

Síntesis y caracterización de $\text{LaCoO}_{3\pm\delta}$ por el método de Pechini para su evaluación como cátodo en una CCOS

De la Huerta Hernández Gloria Elena^{1*}, Castro Cisneros Iván², Rodríguez Flores Tatiana¹,
Hernández Pérez Isaias¹, Chávez Carvayar José Álvaro³

¹Universidad Autónoma Metropolitana, Departamento de Ciencias Básicas. Av. San Pablo No. 180, Azcapotzalco, Ciudad de México. C.P. 02200. México.

²Universidad Autónoma del Carmen, Facultad de Ingeniería, Av. Central s/n esq. Con Fracc. Mundo Maya, Ciudad del Carmen. C.P. 24115. México

³Universidad Nacional Autónoma de México, Instituto de Investigaciones en Materiales. Circuito exterior, C.U., Ciudad de México. C.P. 04510. México.

*Autor para correspondencia: gloriaelenadelahuerta@gmail.com

Recibido:

23/julio/2019

Aceptado:

03/septiembre/2019

Palabras clave:

$\text{LaCoO}_{3\pm\delta}$, Pechini, cátodo

Keywords:

$\text{LaCoO}_{3\pm\delta}$, sol-gel, cathode

RESUMEN

Las celdas de combustible están compuestas por dos electrodos y un electrolito sólido, que convierten la energía química a energía eléctrica, reduciendo las emisiones contaminantes y aumentando su eficiencia. En este trabajo se sintetizó $\text{LaCoO}_{3\pm\delta}$ mediante el método Pechini; el cual permite tener un buen control en la microestructura obtenida para su aplicación como cátodo. Posterior a la síntesis, el material fue caracterizado por ATG/ADB con lo que se establecieron las etapas de formación del compuesto y la temperatura de estabilización y su pérdida de masa. Con el estudio de DRX en polvos se identificó la fase estudiada, así como la completitud de la reacción para posteriormente realizar el refinamiento LeBail y obtener los parámetros de celda. El análisis morfológico se realizó mediante MFA y MEB. Las características anteriores permitirán su uso como cátodo en una celda de combustible de óxidos sólidos.

ABSTRACT

The fuel cells are conformed by two electrodes and a solid electrolyte, in this device the chemical energy is transformed into electric energy, by means of this method it is possible the abatement of environmental pollution and the efficiency is enhanced. In this study, the synthesis of $\text{LaCoO}_{3\pm\delta}$ was carried out by the Pechini method; this method allows having a good control in the microstructure for cathode application. The material obtained it was characterized by TGA/DSC this analysis we can obtained the stages of formation of the compound, the stabilization temperature and its loss of mass. With the powder XRD, we identified the crystallographic phase studied, as well as the reaction complete, and then the LeBail refinement was performed in order to obtain the lattice parameters. We made the morphology analysis with AFM and SEM. These characteristics and properties allow its use as a cathode in solid oxides fuel cell.

Introducción

Actualmente las actividades humanas, su crecimiento y su desarrollo, están determinadas en gran medida por el uso de fuentes energéticas (Estrada et al., 2010), siendo las principales de origen fósil, como es el caso del petróleo, carbón y gas natural (Pérez et al., 2017). Sin embargo, esto ha llevado a la producción de emisiones contaminantes y consecuencias como el efecto invernadero. Lo cual nos ha llevado al planteamiento de energías alternativas las cuales sean amigables con el medio ambiente (Arana, 2010). Hasta el momento, son muchas las alternativas de combustibles amigables con el medio ambiente, sin embargo, la viabilidad de las mismas, es el limitante a considerar. Entre estas, el hidrógeno y las celdas de combustible se presentan como alternativas prometedoras, debido a sus características sustentables y a su extenso estudio (Estrada et al., 2010; Hagen et al., 2019).

Si bien, una celda de combustibles es definida como un dispositivo que produce electricidad directamente de la energía química de un combustible gaseoso al combinarlo con un oxidantes; es por ello, que al considerar que el principio de conversión de las celdas de combustible estas presenten una mayor eficiencia que los sistemas tradicionales, además de no generar productos contaminantes (Cano, 1999).

En cuanto a las celdas de combustibles, este trabajo se refiere a las celdas de combustible de óxidos sólidos (CCOS), cuales consisten en dos electrodos, un ánodo y un cátodo, separados por un electrolito como la mostrada en la figura 1 (Malo, 1999). Específicamente se trabajó la obtención del cátodo de la CCOS, cuya función principal es la reducción del oxígeno a iones oxígeno (Hans, 2003).

