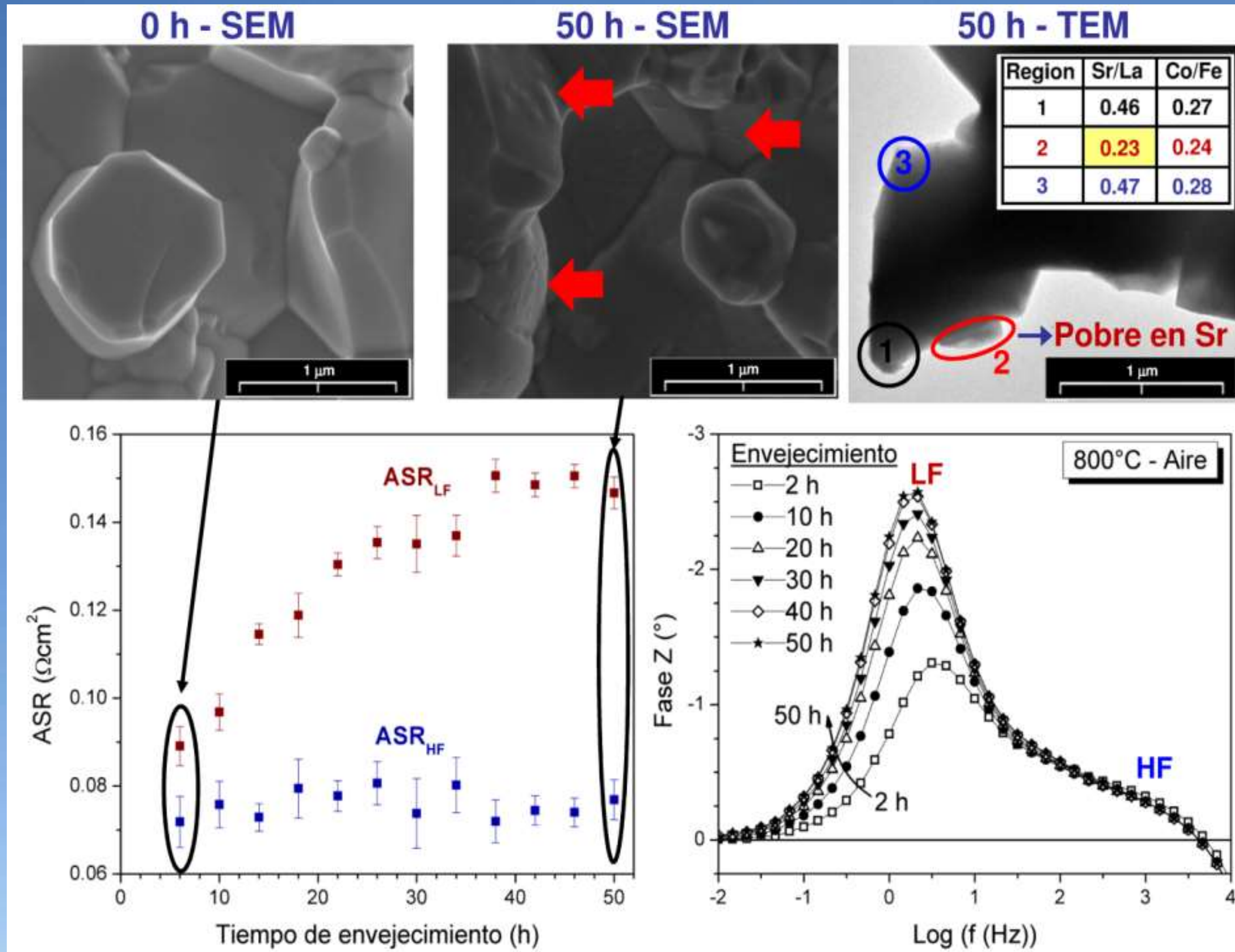




HR-TEM interfase coherente

* Samples prepared by A. Schreiber y R. Wirth – GFZ, Postdam, Germany

Envejecimiento acelerado

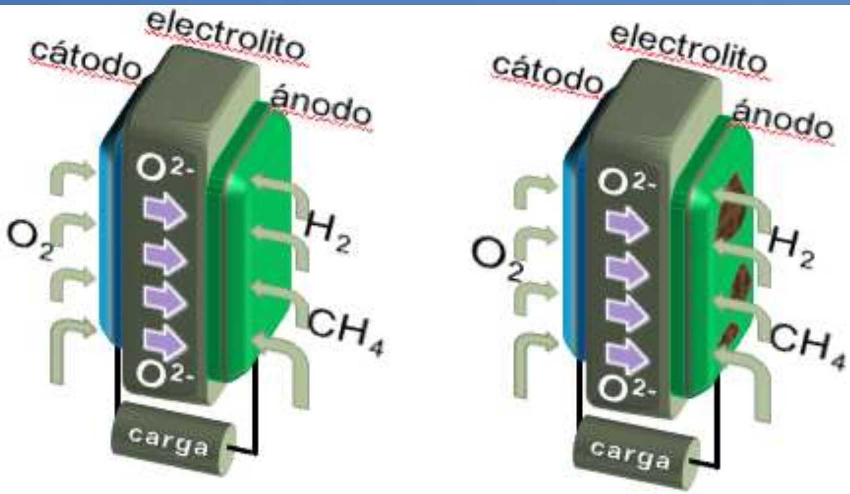


Evolución de las propiedades microestructurales y electroquímicas

L.C. Baqué et al. / Journal of Power Sources xxx (2016) 1–7

2- Ejemplo electrodos: celda simétrica

S
O
F
C

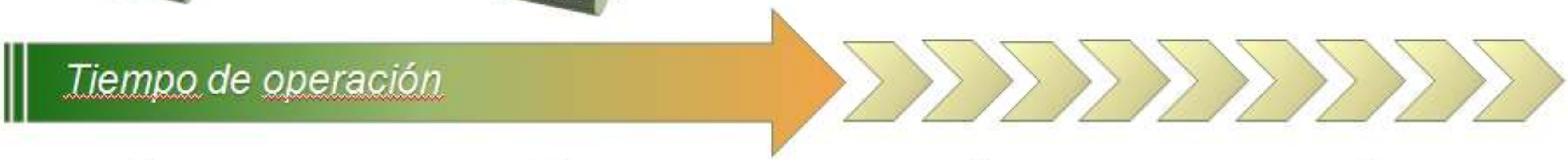


Las SFC tienen la capacidad inherente de invertir la función de los electrodos

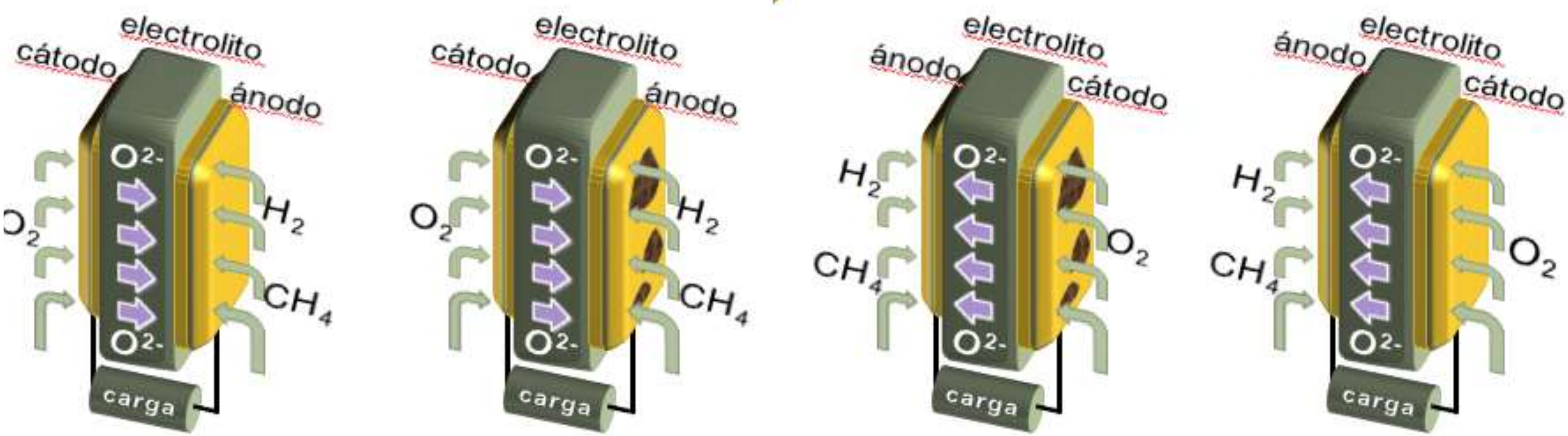
ánodo ⟷ cátodo

$(La,Sr)TiO_3$ - $(La,Sr)CoO_3$

Tesis doctoral **Federico Nappolitano**



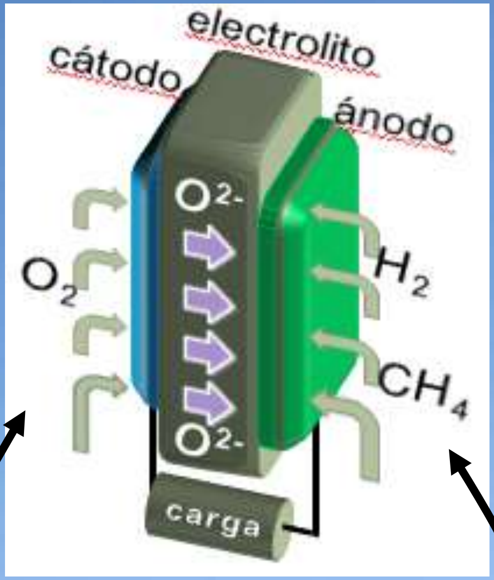
S
S
O
F
C



Electrodos: SOC

Cátodo

- Catalizador de reacción de reducción de O2
- Buen conductor electrónico
- Buen conductor iónico



Ánodo

- Catalizador de reacción de oxidación del combustible
- Buen conductor electrónico
- Buen conductor iónico

$$O_2 + 4e^- \rightarrow 2O^{2-}$$

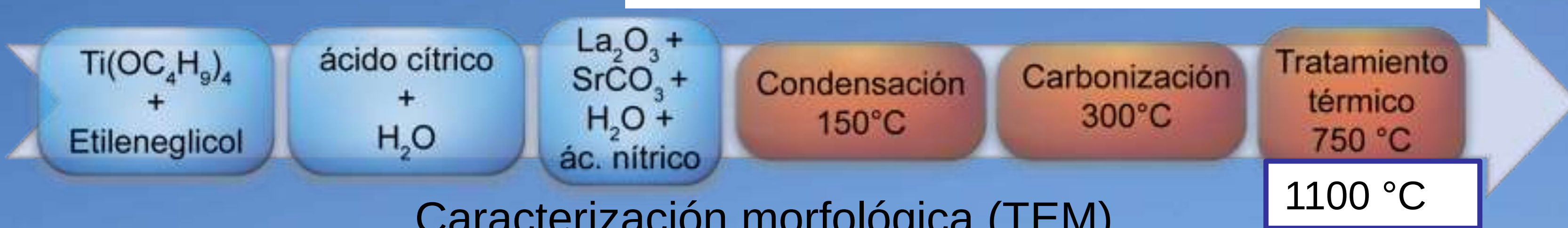
$$2H_2 + 2O^{2-} \rightarrow 2H_2O + 4e^-$$

$$CH_4 + H_2O \rightarrow 3H_2 + CO$$

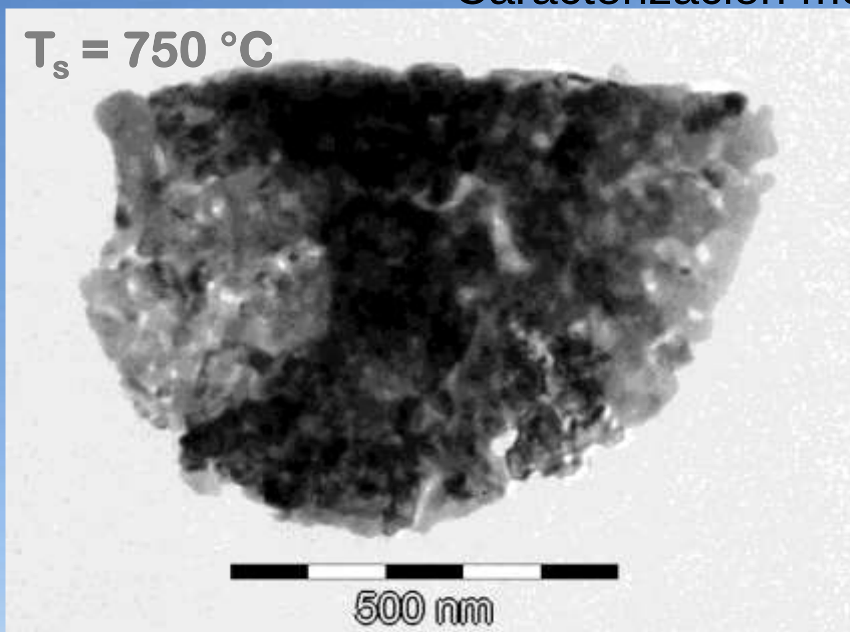
LSTC: candidato para SFC

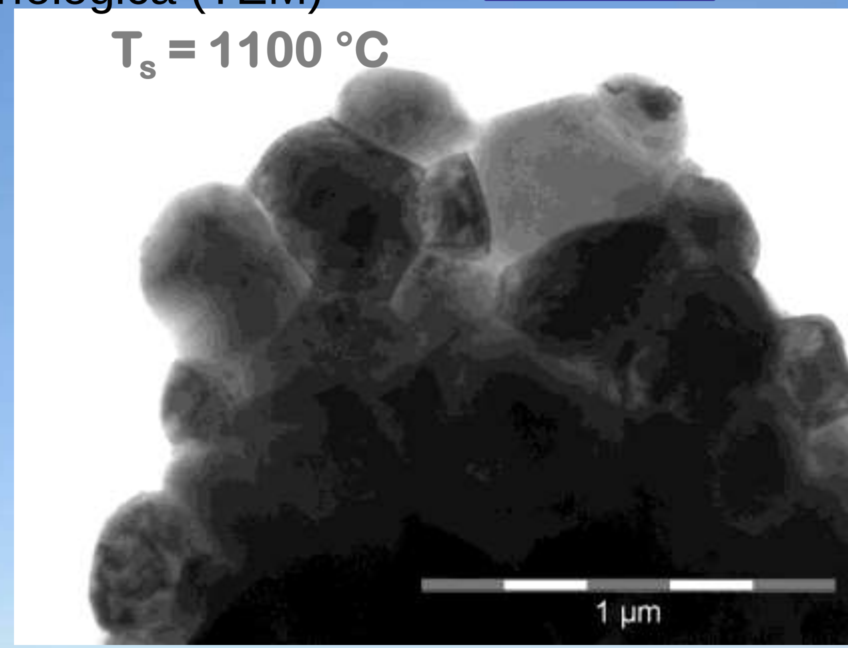
Método de Citratos

$La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{1-y}Co_yO_{3\pm\delta}$ (LSTC)



Caracterización morfológica (TEM)





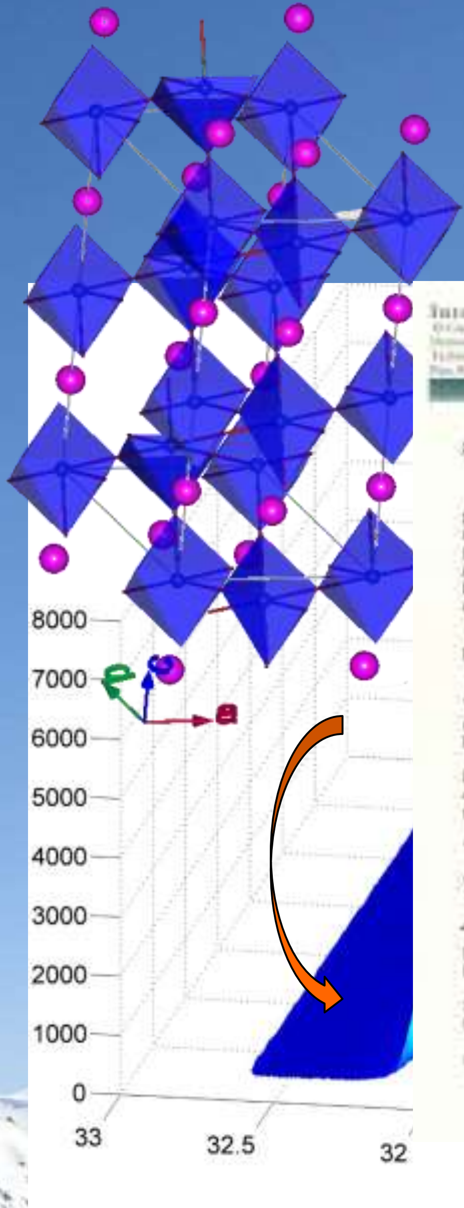
[Co]	Ts = 750°C (nm)	Ts = 1100°C (nm)
0.1	27 (18)	152 (204)
0.3	27 (12)	340 (144)
0.5	41 (28)	357 (210)

Preparación por método de baja temperaura
F. Napolitano et al, *Int. J. Hyd Energ.* 37 (2012) 18302

Estructura LSTC

¨Transición de fase: R-3c --› Pm-3m a T ~ 350, 600, 300°C para y = 0.1, 0.3 y 0.5, respectivamente.

$La_{0.4}Sr_{0.6}Ti_{1-y}Co_yO_{3\pm\delta}$ (LSTC)



International Centre for Diffraction Data

Dear Dr. Napolitano

The 11 powder patterns for the materials listed on the attached sheet have been accepted by the Editors and will appear in the earliest possible set of the Powder Diffraction File.

