

Resumen

La demanda de energía a nivel mundial se encuentra en aumento y actualmente es satisfecha, en su mayor parte, con recursos hidrocarboníferos como petróleo, gas y carbón. Estas fuentes de energía son no renovables y su utilización produce gases de efecto invernadero que resultan nocivos para el medio ambiente.

El uso del hidrógeno en combinación con fuentes renovables de energía, se plantea como una alternativa a la matriz energética actual. En este marco, las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) son atractivas para su utilización en una etapa de transición entre los combustibles fósiles y el hidrógeno porque pueden operar no sólo con hidrógeno sino también con metano y monóxido de carbono. Además, estas celdas pueden generar potencia eléctrica en un amplio rango y el calor producido puede ser utilizado en ciclos de co-generación con centrales térmicas.

Las celdas de combustible de óxido sólido convencionales están fabricadas con cátodo de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM), ánodo de $\text{Ni}-(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ (Ni-YSZ) y electrolito de $(\text{ZrO}_2)_{1-x}(\text{Y}_2\text{O}_3)_x$ (YSZ). Estas celdas deben trabajar a altas temperaturas (800-1000 °C) para permitir la difusión de los iones de oxígeno a través del electrolito, lo que impone la utilización de costosos materiales de interconexión como las cromitas de lantano (LaCrO_3). El uso de electrolitos finos ($\sim 15 \mu\text{m}$) y el desarrollo de nuevos materiales como el $\text{Ce}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{2-\delta}$ (GDC), permiten disminuir la temperatura de operación hasta el rango entre 500°C y 700°C. Estas celdas son llamadas celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC) y permiten la utilización de interconectores de menor costo. Sin embargo, en ese rango de temperatura, el rendimiento de la celda se encuentra principalmente limitado por el sobrepotencial catódico. Por lo tanto, es necesario mejorar el rendimiento electroquímico de los cátodos optimizando su microestructura y composición. Mientras que la mayoría de los estudios reportados para cátodos de IT-SOFC tratan sobre la composición, existen relativamente pocos trabajos que se focalicen en la microestructura del mismo. En ese sentido, el objetivo de esta tesis es el estudio del rol de la nano/microestructura en el rendimiento electroquímico de cátodos para celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia.

Con ese fin, se exploraron distintos métodos para obtener polvos nanoestructurados de $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCFO), incluyendo una nueva ruta química basada en acetil acetona y hexametilentetramina (método de HMTA) desarrollada durante el transcurso de esta tesis. Este último método permite obtener polvos de tamaños sub-micrométricos de LSCFO a una temperatura que es al menos 100 °C menor que la necesaria para otros métodos como el de Acetatos y el de nitratos-citratos, comúnmente utilizado en la literatura para sintetizar la fase LSCFO.

Los valores de resistencia de área específica (ASR) obtenidos dependen fuertemente del método de preparación del polvo de partida y de la microestructura y morfología del cátodo y éstos pueden cambiar en más de dos órdenes de magnitud para cátodos con idéntica composición. En particular, el método de HMTA permitió fabricar cátodos con

valores de ASR menores a los correspondientes al mejor cátodo reportado para IT-SOFC ($\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$ - BSCFO). Estos valores son tan bajos como $0,05 \Omega\text{cm}^2$ a una temperatura de 600°C y $0,18 \Omega\text{cm}^2$ a apenas 550°C , lo que se encuentra muy cercano al valor de $0,15 \Omega\text{cm}^2$ propuesto como meta para los cátodos de IT-SOFC.

El estudio realizado mediante espectroscopía de impedancia en función de la temperatura (en el rango $400\text{-}600^\circ\text{C}$) y la presión parcial de oxígeno ($0 \leq \text{Log } p\text{O}_2 \leq -3$) permitió identificar los mecanismos limitantes de la reacción de reducción de oxígeno (ORR) en cátodos nanoestructurados preparados por Acetatos y HMTA. En el modelo propuesto, las etapas limitantes de la ORR son la difusión de vacancias de oxígeno dentro del material de cátodo y la difusión en fase gaseosa pura a altas temperaturas y colimitada con adsorción disociativa a bajas temperaturas. Este mismo estudio permitió establecer que el alto rendimiento electroquímico de los cátodos desarrollados durante el transcurso de esta tesis se debería a la presencia de nanocristales en el material de cátodo, lo que constituye un aporte novedoso en el diseño de materiales para cátodos de alto rendimiento de IT-SOFC.

En los polvos preparados por HMTA y Acetatos se observó la formación parcial de la fase con ordenamiento de vacancias de oxígeno llamada brownmillerita ($\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{1,2}\text{Co}_{1,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_5$ - grupo espacial *Icmm*), luego de un tratamiento térmico en atmósfera reductora. La transformación fue observada solamente en parte de la muestra mientras que el resto conserva la fase perovskita original, coexistiendo ambas fases dentro de un mismo grano. Asimismo, se demostró que la transformación puede ser revertida con un tratamiento térmico en atmósferas oxidantes (O_2 o $20\% \text{O}_2/80\% \text{N}_2$). Esta es la primera vez que se reporta la formación de fases con ordenamiento de vacancias de oxígeno para el compuesto $\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{0,6}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$; siendo las características microestructurales particulares de estos polvos, las responsables de los cambios estructurales observados.

Con el fin de evaluar la potencial aplicación práctica de los cátodos nanoestructurados se investigó la evolución de la ASR de una celda de LSCFO/GDC/LSCFO preparada por Acetatos mediante mediciones de espectroscopía de impedancia compleja realizadas *in-situ* a 500°C en aire por un período continuo de 1000 horas. Se observó un aumento de la ASR catódica total de $\sim 25\%$ en las primeras 700 horas de operación; manteniéndose este valor constante en las 300 horas siguientes. Aunque la degradación de la ASR catódica observada se encuentra fuera de los valores límites deseados, el valor final obtenido es tan bueno como el correspondiente al mejor cátodo reportado para IT-SOFC (BSCFO). A pesar de la exhaustiva caracterización microestructural realizada antes y después de las 1000 horas de operación, no se detectó ningún aumento en el tamaño de cristalita estimado a partir de datos de difracción de RX. Además, los nanocristales, responsables del alto rendimiento catódico, se siguen observando aún después de las 1000 horas. Lo anterior indica que la degradación observada en el valor de la ASR catódica no está relacionada con un deterioro de la nanoestructura del cátodo, siendo estos resultados muy promisorios para la aplicación práctica de cátodos nanoestructurados en una IT-SOFC comercial.