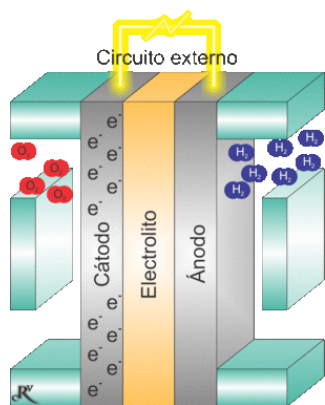


Figura 1. Representación esquemática de una celda de combustible de óxidos sólidos.

Pensando en el funcionamiento del cátodo, el material propuesto debe presentar características específicas. Es decir, debe ser un material cristalino, poroso con una conductividad iónica y electrónica apropiadas,

compatibilidad química con el electrolito, estabilidad térmica de acuerdo a la temperatura de operación y coeficientes de expansión térmica similares a los otros componentes de la CCOS (Alvarado, 2012. O'Hayre et al., 2006; Keegan et al., 2005).

La búsqueda de materiales que cumplan con las propiedades anteriormente descritas ha llevado a pensar en las estructuras tipo perovskita (ABO_3), las cuales al ser dopadas mejoran su frontera de fase y aumentan los sitios reactivos, logrando así materiales catódicos funcionales para CCOS (Anayev, 2018).

Para este trabajo se propone el $LaCoO_{3\pm\delta}$ como material catódico, debido a que es un material cristalino, poroso, con estructura tipo perovskita, con simetría reportada trigonal ($R\bar{3}c$) / monoclinica ($I12/a$). El $LaCoO_{3\pm\delta}$ ha sido estudiado por sus propiedades eléctricas, electrocatalíticas y magnéticas, además de presentar alta conductividad iónica y electrónica, adecuadas para su uso como catalizador, así como cátodo en celdas de combustible de óxidos sólidos (Istomin et al., 2018).

En la obtención de materiales catódicos, el método de síntesis determina las propiedades finales que presente el $LaCoO_{3\pm\delta}$. El método de sol-gel está determinado por dos partes. La primera es una dispersión de partículas coloidales en fase líquida, mientras que la segunda es un gel sólido que forma una red, dentro de la cual se encuentra una fase líquida. (Carballo, 2001). Existen modificaciones al método sol-gel, entre ellas destaca la del método Pechini, cuyo objetivo es reducir la movilidad de iones metálicos (Pechini, 1967).

Metodología

Síntesis de $LaCoO_{3\pm\delta}$

Los precursores utilizados fueron nitratos de lantano $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, 99.99%) de Alfa-Aesar (10277-43-7) y de cobalto $(Co(NO_3)_3 \cdot 6H_2O, \geq 98\%)$ de Sigma-Aldrich (10026-22-9); adicionalmente se utilizó, ácido cítrico ($C_6H_8O_7, \geq 99.5\%$) de Sigma-Aldrich (77-92-9), etilenglicol (1-2 etanodiol) de J. T. Baker (107-21-1) e hidróxido de amonio (NH_4OH 28.0-30%) de Sigma-Aldrich (1336-21-6).

Los nitratos se disuelven en agua; una vez que se completa su disolución, se procede a agregar el ácido cítrico, con lo que se inicia la formación del gel. Después de que se ha disuelto completamente el ácido cítrico se adiciona el NH_4OH . Se agrega el etilenglicol para que inicie la formación del gel y se sube la temperatura a $300^\circ C$ por 12h, finalmente se calcina en una mufla por 2h a $600^\circ C$. En la figura 2 se presentan las etapas de la metodología seguida. La obtención de $LaCoO_{3\pm\delta}$ se realizó mediante la reacción química siguiente:

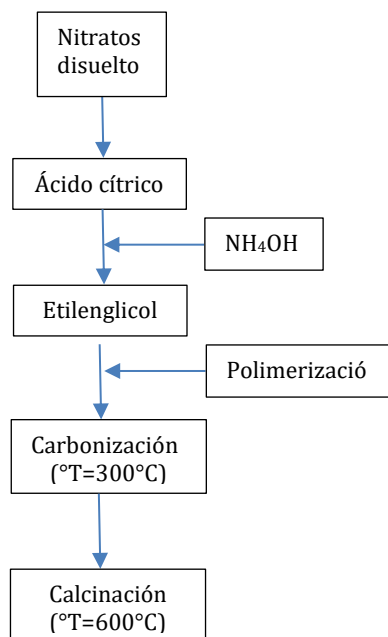
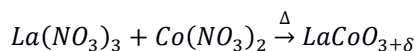


Figura 2. Representación esquemática del proceso de síntesis para la obtención de $\text{LaCoO}_{3\pm\delta}$ por el método de Pechini.