Enclosed please find copies of the accepted patterns. If they do not meet with your approval, please notify me as soon as possible indicating the patterns' reference numbers.

Thank you for your cooperation.

Yours truly,

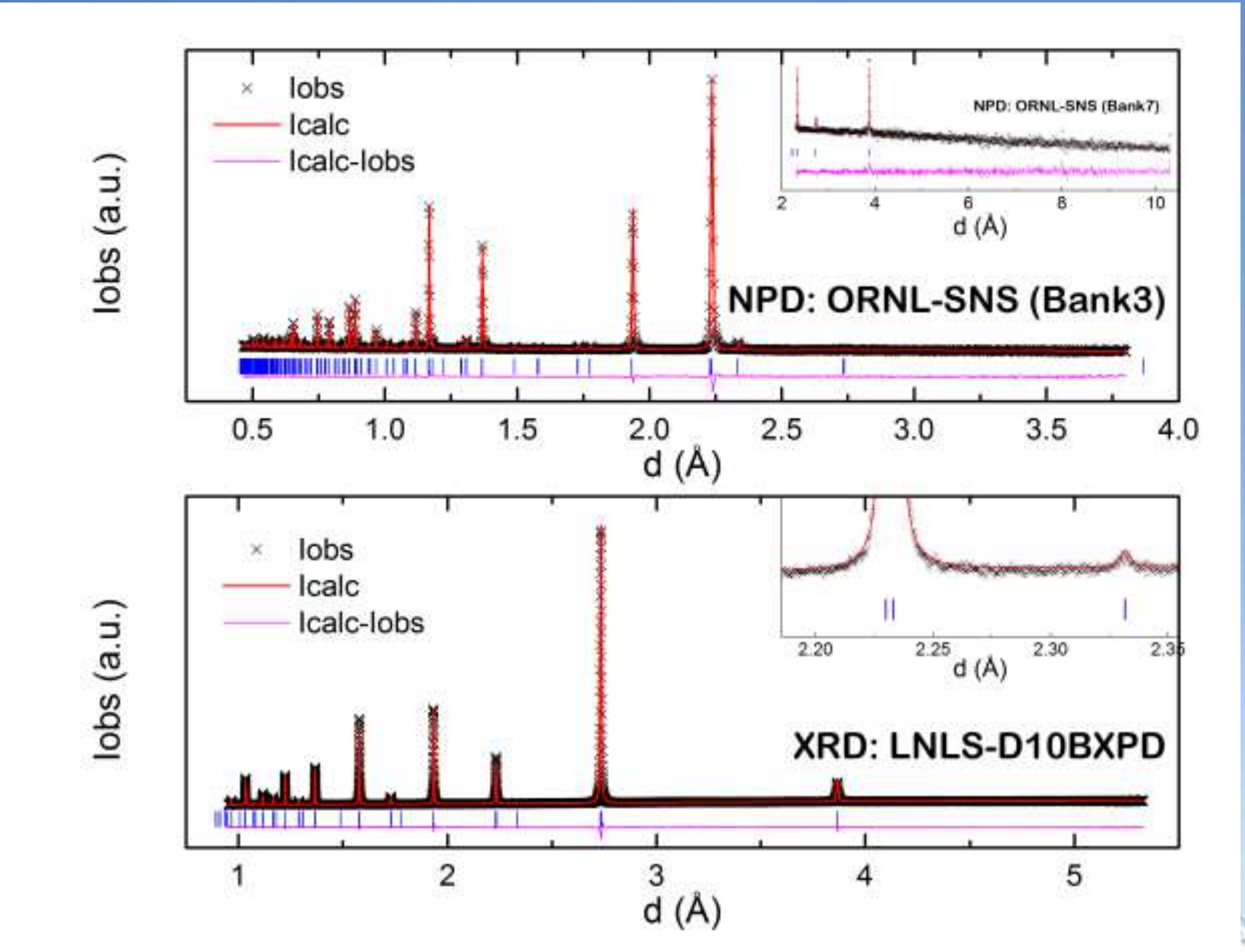
Editor-in-Chief

Enclosures

Dr. Napolitano
Page 2

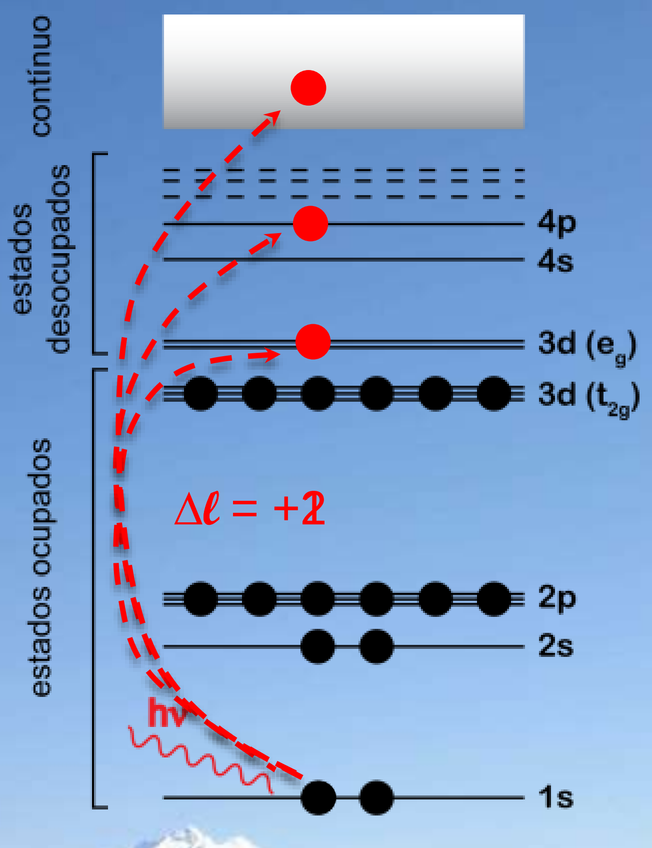
Lanthanum Strontium Titanium Oxide
Lanthanum Strontium Cobalt Titanium Oxide
Lanthanum Strontium Cobalt Titanium Oxide
Lanthanum Strontium Cobalt Titanium Oxide
Lanthanum Strontium Cobalt Titanium Oxide
Lanthanum Strontium Cobalt Titanium Oxide
Lanthanum Strontium Cobalt Titanium Oxide
Lanthanum Strontium Cobalt Titanium Oxide
Lanthanum Strontium Cobalt Titanium Oxide
Lanthanum Strontium Titanium Oxide

Usando difracción de RX y neutrones

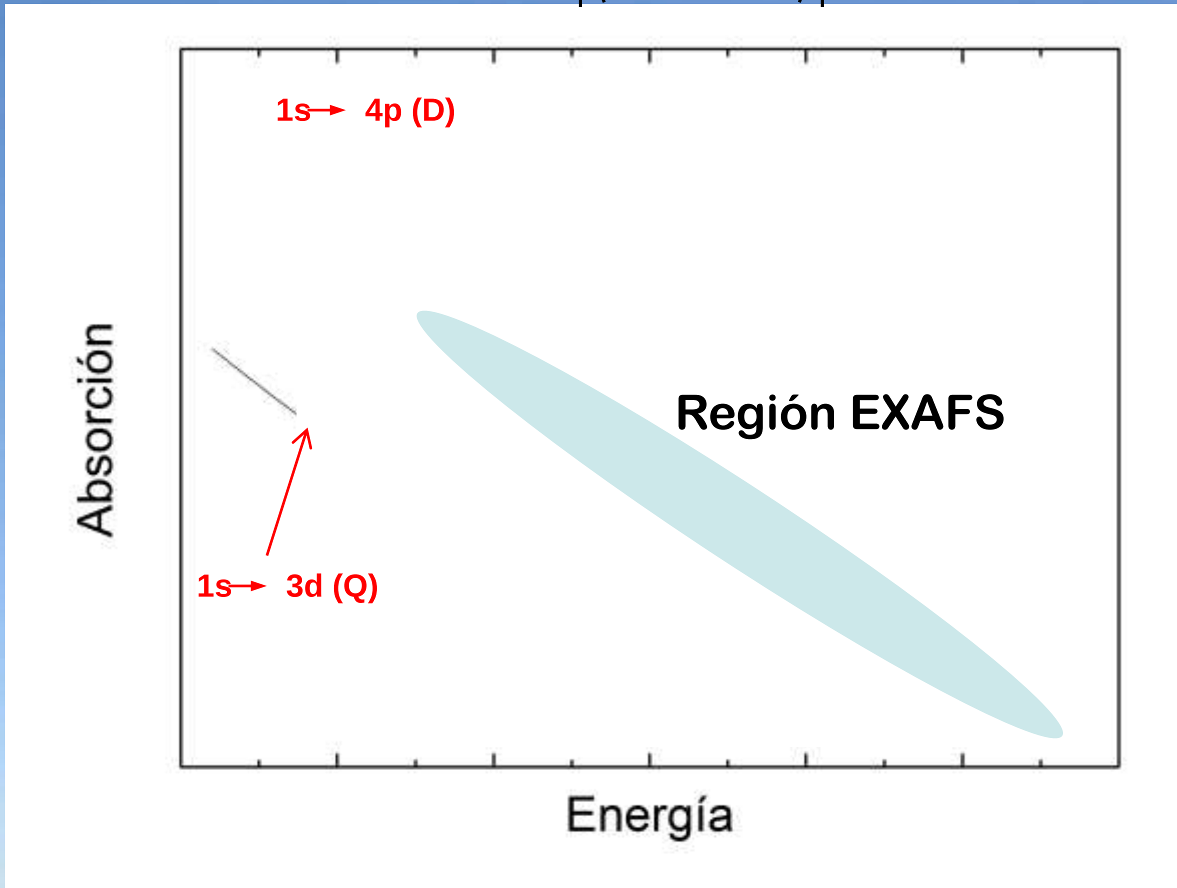


Espectroscopía de absorción

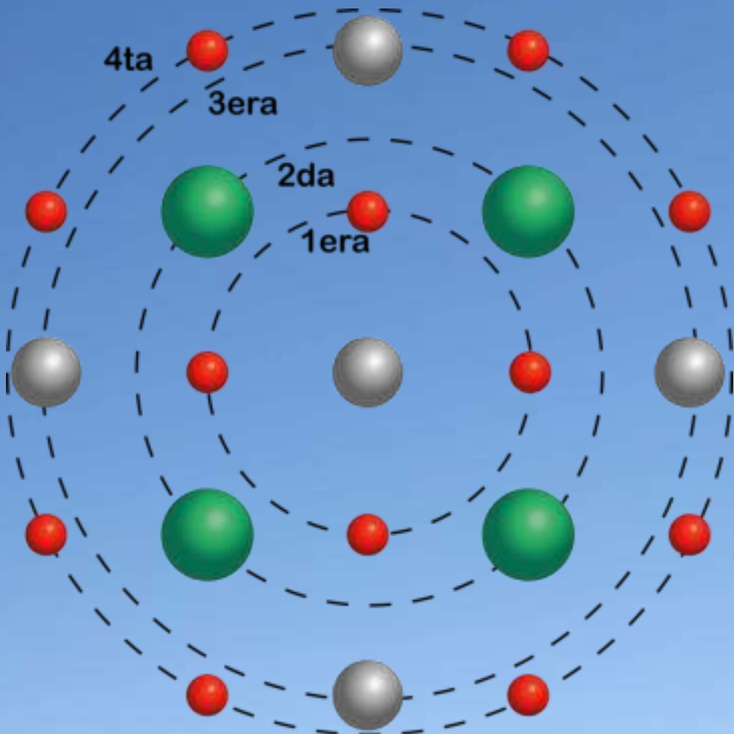
$$\mu(E) \propto \left|\langle i \,|\, \mathrm{H} \,|\, f \rangle\right|^2$$

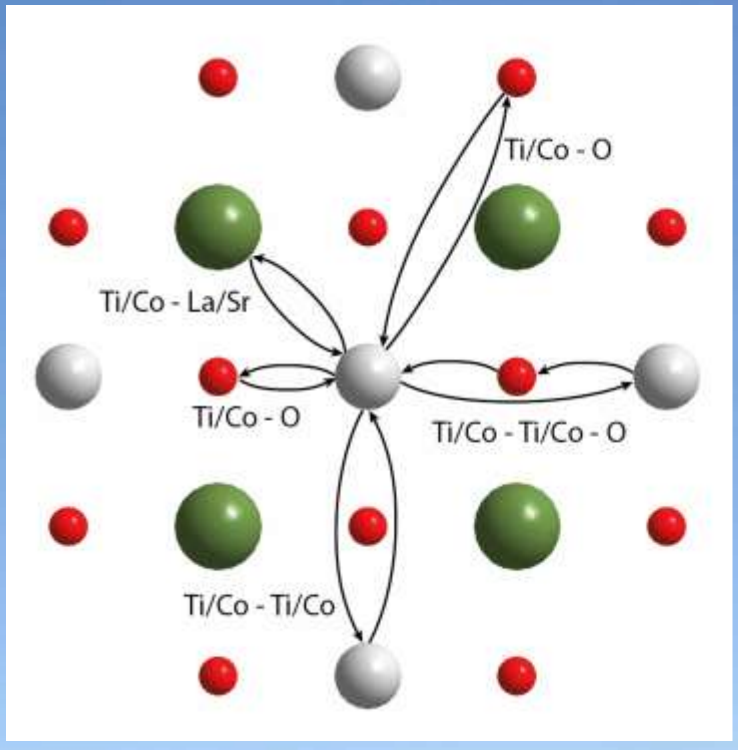


Metal transición 3d



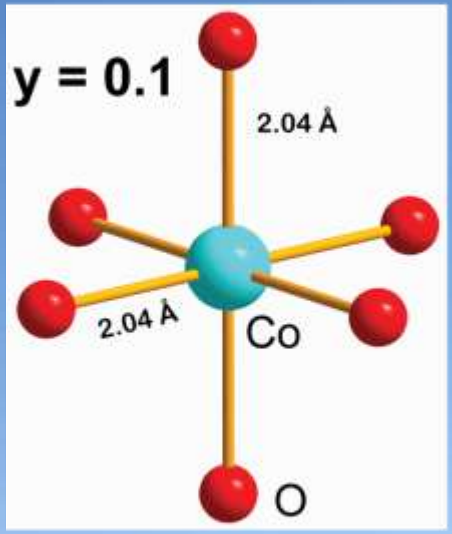
EXAFS

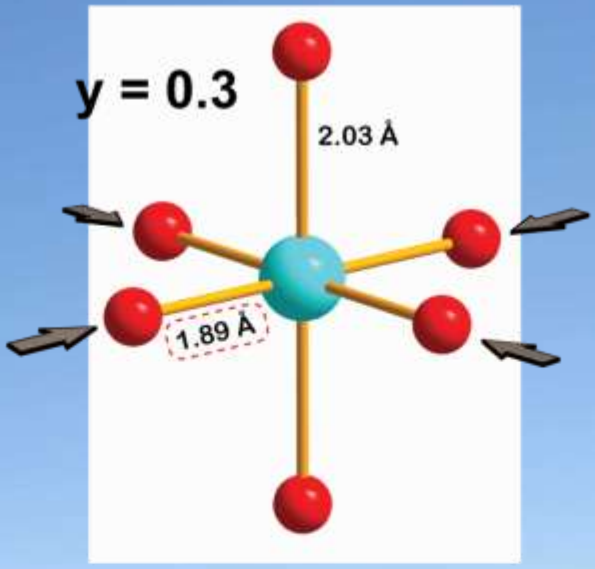


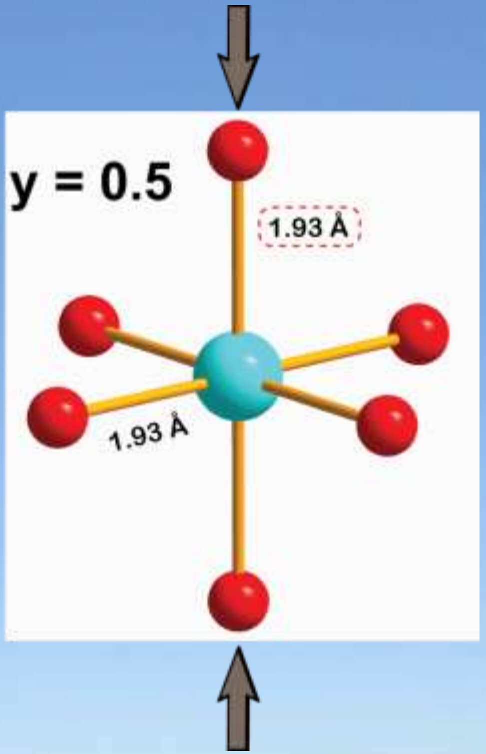


$$\chi(k) = \sum_j \frac{N_j e^{-2k^2\sigma_j^2} e^{-2R_j/\lambda(k)} f_j(k)}{kR_j^2} \sin\left[2kR_j + \delta_j(k)\right]$$

Resultados EXAFS

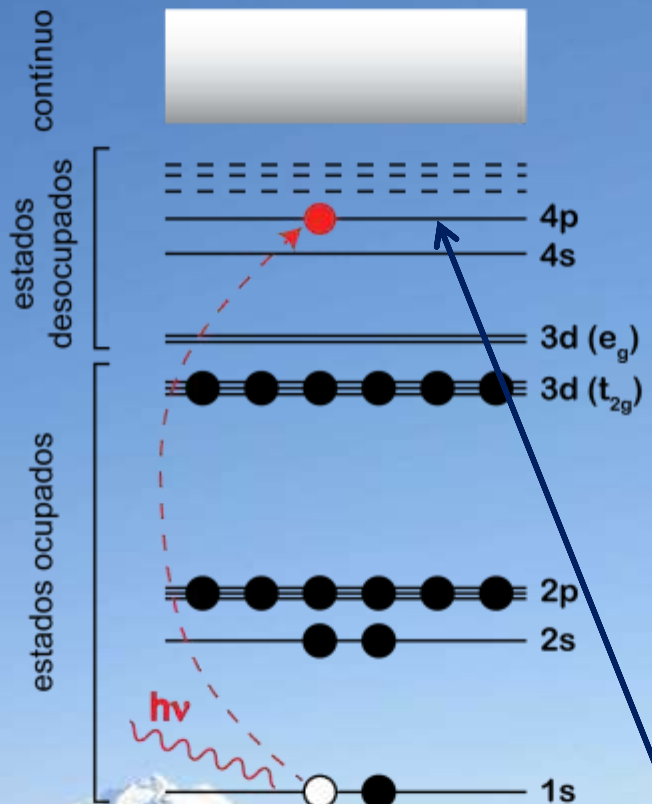


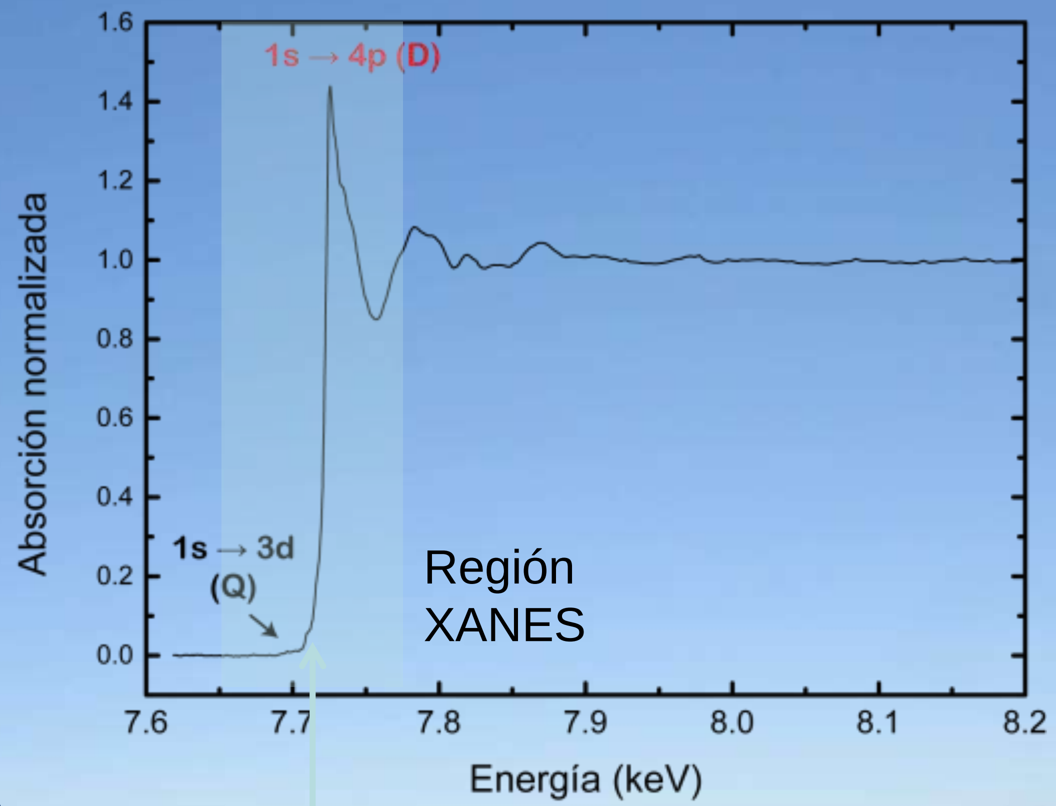




Transición de fase de R-3c a Pm-3m a T ~ 350, 600, 300°C para y = 0.1, 0.3 and 0.5, respectivamente.

Espectroscopía de Absorción (XANES)