Caracterización térmica, estructural y morfológica

Análisis Térmico

Los análisis termogravimétrico (TGA) y térmico diferencial (ADB) fueron obtenidos a través de un analizador termogravimétrico SDT Q600 de TA Instruments, las condiciones de medición para una muestra de 1.2110 mg fueron: rampa de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$, con un rango de temperatura de 25°C a 800°C en una atmósfera de aire. Los datos obtenidos se analizaron con el software Instrumental Universal Analysis 2000, V. 4.5 de TA Instruments, con lo cual fue posible obtener la pérdida de peso (%) y determinar la estabilidad térmica.

Análisis Estructural

Los patrones de difracción de rayos X por el método de polvos se obtuvieron en un difractómetro D8 Advance de Bruker con radiación de $\text{CuK}\alpha$ ($\lambda_1 = 1.5406\text{\AA}$), en geometría Bragg-Brentano (θ - 2θ), equipado con un detector Vantec-I. Los resultados serán analizados mediante el software Diffrac Plus y comparados con los estándares de la base de datos ICDD (previamente JCPDF). Con la información obtenida se utilizará el programa FULPROF-Suite, con lo que se realizará el Refinamiento LeBail.

Análisis Morfológico

El análisis morfológico se llevó a cabo por microscopia electrónica de barrido (MEB) y microscopia de fuerza atómica (MFA).

Las micrográficas de MEB fueron medidas en un microscopio de emisión de campo JEOL 7600F con resolución de 2.3\AA , amplificación de $1,000,000\times$, voltaje de aceleración de 10KV , detector de electrones secundarios de alto ángulo (LEI).

Las micrográficas de MFA fueron medidas en un microscopio JEOL JSPM-421; las muestras se prepararon en forma de láminas delgadas y las micrográficas se obtuvieron en modo tapping.

Resultados y discusión

Análisis Termogravimétrico y Análisis Térmico Diferencial

Para la muestra de $\text{LaCoO}_{3\pm\delta}$ se observan dos termogramas (Figura 3), el primero corresponde a análisis Termogravimétrico (verde) y el segundo corresponde al análisis térmico diferencial (azul), en el cual se presentan tres cambios térmicos.

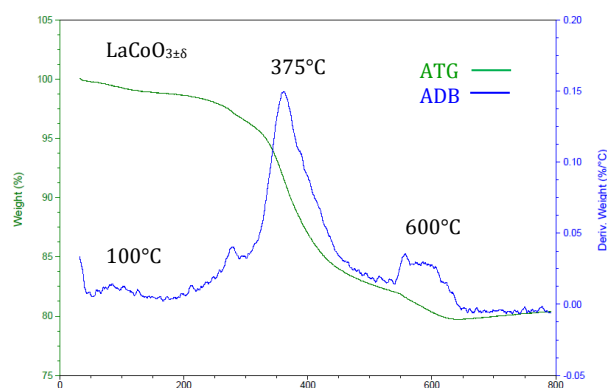


Figura 3. Análisis ATG/ADB de pérdida de peso y cambios térmicos de $\text{LaCoO}_{3\pm\delta}$ por el método de Pechini.

El primero alrededor de 100°C que corresponde al agua contenida dentro de la estructura, el cual se da de forma endotérmica, lo cual es corroborado por el ATD. El segundo, el que se ve de forma más evidente, y se presenta a los 375°C y se atribuye a la formación de los enlaces necesario para la formación de la fase, es por ello que también se presenta como un cambio endotérmico. Finalmente, el tercer cambio térmico se da alrededor de los 600°C y se atribuye a la combustión de los carbonatos producidos durante la formación de $\text{LaCoO}_{3\pm\delta}$. En cuanto a la pérdida de masa, podemos observar que esta se da, en el primer cambio térmico de alrededor del 3% y corresponde a las moléculas de agua contenidas dentro de la muestra, la segunda pérdida de masa corresponde

al 15% y es la más significativa, la cual corresponde a las aguas intersticiales y la materia orgánica utilizada en la síntesis. De forma general, se observa que se da un 20% de pérdida de masa, por lo cual el rendimiento de la reacción es elevado, permitiendo obtener una cantidad de material adecuada para su uso como cátodo en una CCOS.