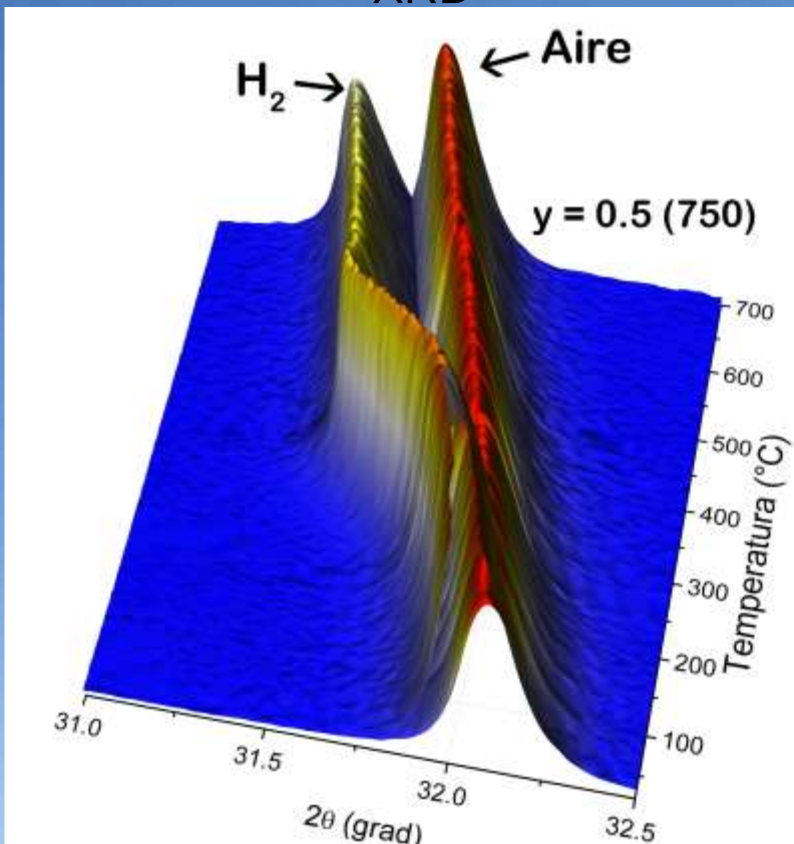


Región XANES

Depende del entorno local del átomo absorbente

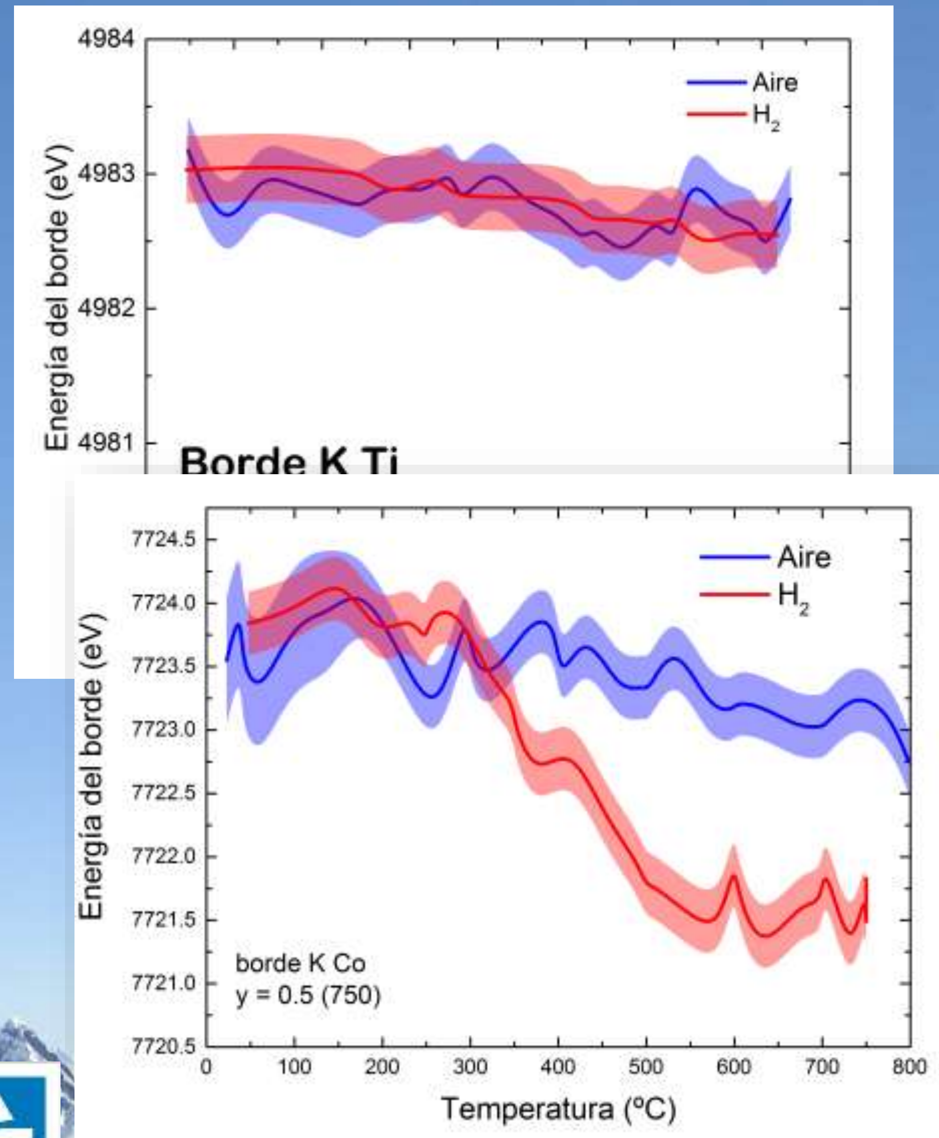
XRD y XANES *in-situ*

XRD

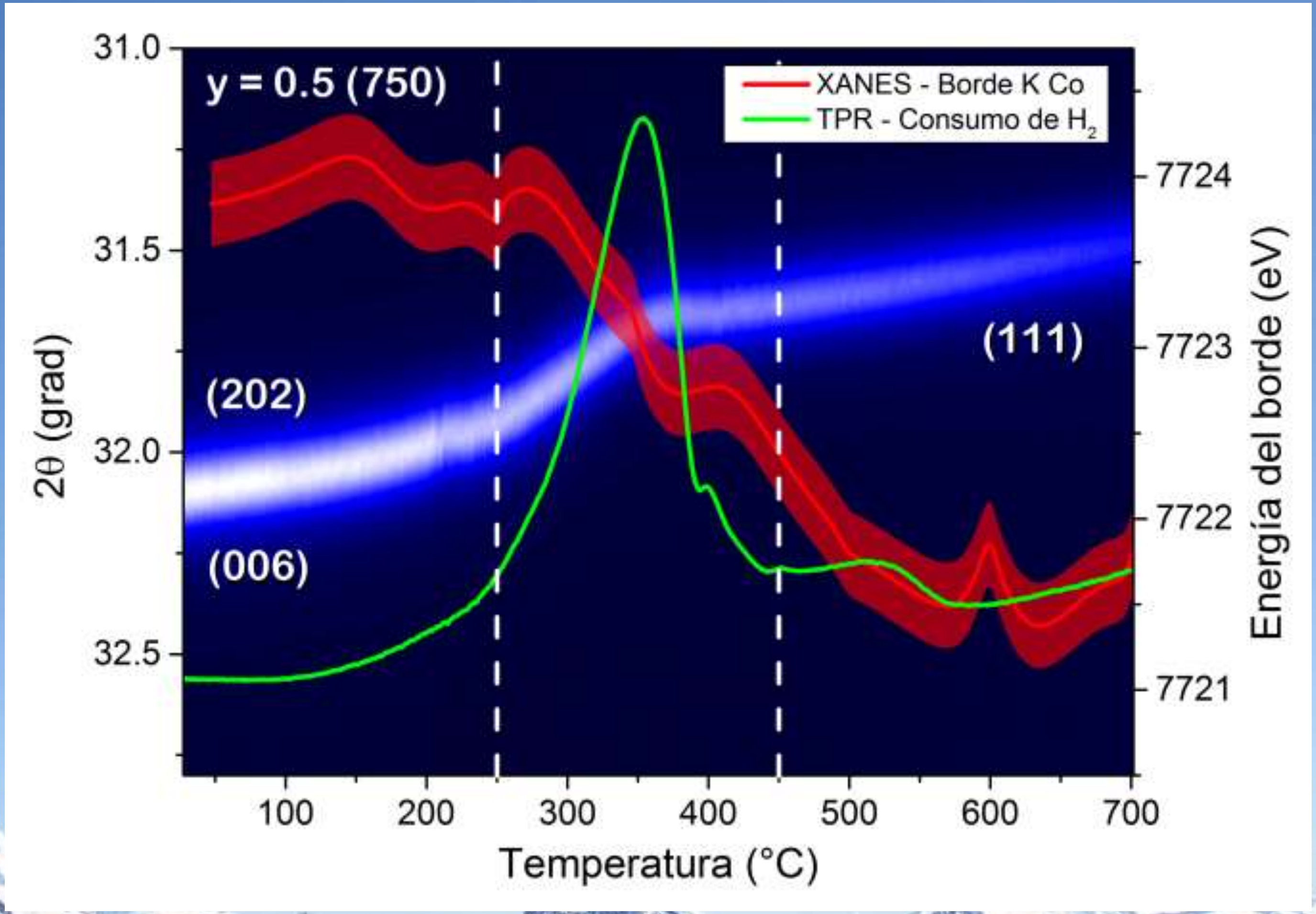


$La_{0.6}Sr_{0.4}Ti_{0.5}Co_{0.5}O_{3\pm\delta}$

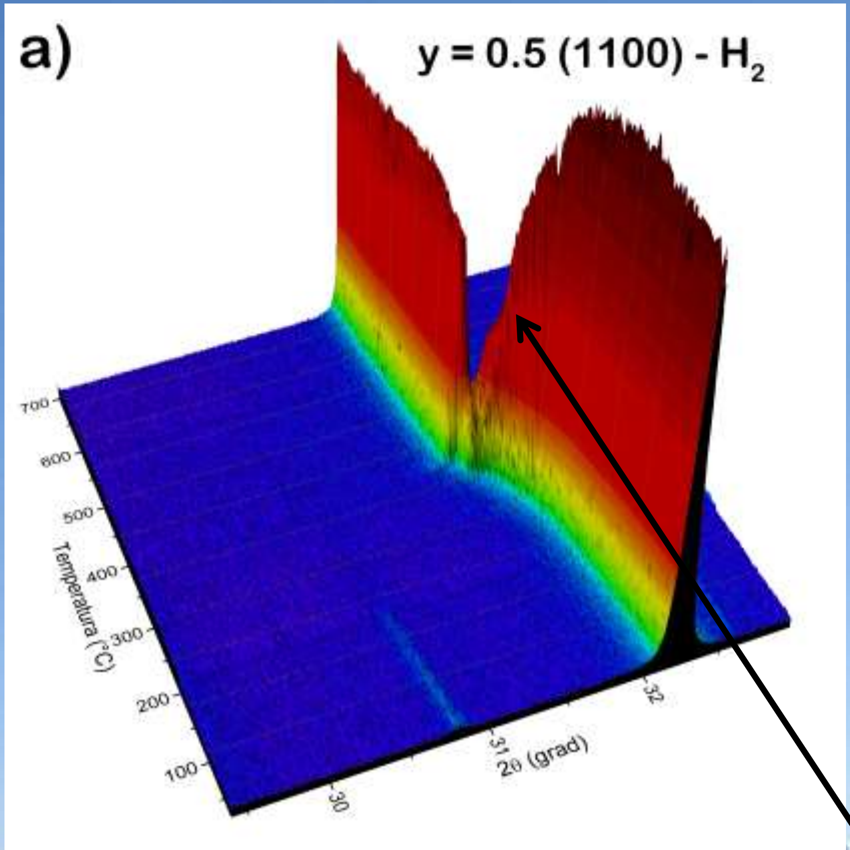
XANES

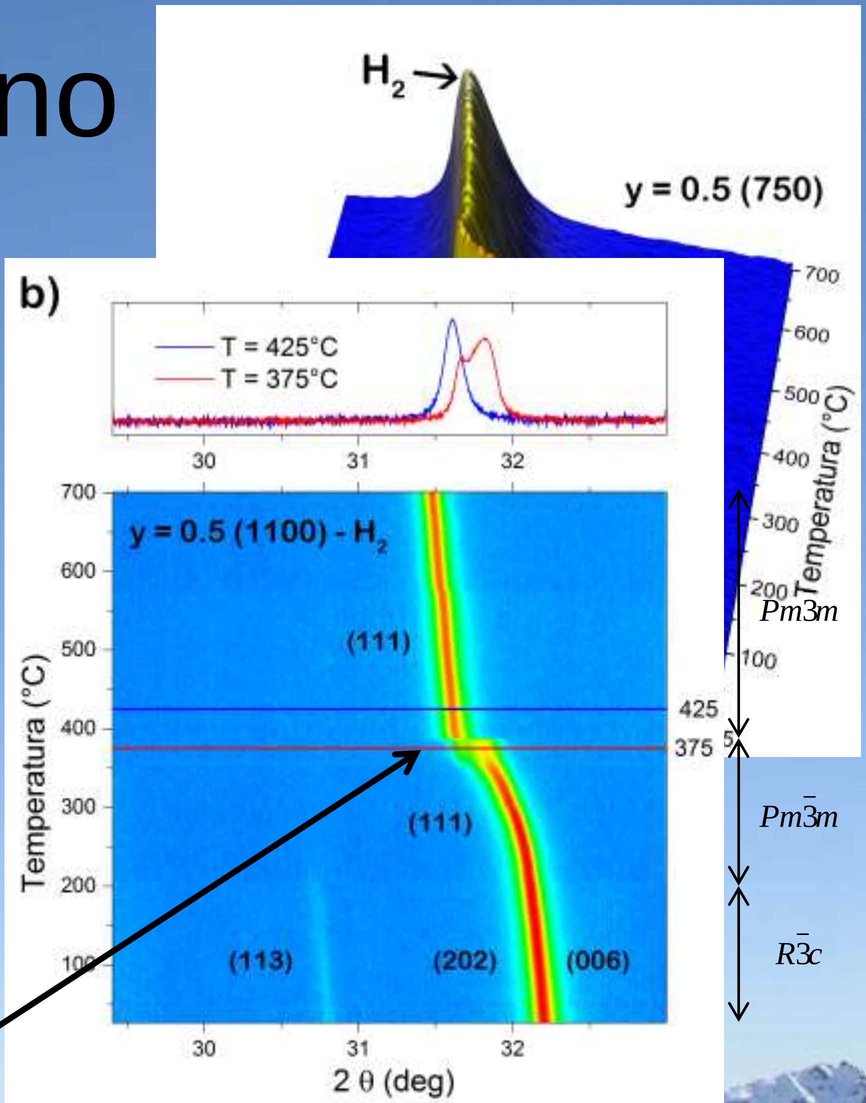


Correlación resultados XRD – XANES – TPR



XRD *in-situ* – Efecto de tamaño de grano

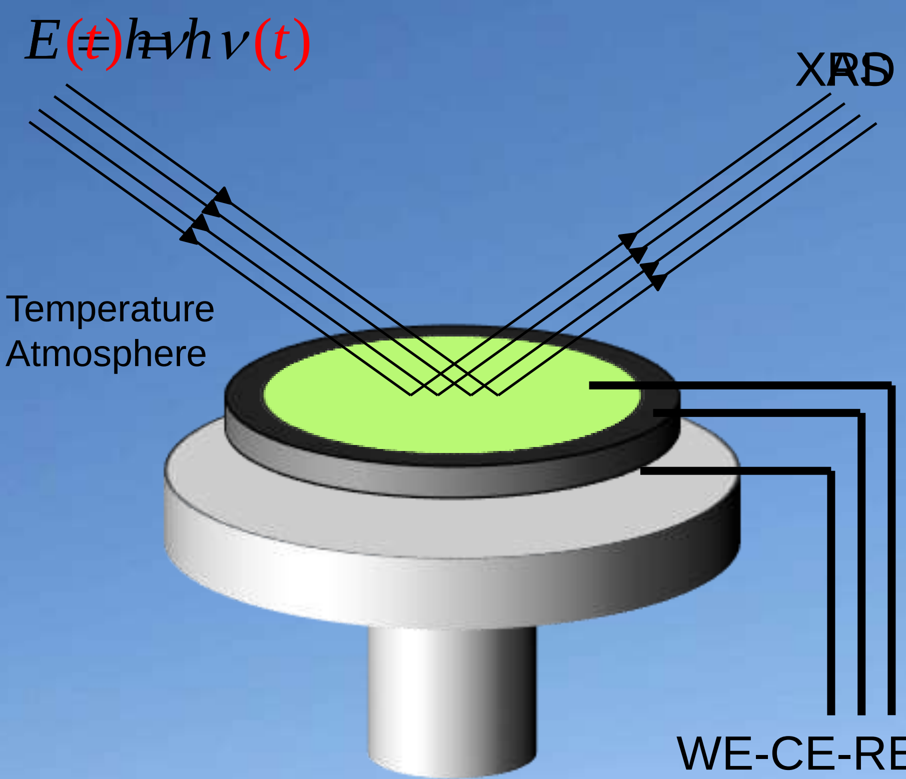


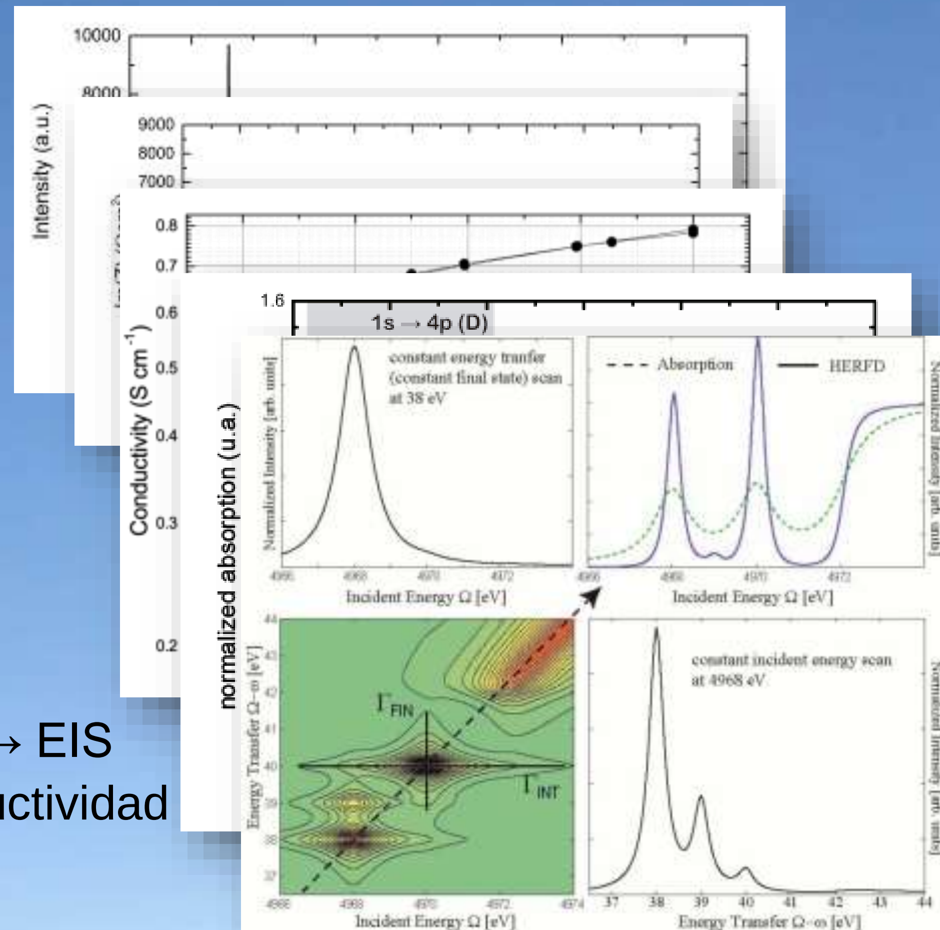


Transformación de fase de 1[er] orden

GOAL

From *in-situ* measurements **to** *in-operando* measurements



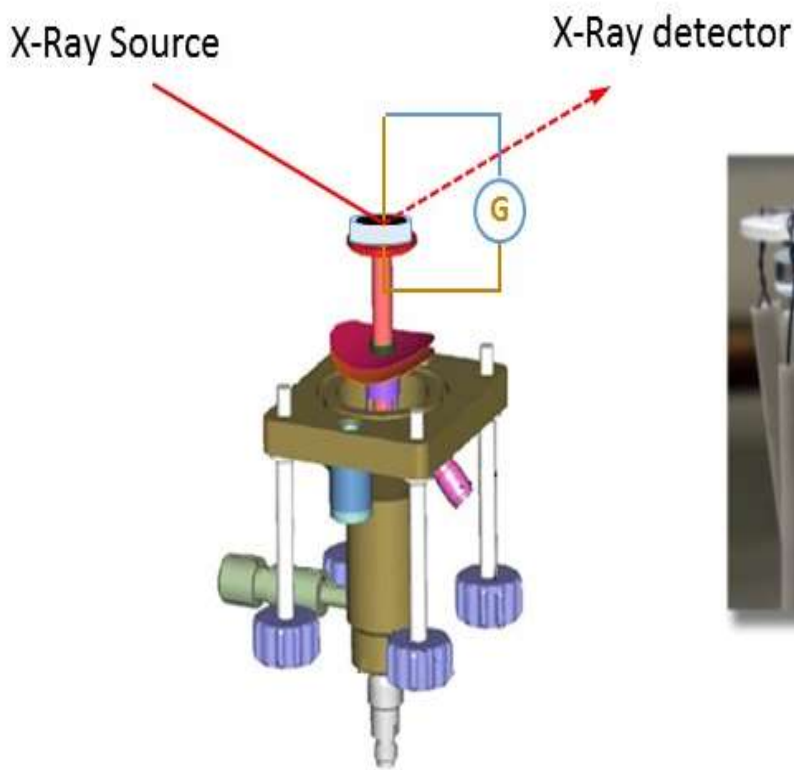


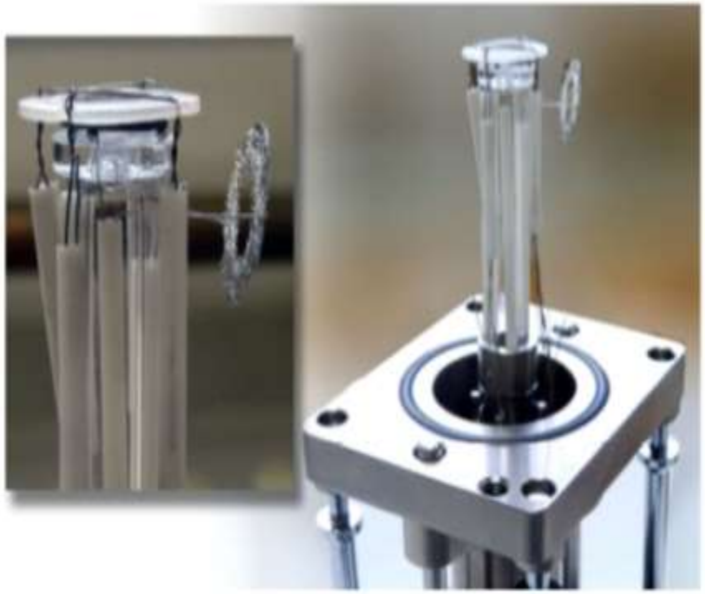
- **XRD**: average crystalline structure
- **XAS**: local electronic structure
- **EIS**: electrochemical characterization
- **Electrical Conductivity**: transport properties

In-operando cell design

Federico Napolitano

In-operando cell design





Federico Napolitano

Laboratório Nacional de Luz Síncrotron

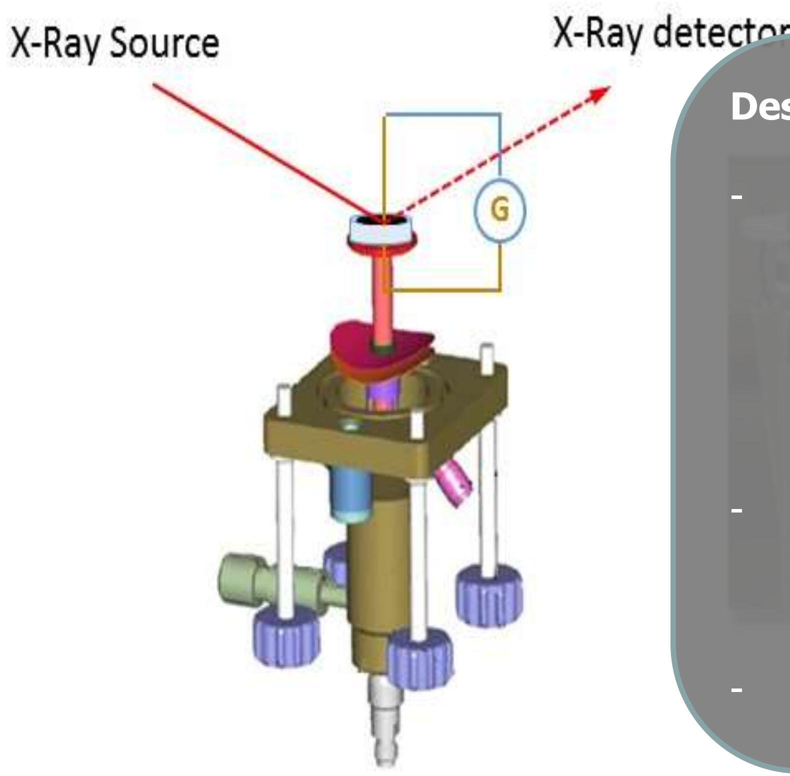
LNLS • sirius

Research proposal for application for beam time at LNLS

This document must consist of a maximum of two A4 pages (including references and figures) with a minimal font size of 10 pt. Proposals which do not respect these rules will be rejected. Delete the gray italic text to fill with the proposal information. Only PDF files format are accepted. It is compulsoryto write the proposal in English.

REDOX AND STRUCTURAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED NI-DOPED (Ce,Gd)O_{2-d} CERMETS IN-OPERANDO CONDITIONS

In-operando cell design



Design conceived with several constrains:

- **Versatile,** several experimental techniques must be used without changes in the cell configuration: in-house or synchrotron XRD, X-ray absorption spectroscopy (XANES/EXAFS), electrical conductivity, and electrochemical impedance spectroscopy.
- **Easily adapted** to several high temperature chambers existing at LNLS and at CAB (Anton Paar HTK1200 and XRK900, Canario furnace).
- **Portable** in order to be carried to synchrotron beamlines.

Federico Napolitano

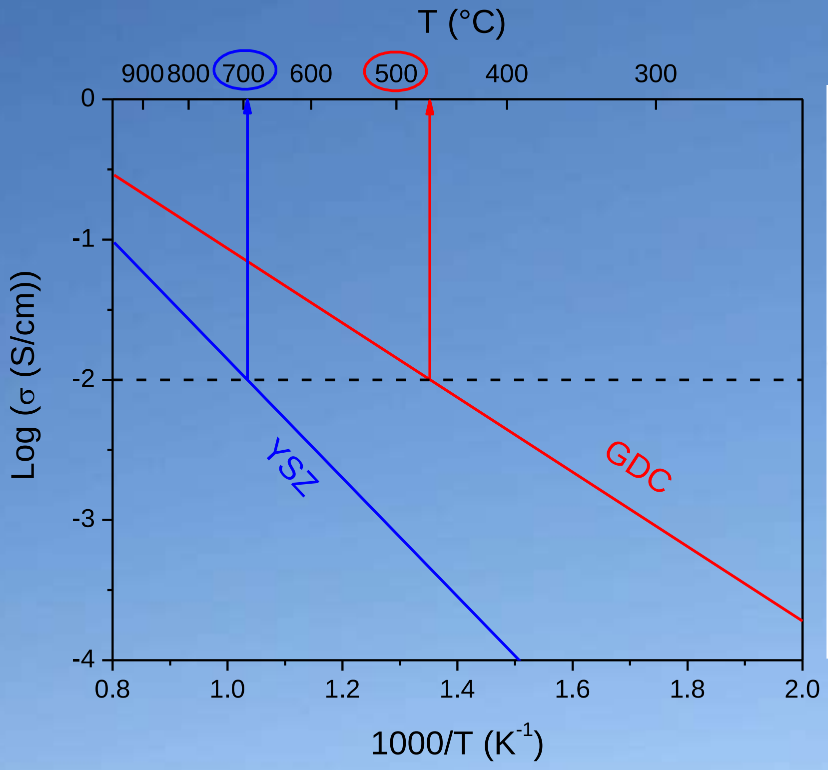
LNLS Laboratório Nacional de Luz Síncrotron • sirius

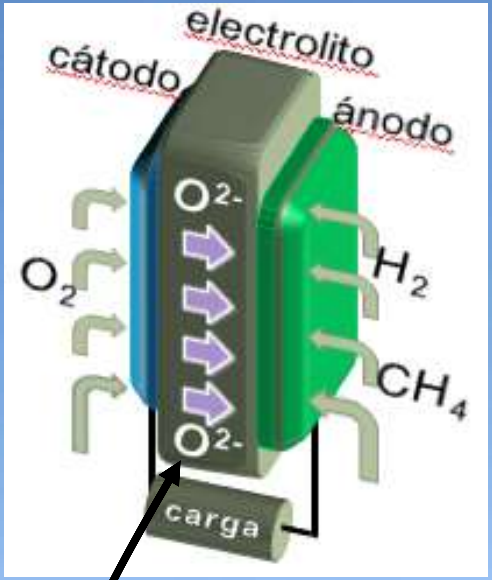
Research proposal for application for beam time at LNLS

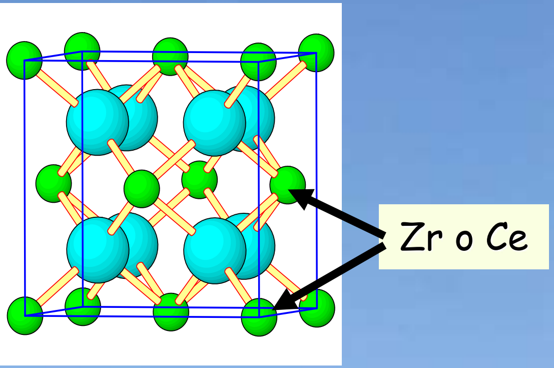
This document must consist of a maximum of two A4 pages (including references and figures) with a minimal font size of 10 pt. Proposals which do not respect these rules will be rejected. Delete the gray italic text to fill with the proposal information. Only PDF files format are accepted. It is compulsoryto write the proposal in English.

REDOX AND STRUCTURAL PROPERTIES OF NANOSTRUCTURED NI-DOPED (Ce,Gd)O_{2-d} CERMETS IN-OPERANDO CONDITIONS

3 - Electrolitos: de SOFC a IT-SOFC

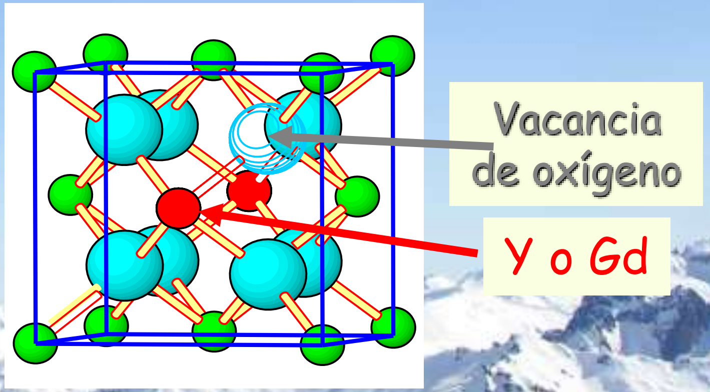






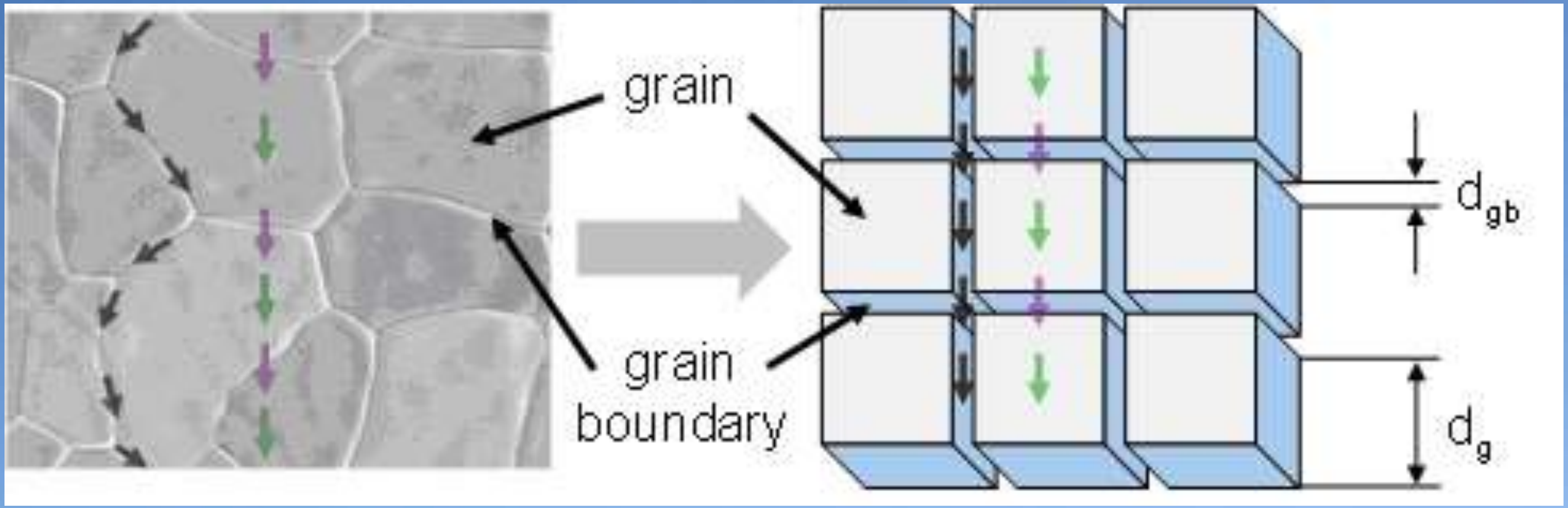
Brandon, N. P. *et al*
Annu. Rev. Mater. Res.
33 (2003) 183

$$Gd_2O_3 \Rightarrow 2Gd_{Ce}^{'} + 3O_O + V_O^{\bullet\bullet}$$



3-Electrolyte: ionic conductor

Ionic transport mechanisms in solid ceramic electrolytes O^{2-}ion



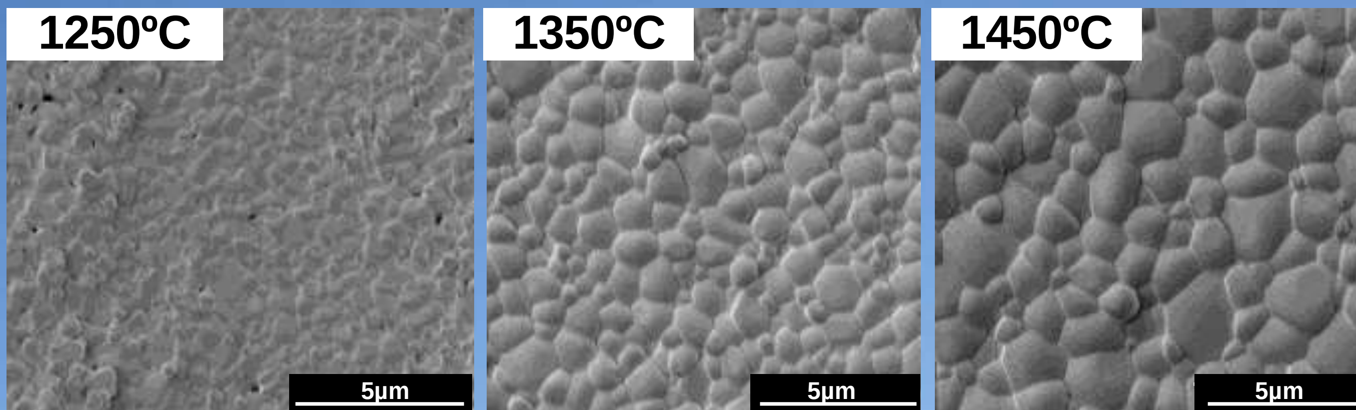
- Model: microcrystalline solid electrolytes: ***bulk*** ionic transport (characteristic of the material) through grains and ***GB*** transport, which depends on microstructure.
- Proposed increased conductivity in nanostructured electrolytes.

M. G. Bellino, D. G. Lamas and N. E. Walsöe de Reca,
Advanced Materials **18** (2006) 3005-3009

3-Electrolyte: ionic conductor

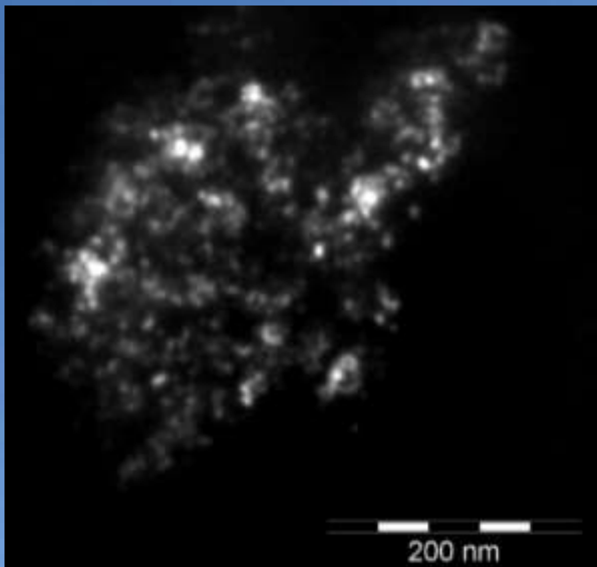
Cerium Gadolinium Oxide (CGO) desirable properties:

- High density

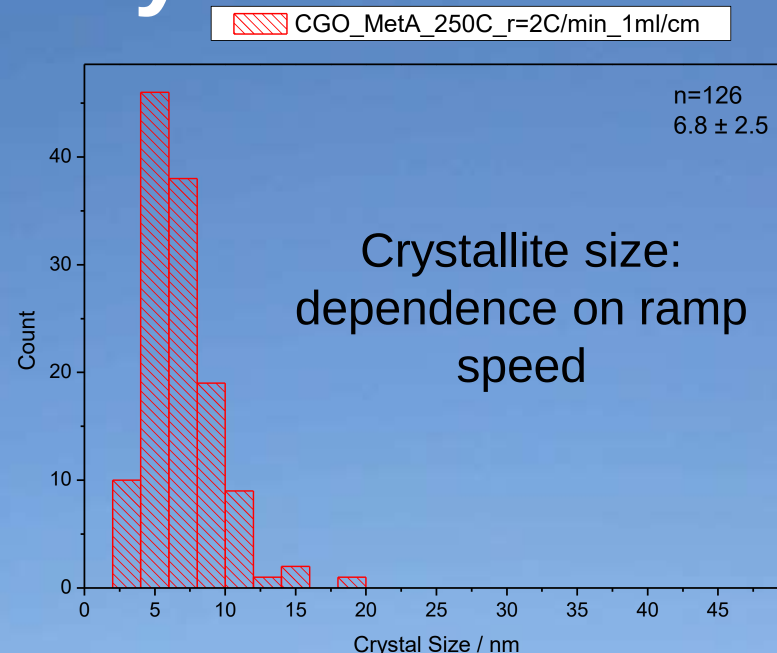


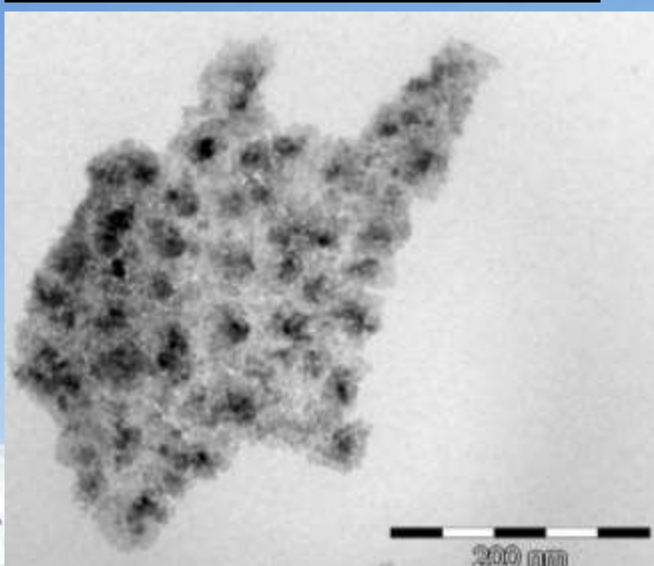
- Stability: both in the oxidizing atmosphere (cathode) and reducing (anode)
- Chemical compatibility and coefficient of expansion: with those of the electrodes to avoid degradation
- High Ion Conductivity (negligible electronic conductivity)

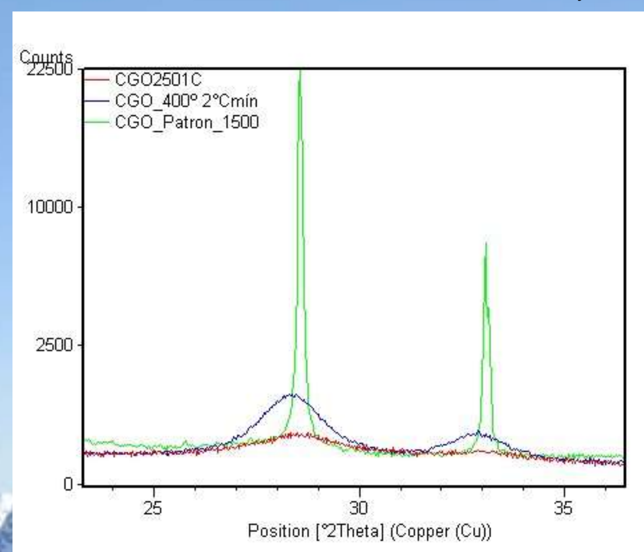
CGO (electrolyte) **new synthesis method**



T
250 °C
Ramp
2 °C/min



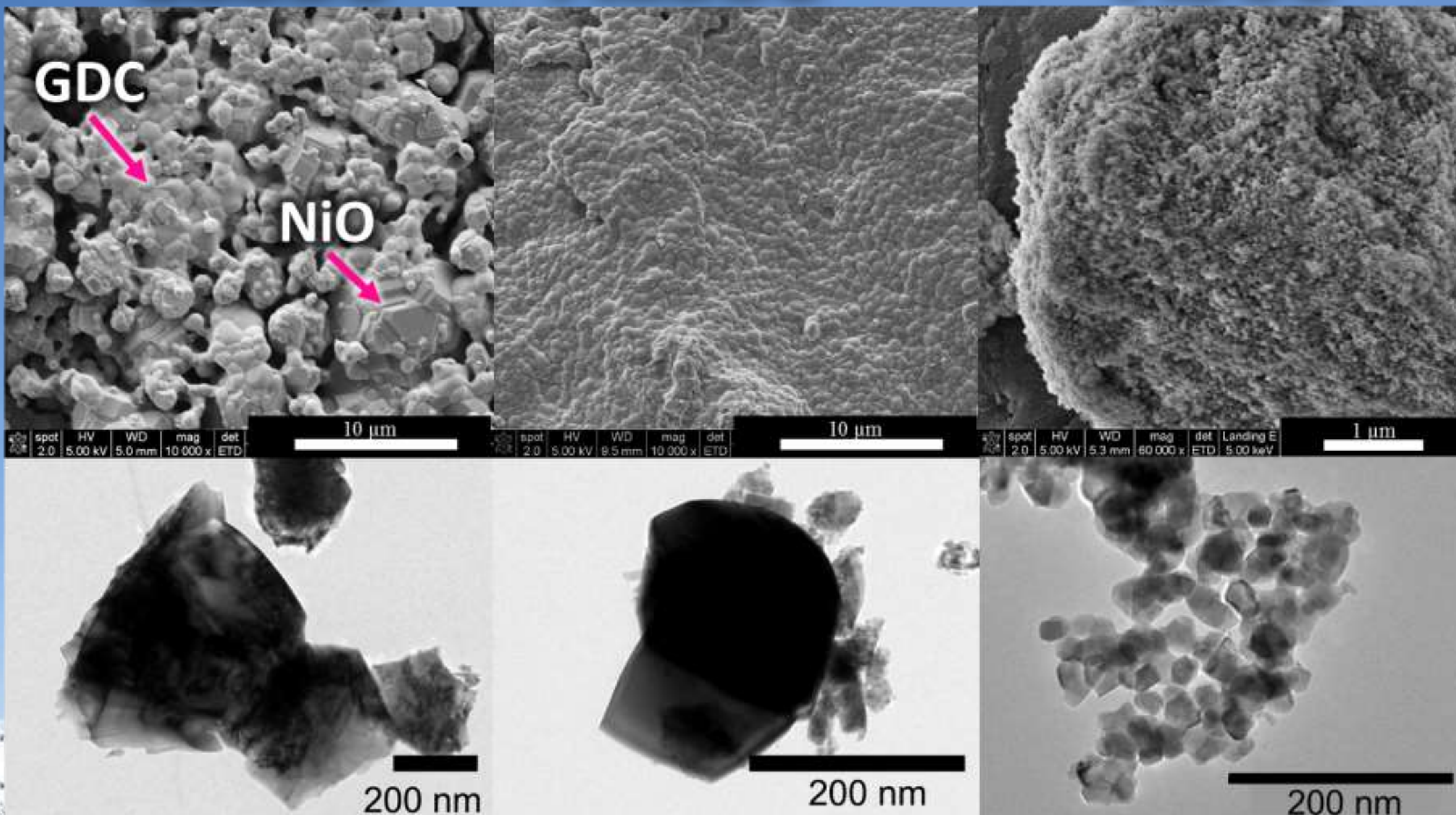




Modified Sol-gel method (patent in progress)