Difracción de rayos X

Para la muestra de $\text{LaCoO}_{3\pm\delta}$ se caracterizó a partir de la ficha 00-048-0123 de la base de datos JCPDS, con una simetría trigonal con grupo espacial R-3C (167) con parámetros de red $a=b=5.44366(2)$ Å, $c=13.09569(5)$ Å con $\alpha=\beta=90^\circ$ y $\gamma=120^\circ$, a partir de estos datos, se llevó a cabo un refinamiento LeBail mostrado en la figura 4, en el cual se consideraron parámetros instrumentales, parámetros de red, asimetrías y parámetros de forma. Adicional a esto, se calculó mediante la ecuación de Scherrer el tamaño de cristal en la muestra.

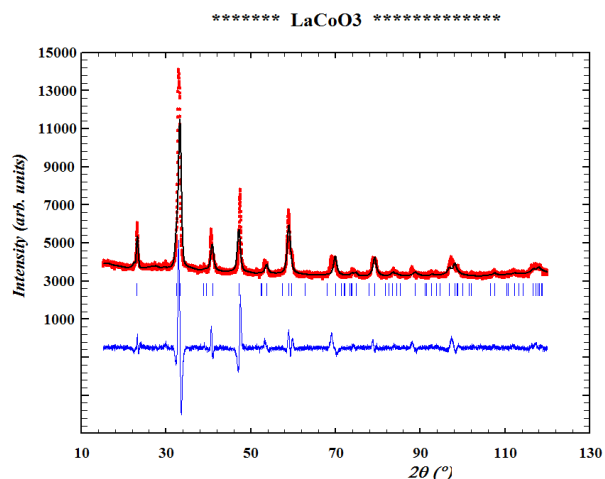


Figura 4. Refinamiento LeBail del patrón de difracción de rayos X por el método de polvos de $\text{LaCoO}_{3\pm\delta}$.

Los valores obtenidos del refinamiento LeBail, se muestran a continuación en la Tabla 1. De ellos se puede observar que el parámetro de celda es ligeramente menor que los valores reportados, en cuanto a las figuras de mérito, estas presentan correctamente los datos experimentales, sin embargo, al faltar el refinamiento atómico, los datos calculados no describen en su totalidad a los experimentales, pero nos permiten obtener un primer acercamiento al modelo estructural del material estudiado.

En cuanto al estudio del tamaño de cristal, se considera la ecuación de Scherrer como una primera aproximación, esto es debido a que los parámetros que considera son la longitud de onda (λ), el ancho medio de pico (β), y el ángulo del pico más intenso, por lo que no se obtiene un tamaño promedio de cristal.

$$D = \frac{\kappa\lambda}{\beta \cos \theta}$$

Tabla 1. Parámetros y figuras de mérito obtenidos del refinamiento LeBail de $\text{LaCoO}_{3\pm\delta}$.

Parámetro	Valores
a=b	5.37435(8) Å
c	13.65707(4) Å
V	341.61(9) Å ³
R _p	3.70(1)
R _{wp}	7.69(22)
Chi ²	21.6
Pico más intenso	33.316°
FWHM	0.806317
Tamaño de cristal	17nm

Microscopia de Fuerza Atómica

Para la muestra de $\text{LaCoO}_{3\pm\delta}$ obtenidas por el método Pechini, se observa la presencia de granos de forma y color homogéneo, es se relaciona con una fase única; al analizar el tamaño de grano, se obtuvo un tamaño promedio de 2µm. Las micrografías de fuerza atómica de $\text{LaCoO}_{3\pm\delta}$ se muestran en la figura 5.

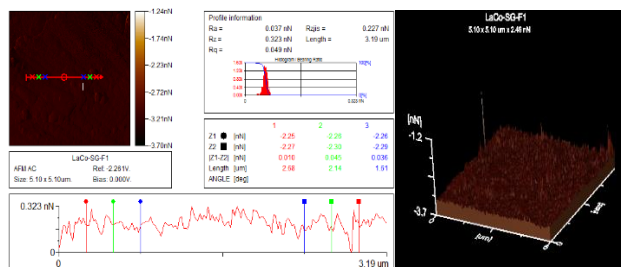


Figura 5. Micrografía de fuerza atómica de $\text{LaCoO}_{3\pm\delta}$ sintetizada por el método Pechini.