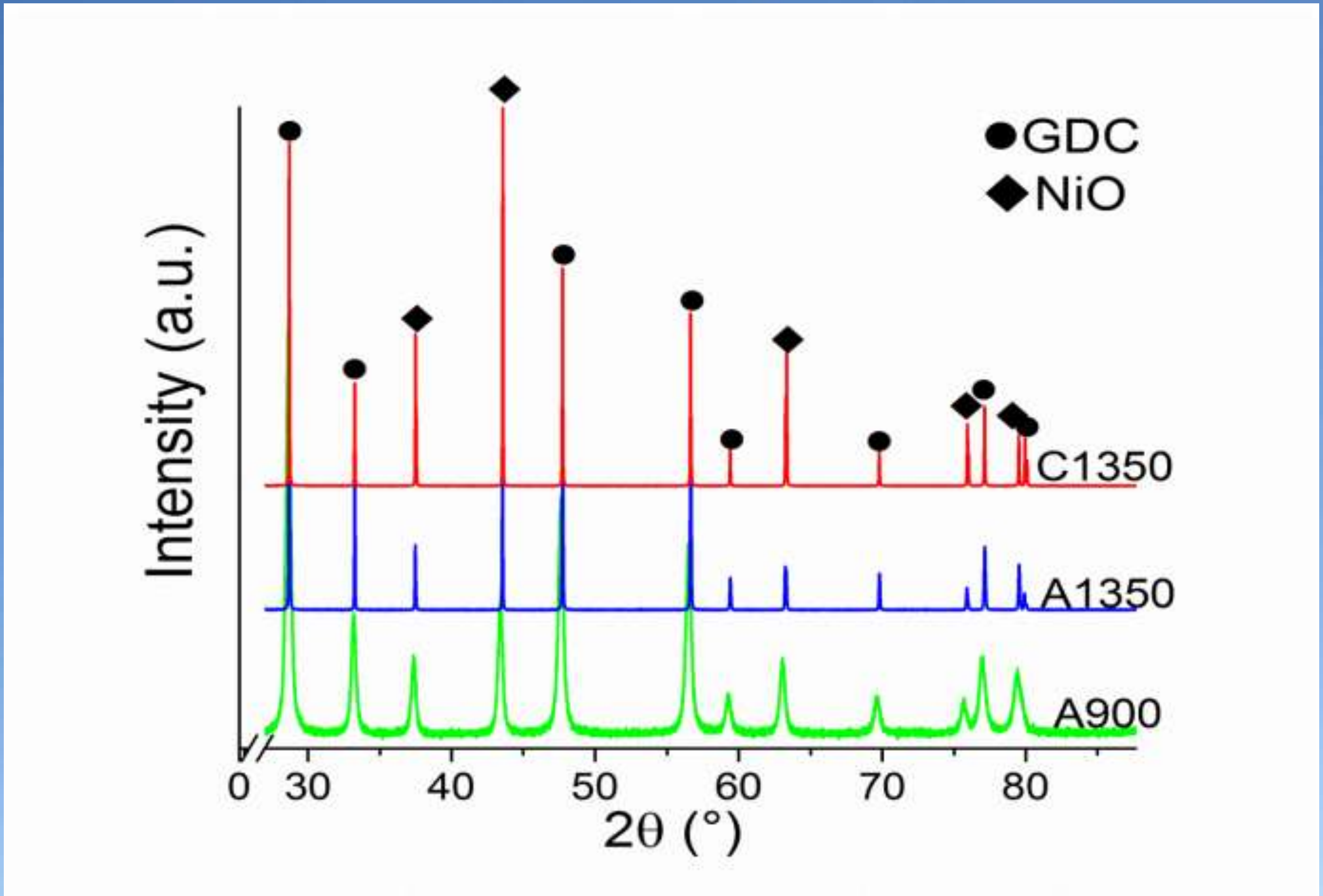
Cermet: CGO/NiO (anodes) SEM/TEM

C1350 A1350 A900



ECS Transactions 64 (2014) 233-240

Cermet: CGO/NiO (anodes) XRD

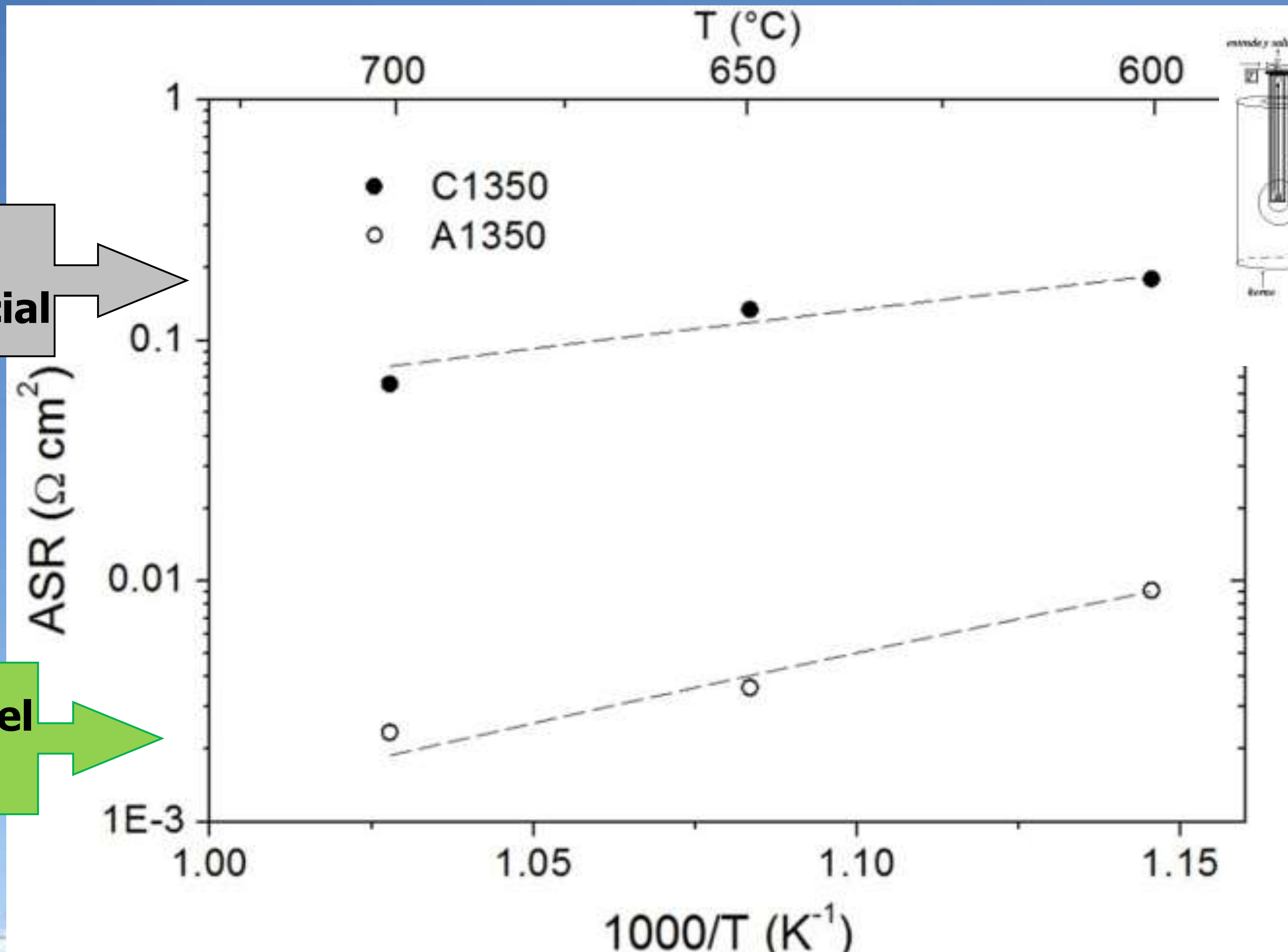


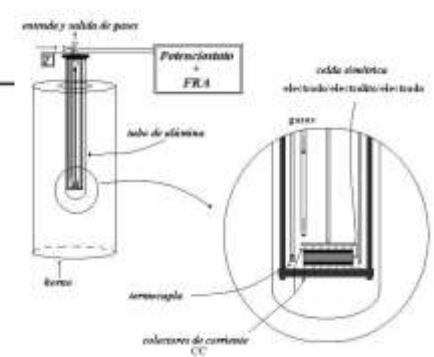
All samples have two separated phases NiO and GDC with cubic crystal phase (Fm3m space group) and initially present crystallite sizes in the nanometric range, depending on the sintering temperature.

Cermet: CGO/NiO (anodes) EIS

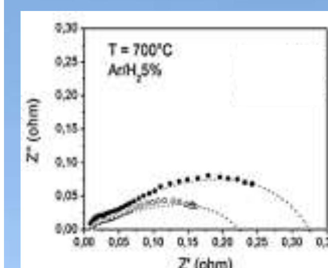
C1350 commercial

New **Sol Gel A1350**





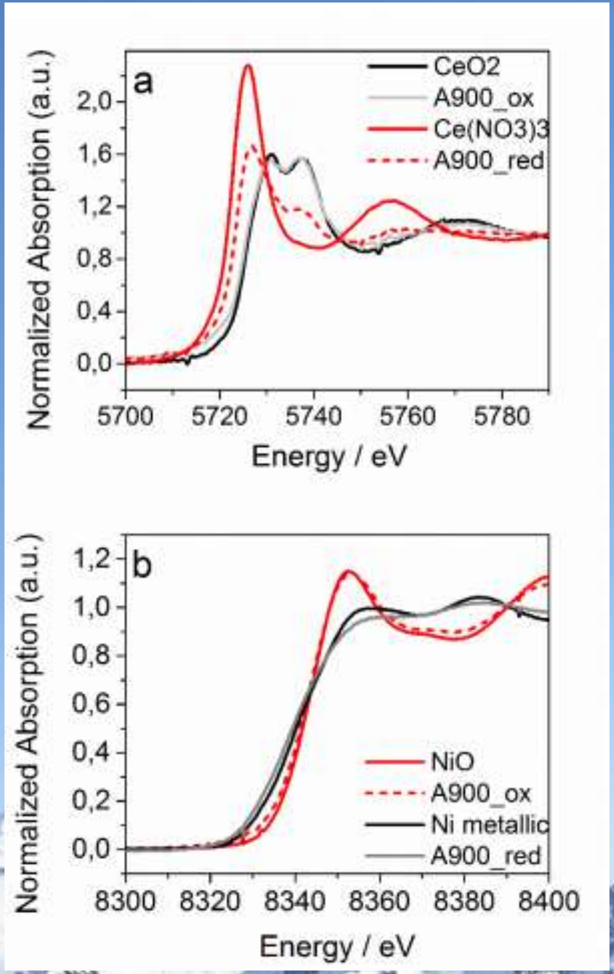
Symmetric cell

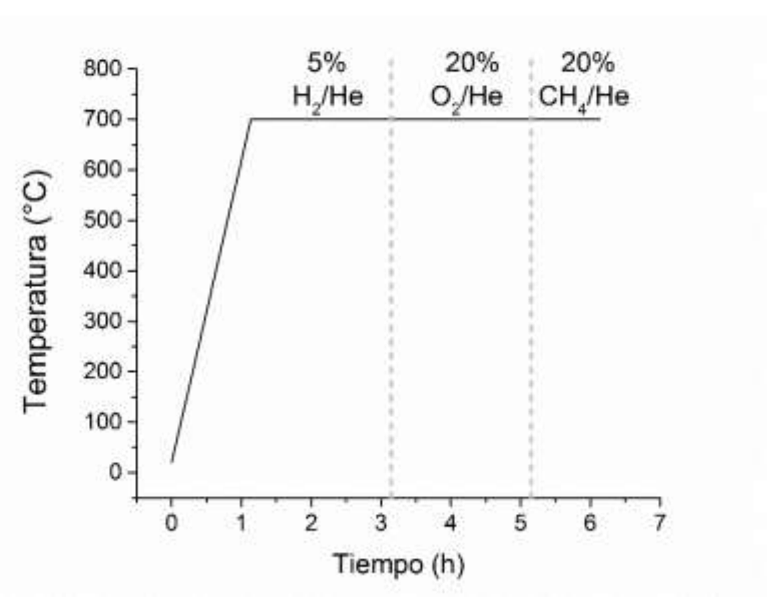


Area Specific Resistance
EIS

Cermet: CGO/NiO (anodes) DXAS

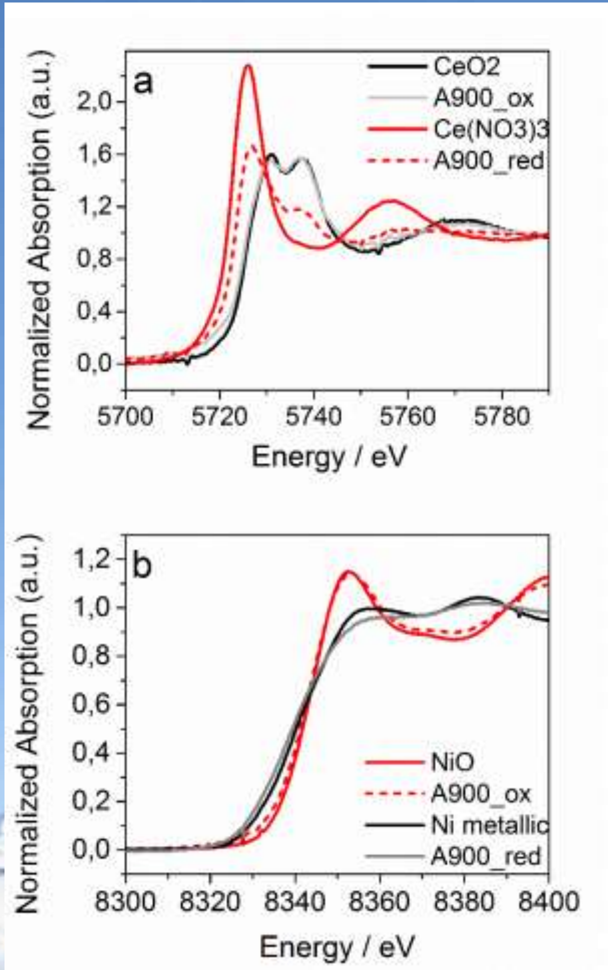
DXAS (Dispersive X-ray Absoption Spectroscopy)

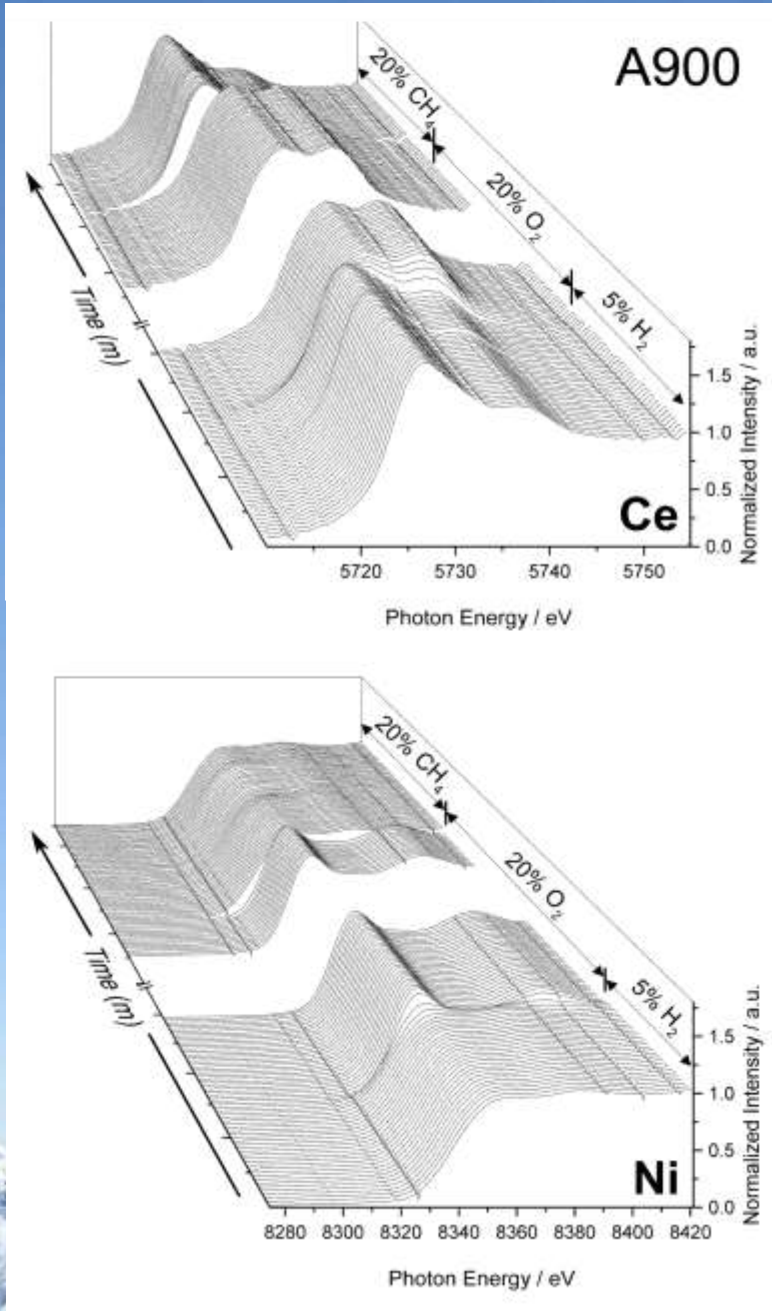




Cermet: CGO/NiO (anodes) DXAS

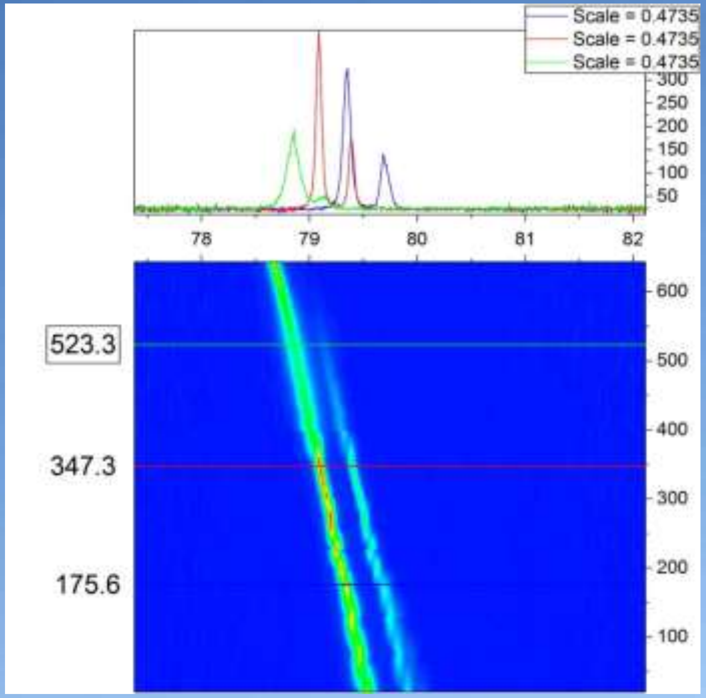
DXAS (Dispersive X-ray Absoption Spectroscopy)

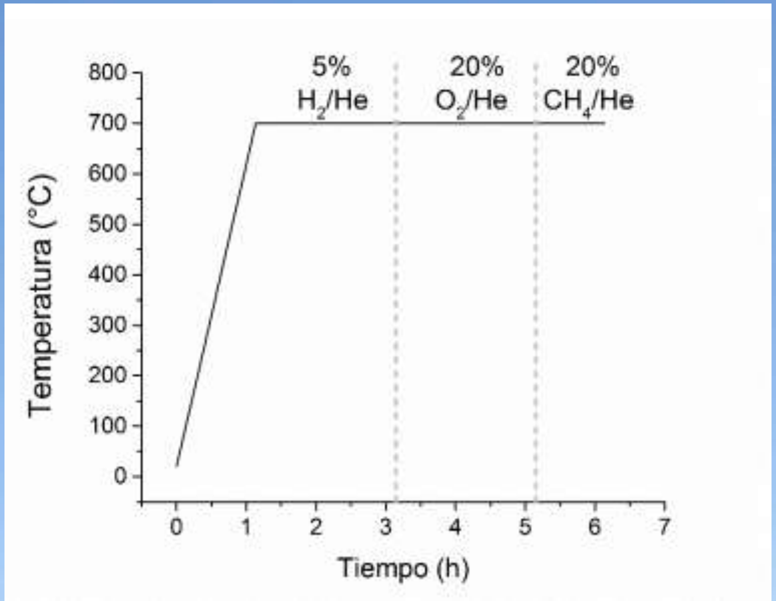




LNLS

Cermet: CGO/NiO (anodes) XPD

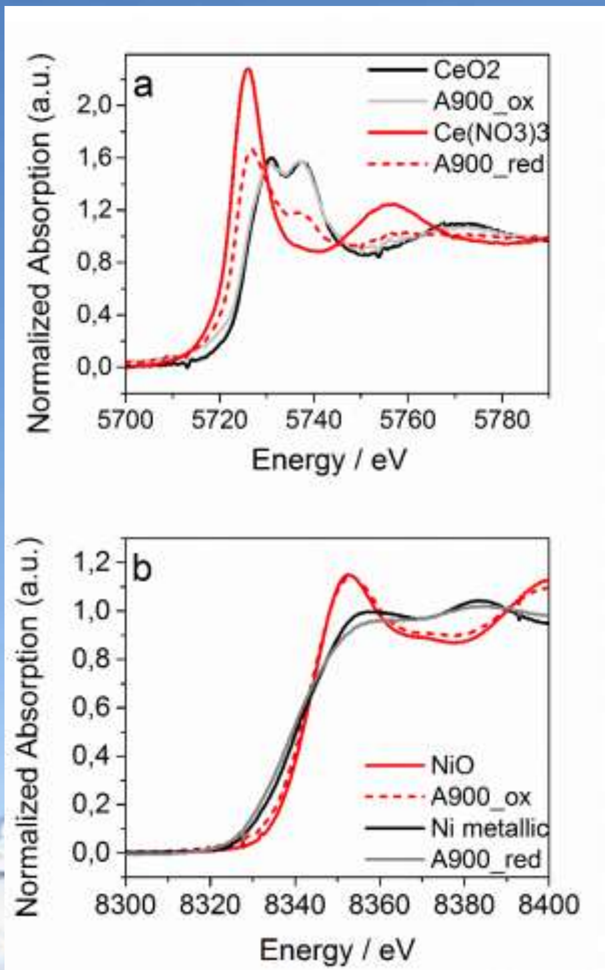


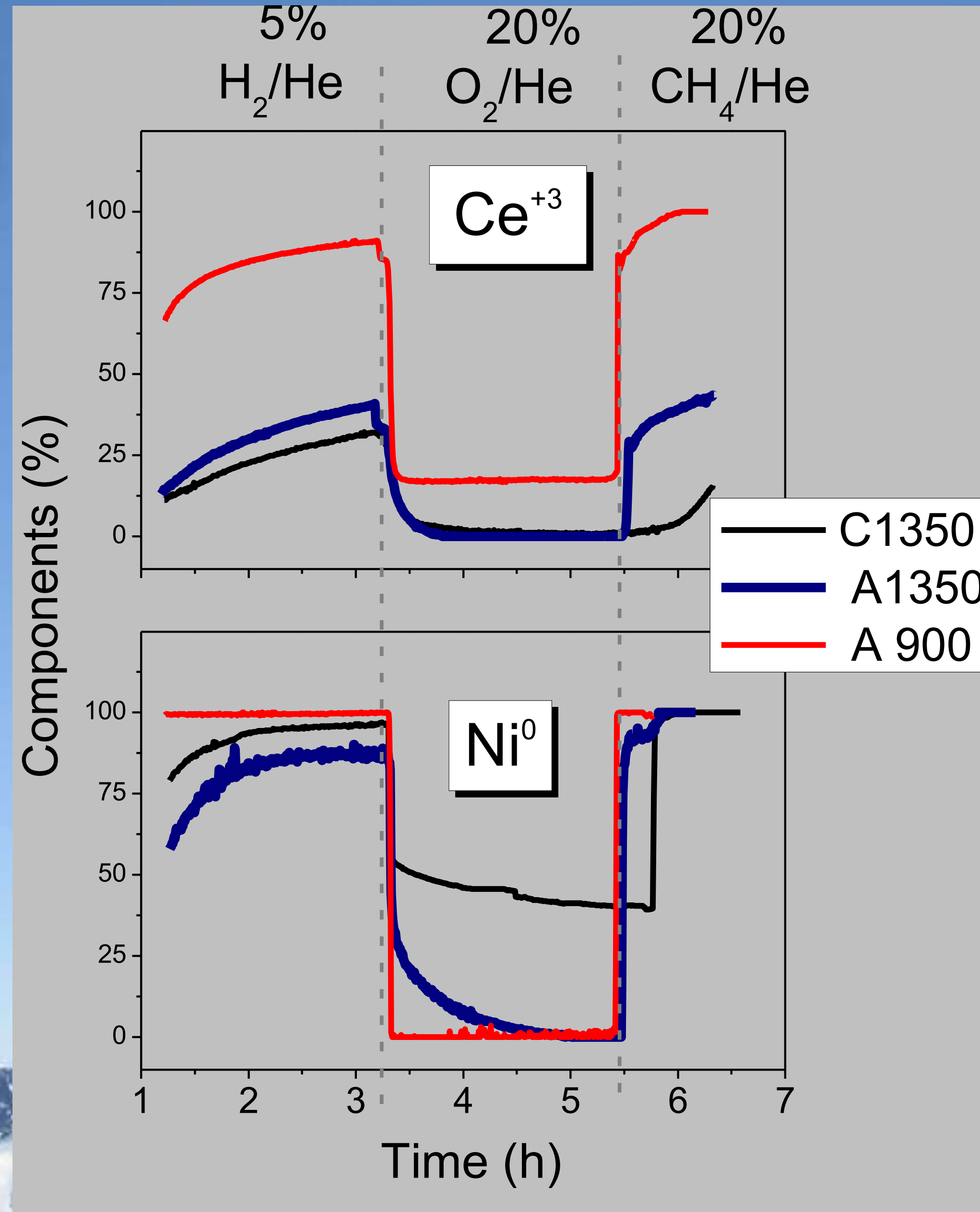


New **Sol Gel**
A1350

Cermet: CGO/NiO (anodes) DXAS

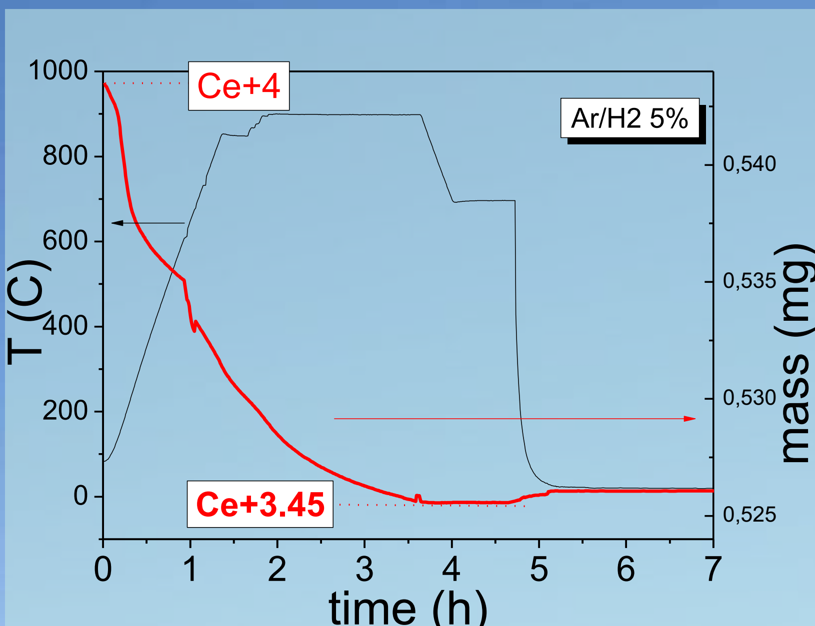
DXAS (Dispersive X-ray Absoption Spectroscopy)