Microscopia Electrónica de Barrido

A partir de las micrografías obtenidas por MEB, se puede observar que la muestra $\text{LaCoO}_{3\pm\delta}$, presenta una estructura porosa de partículas de tamaño homogéneo cercanas a 1µm, es decir, el método de síntesis presenta un control en el tamaño de la microestructura. En cuanto a resultados obtenidos del tamaño de grano, estos son coherentes con los calculados a través de MFA; en cuanto a la tonalidad en la muestra, se observa que es homogénea, por lo que podemos intuir que sólo hay presencia de una fase. Las micrografías electrónicas de barrido de $\text{LaCoO}_{3\pm\delta}$ son exhibidas en la figura 6.

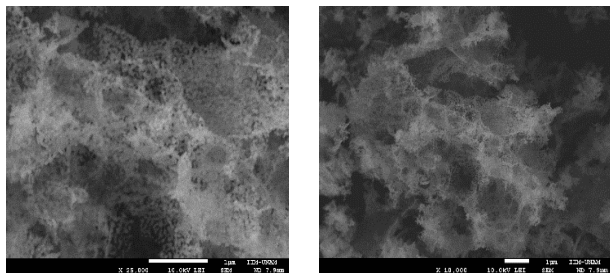


Figura 6. Micrográficas electrónicas de barrido de $\text{LaCoO}_{3\pm\delta}$ sintetizada por el método Pechini.

Conclusiones

A partir de la caracterización del $\text{LaCoO}_{3\pm\delta}$, podemos decir, que el método de síntesis de Pechini permite la obtención de un material cristalino, poroso, térmicamente estable a partir de los 600°C , con un tamaño de cristal pequeño, tamaño de grano homogéneo, con lo cual se obtiene una mayor área de contacto con los iones O^{2-} , ayudando así a que existe un incremento en el rendimiento del electrodo. Lo que de manera general hace de este material una buena propuesta para su uso como cátodo en celdas de combustible de óxidos sólidos.

Posteriormente, será necesario evaluar sus propiedades eléctricas para determinar su capacidad como cátodo de una CCOS, así como su afinidad para trabajar con diferentes electrolitos.

Agradecimientos

GEH agradece a la UAM-Azcapotzalco y a CONACyT por la beca otorgada. Los autores agradecen a Adriana Tejeda Cruz, Eriseth Reyes Morales, Carlos Flores Morales y Omar Novelo Peralta, todos del IIM, por el apoyo y asesoría técnica brindada.

Referencias

- Alvarado F.J., Ávalos R.L., (2013). Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC), *Revista Mexicana de Física* 59. 66–87.
- Arana E.L. (2010). Energía Alternativa, base de un futuro sustentable. Tesis de licenciatura, UNAM, México
- Anayev M.V., Farlenkov A.S. et al. (2018). Degradation kinetics of LSM-YSZ cathode materials for SOFC. *Int. Journal of Hydrogen Energy*, 43, 951-959.
- Cano C. U. (1999). Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica. *Boletín IIE*.
- Estrada, G.C, Islas S.J, (2010). Energías Alternas: Propuesta de Investigación y Desarrollo Tecnológico para México. *AMC*, 3.

Hans-Heinrich Möbius (2003). High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications provides a comprehensive discussion of solid oxide fuel cells (SOFCs). Cap 2. *Elsevier*, 23-51

Istomin S. Y., Morozov, A.V. et al. (2018). High-temperature Properties of $(\text{La}, \text{Ca}) (\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mo})\text{O}_{3-\delta}$ perovskites as perspectives electrode materials for symmetrical SOFC. *J. Solid State*. 25, 1-10

Keegan C. Wincewicz and Joyce S. Cooper (2005). Taxonomies of SOFC material and manufacturing alternatives. *Journal of Power Sources*, 140, 280–296.

Malo T.J., Cano C.U. (1999). La tecnología de las celdas de combustible como alternativa de generación eléctrica, *Reporte IIE*.

O'Hayre, Cha, Colella, Prinz. (2006) Ed. John Wiley & Sons. Fuel Cell Fundamentals. USA. Cap. 8.

Pechini. (1967) M.P. U.S. Patent n. 3, 330,697.

Pérez Denicia E. et al. (2017). Renewable energy sources for electricity generation in Mexico: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 78, 597-613.