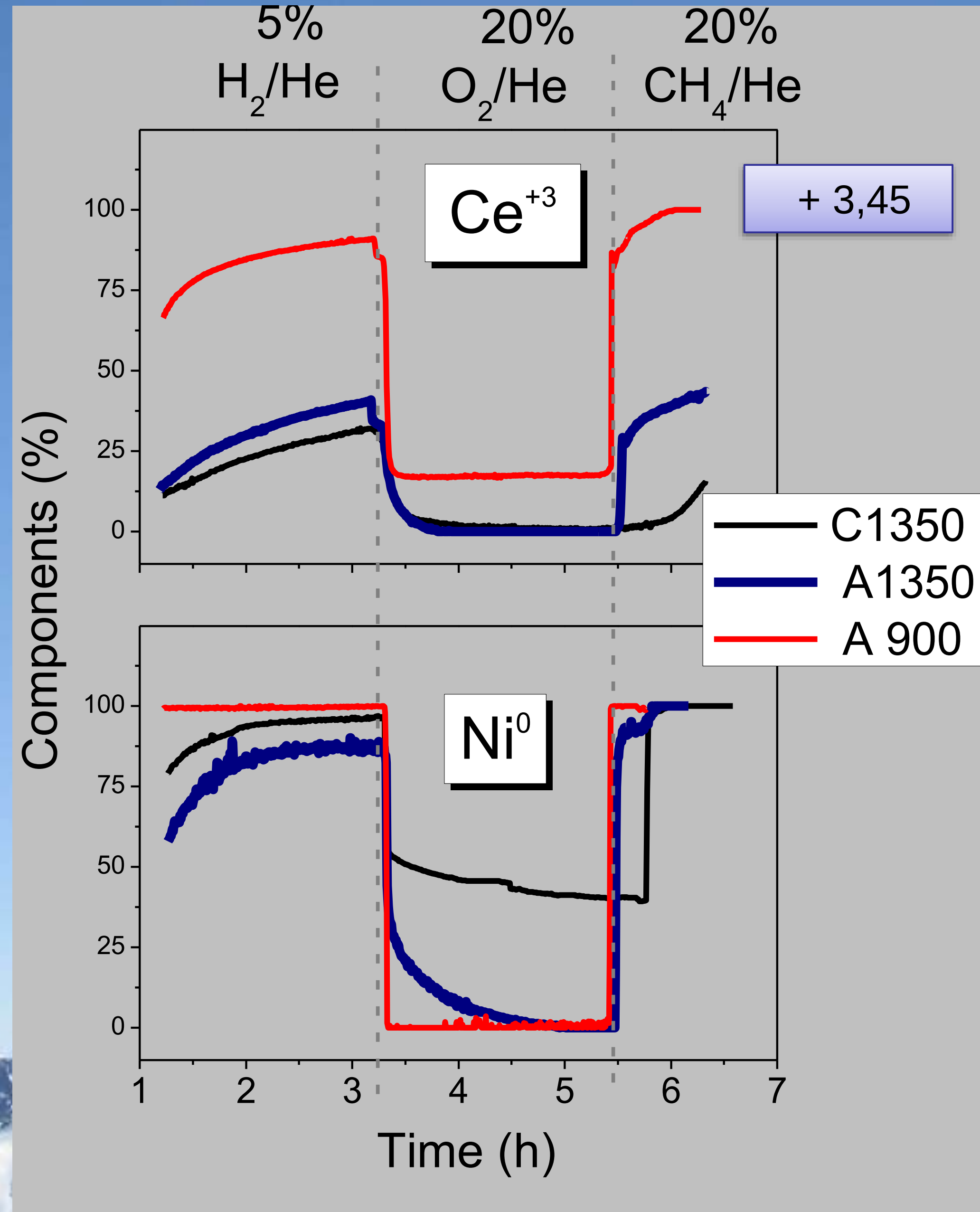


Cermet: CGO/NiO (anodes) DXAS

TG of CeO2



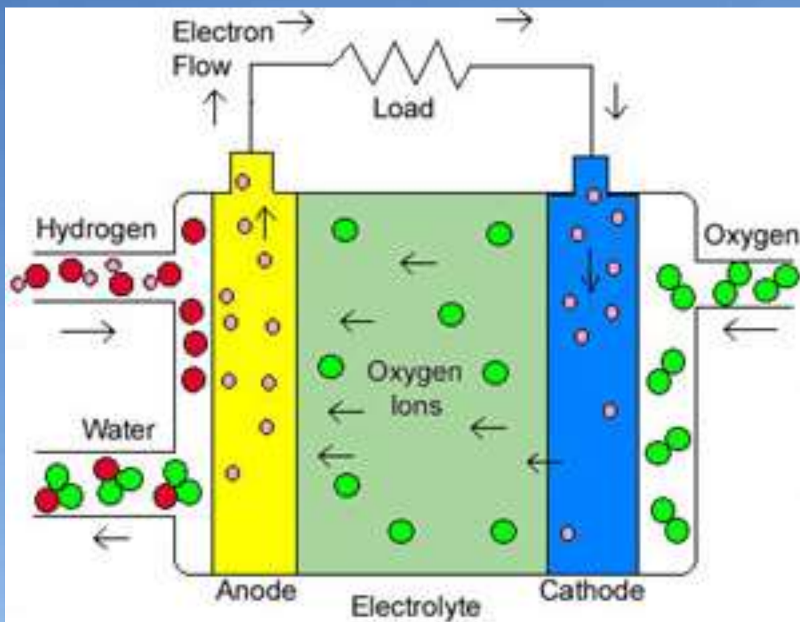
100% ≡ 3,45



In-operando: proton conductivity

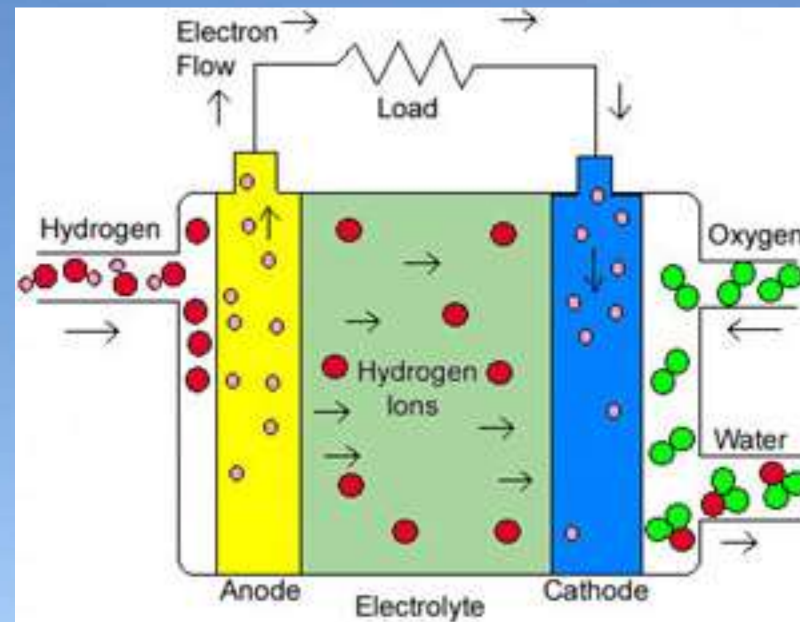
Conductor-O vs Conductor-H

SOFC: O^{-2} ion/V_O



J. Basbus, PhD Thesis 2017

PC-SOFC H+ ion /H_2O



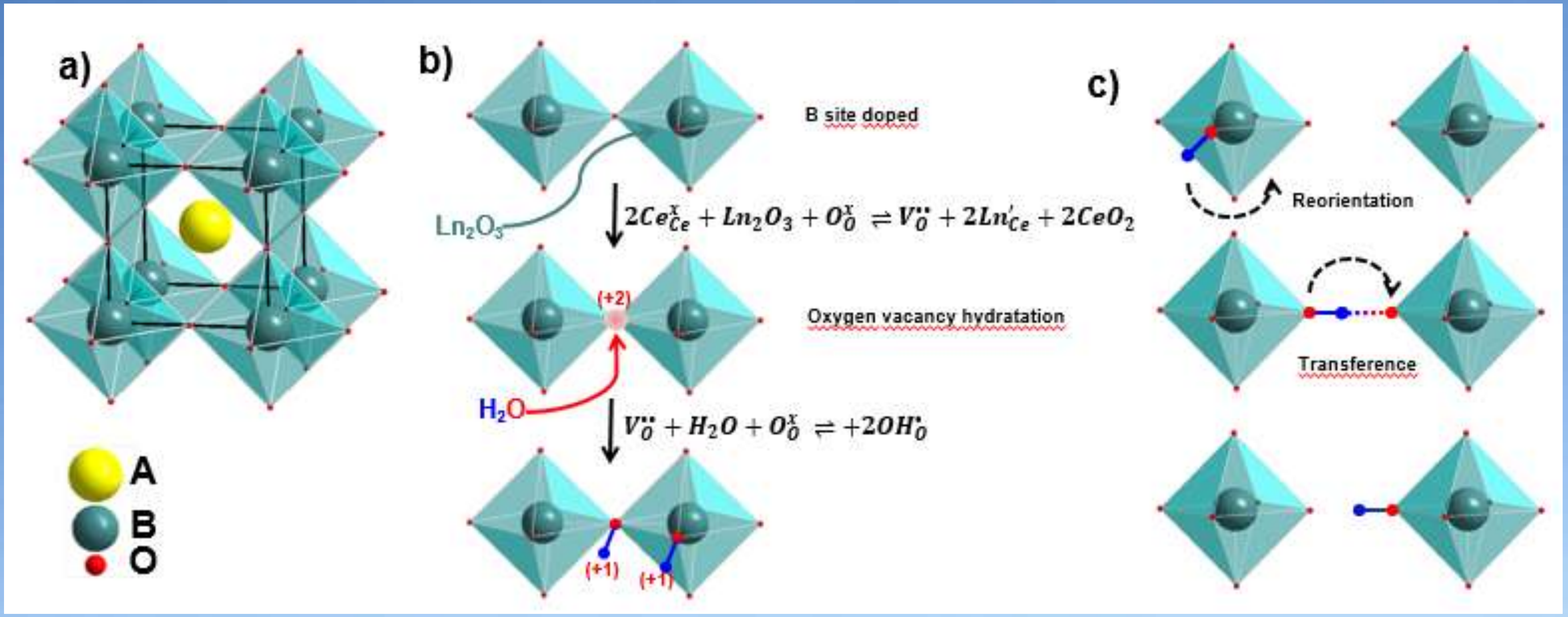
$BaCe_{0.8}Pr_{0.2}O_{3-\delta}$

$BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.2}O_{3-\delta}$

J. Basbus *et al J. Electrochem Soc.* **161** (2014) F969
J. Basbus *et al, J. Power Sources* **329** (2016) 262

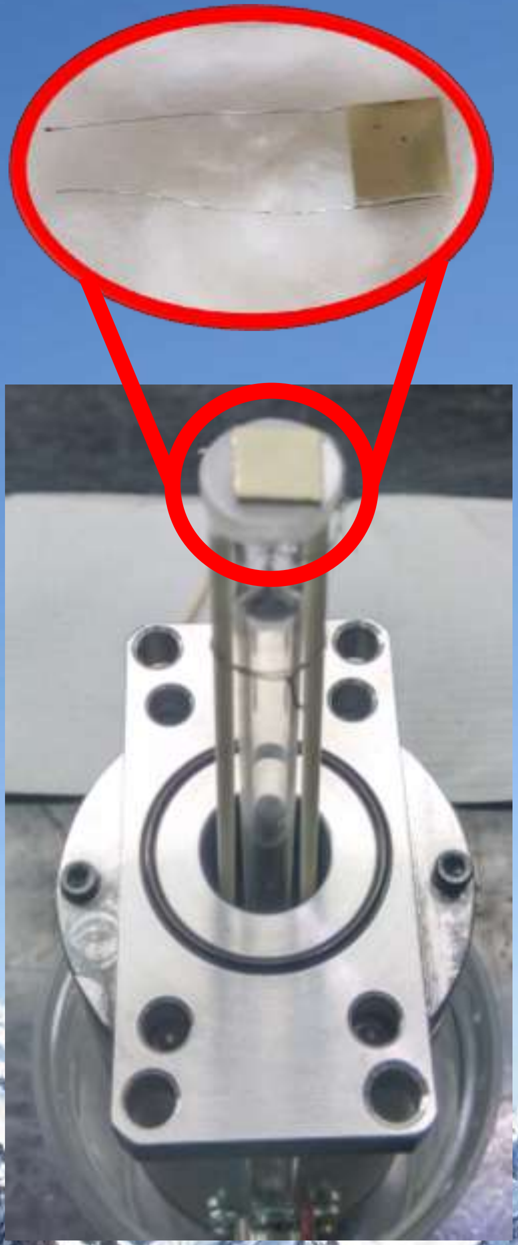
Proton conductivity

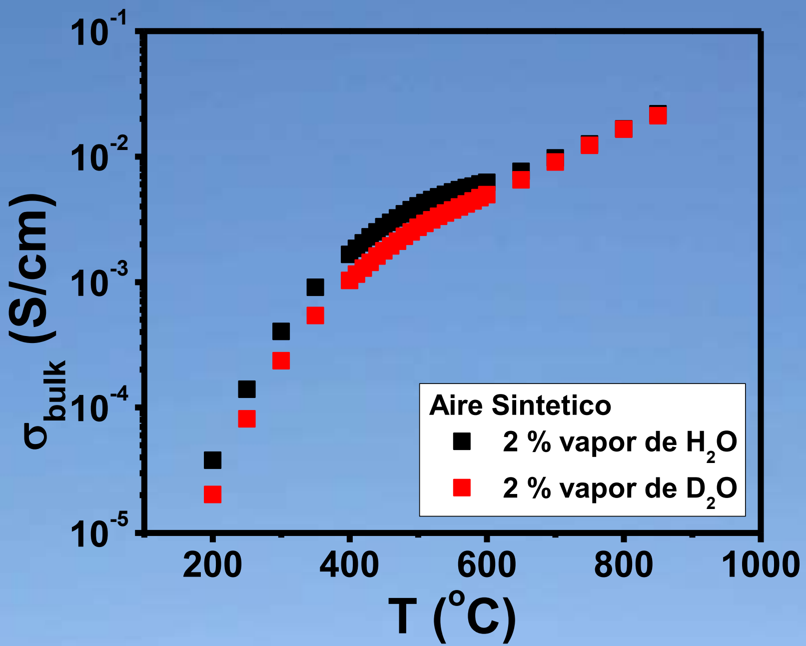
$BaCe_{0.4}Zr_{0.4}Y_{0.2}O_{3-\delta}$



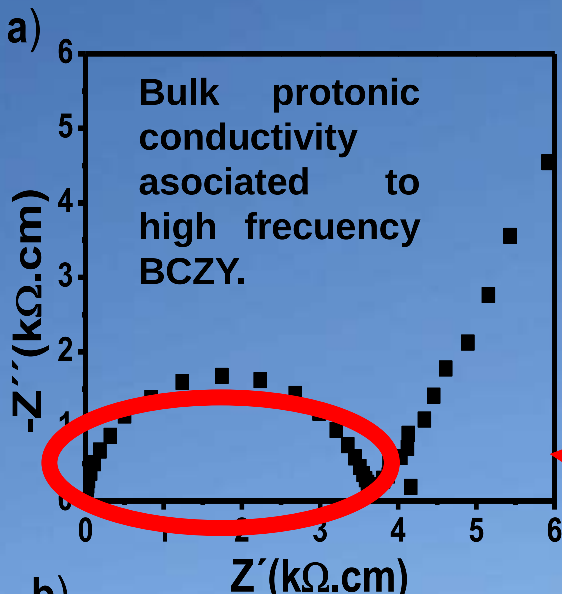
J. Basbus *et al J. Electrochem Soc.* **161** (2014) F969
J. Basbus *et al, J. Power Sources* **329** (2016) 262

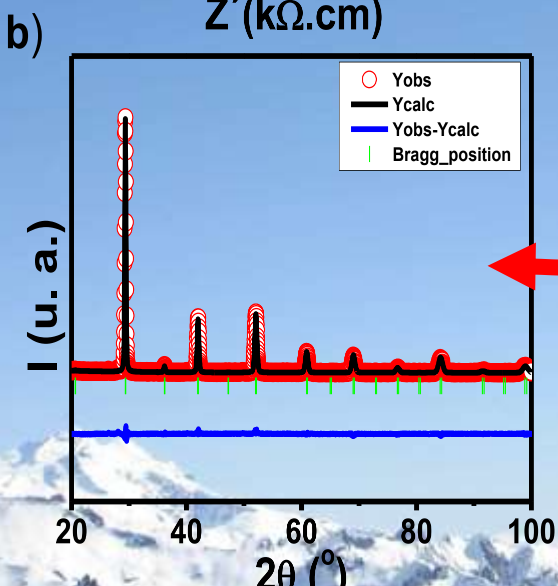
In-operando: proton conductivity



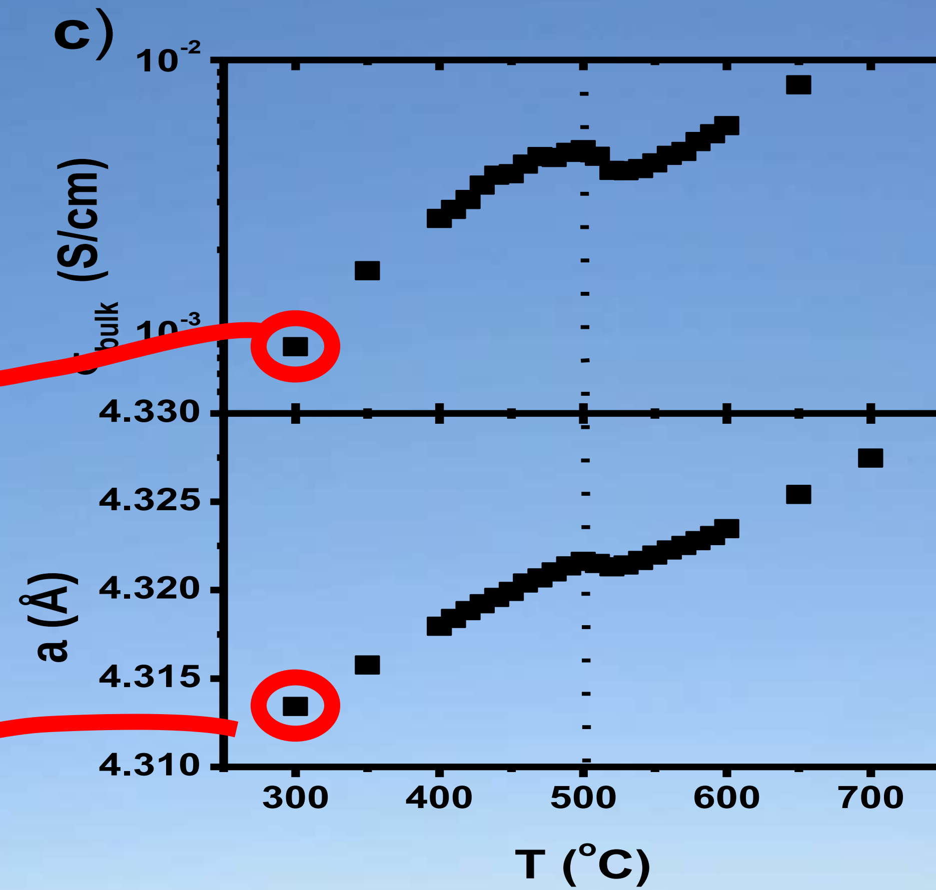


In-operando: proton conductivity





BCZY XPD (8 keV) cubic (*P m -3 m*)



Cell parameter by Rietveld correlates with proton conductivity

Other studied compounds

Perovskites

$La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-d}$ (S. Vá ... stry 228 (2015) 208–213)

Double perovskites

$LnBaCo_2O_{6-d}$ (Ln = La, Nd, P ... allography 47 (2014) 325

$La_{0.75}Sr_{0.25}Cr_{0.5}Mn_{0.5}O_{3-\delta}$ (ST ... 2014) 377-388

Sr_2MgMoO_6

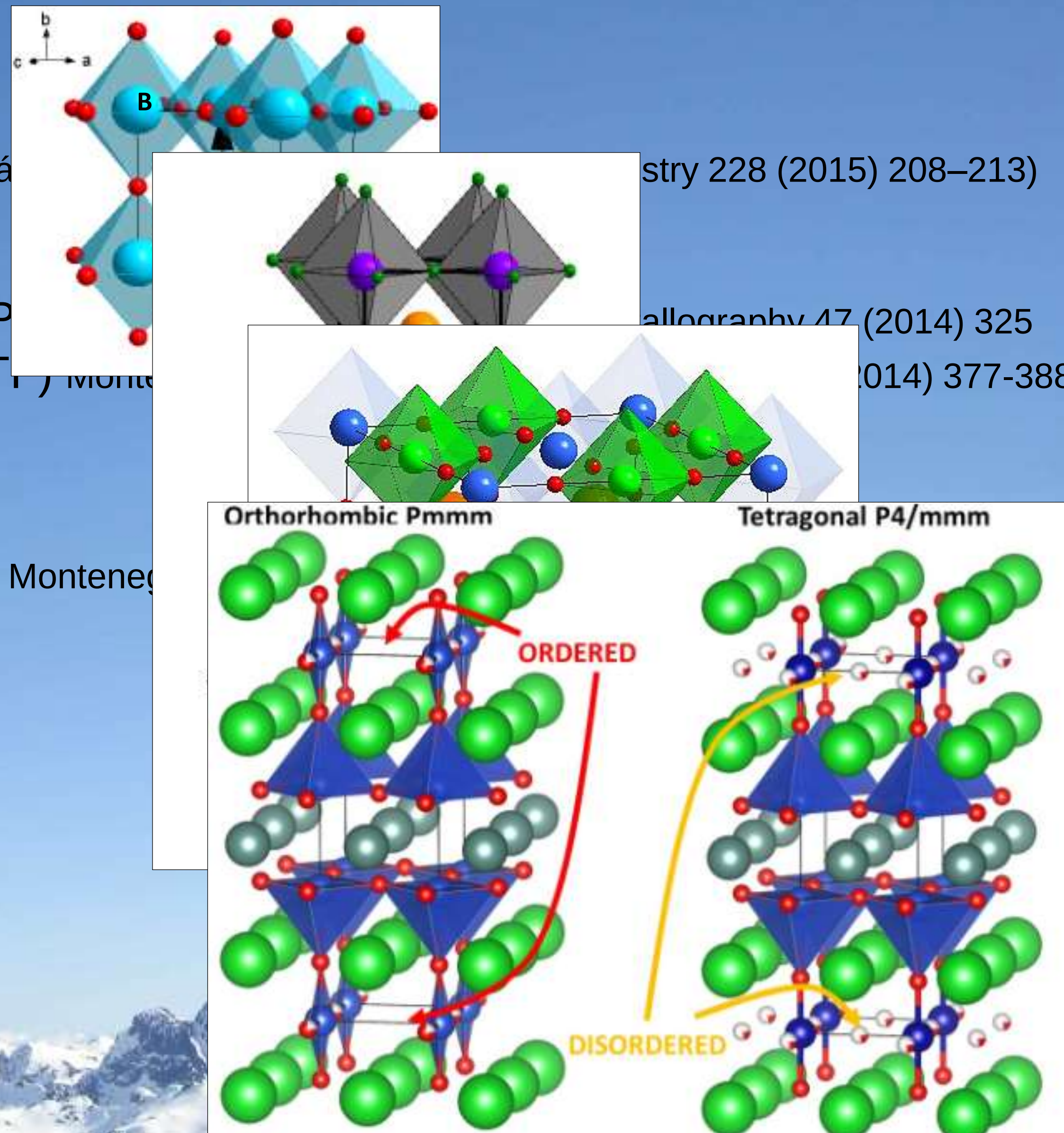
Ruddlesden-Popper

Ln_2NiO_{4+d} (Ln = La, Nd, Pr) Monteneg ... 2)

YBCO and REBCO

Ln_2NiO_{4+d} (Ln = La, Nd, Pr)

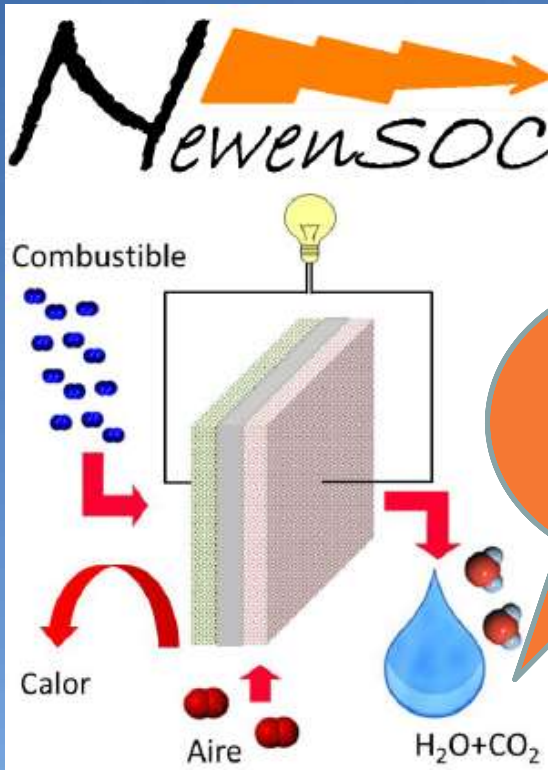
(Poster 812)



Algunas conclusiones

- Las celdas de combustible son dispositivos que permiten transformar energía química en eléctrica de manera muy eficiente, mientras que los superconductores permiten almacenar energía
- El desarrollo de materiales deberá permitir resolver los desafíos planteados para su comercialización masiva:
  - Costo
  - Confiabilidad
  - Durabilidad
- Para comprender los efectos es necesario una variedad de técnicas de caracterización tanto estructural (XRD, microscopías) como su correlación con propiedades electrónicas y de transporte (EIS, XANES, etc)

Resumen: materiales SOFC



Prototipo propuesto con los mejores materiales

1- Cátodo (air electrode)

- Eficiente reacción de reducción de O2 y estabilidad a largo plazo para el nuevo método de preparación de LSCF
- Estudio de nuevos compuestos (experimentos in situ de XRD)

2- Electrodos para SSOC

- Nuevo LSTC propuesto: correlación de propiedades con varios experimentos in situ

3- Electrolitos

- Reactividad con electrodos
- Estudio de tamaño de grano en conductors iónicos
- Conductor protónico (in-operando)

Gracias

(aserquis@cab.cnea.gov.ar)

ACKNOWLEDGEMENT

Projects and Funds

AGENCIA

CNEA

CONICET

LNLS

Ministerio de Ciencia, Tecnología e Innovación Productiva
Presidencia de la Nación

Bundesministerium für Bildung und Forschung

POR LA MUJER EN LA CIENCIA
L'ORÉAL ARGENTINA
CONICET