

Preparación y caracterización de un semiconductor $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2$ utilizable como ánodo en células de combustible

J. PALMA, C. PASCUAL, P. DURAN, P. H. MIDDLETON, B. C. H. STEELE

Instituto de Cerámica y Vidrio, CSIC. Madrid. Department of Materials, Imperial College. London

RESUMEN.—Preparación y caracterización de un semiconductor $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2$ utilizable como ánodo en células de combustible.

La solución sólida de Nb_2O_5 constituye un semiconductor de valencia controlada de tipo p por sustitución de iones Nb en posiciones Ce y reducción parcial de los iones cerio.

En este trabajo se establece la conductividad máxima, que puede alcanzarse mediante este mecanismo, en función de la temperatura. Asimismo, dada su posible aplicación en células de combustible de tipo SOFC, se depositaron películas gruesas de este material sobre un electrolito comercial de Y-FSZ mediante colaje en cinta, «tape casting». La interfase electrodo-electrolito se caracterizó mediante microscopía electrónica de barrido, voltametría cíclica y cronoamperometría.

ABSTRACT.—Preparation and characterization of semiconductor $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2$ utilizable as anode in fuel cells.

The $\text{Nb}_2\text{O}_5\text{-CeO}_2$ solid solution is a p-type controlled valence semiconductor due to the Nb substitution of Ce sites and the partial reduction of cerium ions.

In this work the maximum conductivity that can be reached by this mechanism is established as a function of temperature. On the other hand, taking into account its possible application as an electrode for Solid Oxide Fuel Cells, thick films of this material have been deposited over standard Y-FSZ as electrolyte by the Tape-Casting technique. The interface electrode-electrolyte was characterized by Scanning Electron Microscopy, Cyclic Voltametry and Chronoamperometry.

1. INTRODUCCION

La importancia de la utilización de conductores mixtos como electrodos en el desarrollo de células de combustible cerámicas, SOFC, ha sido ampliamente sustentada en la literatura (1). Se considera que potencialmente todos los puntos de la superficie del conductor mixto constituyen centros activos de reacción, frente a los necesariamente escasos puntos triples electrolito-electrodo-gas que se presentan en los electrodos tradicionales de platino o cermetos circonia-níquel.

En este sentido se ha referenciado la adición de óxido de cerio, CeO_2 , a los materiales basados en circonia para aumentar su componente electrónica, preferentemente en atmósferas fuertemente reductoras, e incluso la utilización de materiales constituidos fundamentalmente por este óxido. Sobre el óxido de cerio, si bien se ha estudiado su estructura, el tipo de defectos y las relaciones de fases, no existen referencias sobre su comportamiento electroquímico y su utilización específica como material de electrodo.

En este trabajo se aborda el estudio del óxido de cerio dopado con Nb_2O_5 como medio para aumentar su conductividad formando un semiconductor de valencia controlada (2), y su caracterización electroquímica cuando actúa como ánodo sobre un electrolito de circonia, Y-FSZ, según el esquema de la figura 1, reproduciendo las condiciones de presión y temperatura de las células de combustible.

La adición de Nb_2O_5 equivale a la sustitución de Nb^{5+} en las posiciones del Ce^{4+} , compensándose la carga por electrones formalmente asociados a los iones Ce^{3+} de la red, pero que pueden desplazarse por un mecanismo de saltos de polarones pequeños. El aumento de la conductividad, varios órdenes de magnitud por encima del valor intrínseco de CeO_2 (3), es debido al aumento de portadores pero, al estar determinado por la concentración de Nb, está limitado por la baja solubilidad de Nb_2O_5 en el CeO_2 . Los estudios de solubilidad (4) muestran que el límite superior es tan solo de 0,8 moles % y permanece constante en un amplio margen de temperatura. Por encima de este nivel se forma una segunda fase, NbCeO_3 , no conductora.

Caracterizada la conductividad y el coeficiente de dilatación del material, se procedió al estudio electroquímico de la interfase formada sobre un electrolito sólido, Y-FSZ.

El análisis electroquímico de la interfase electrolito sólido-

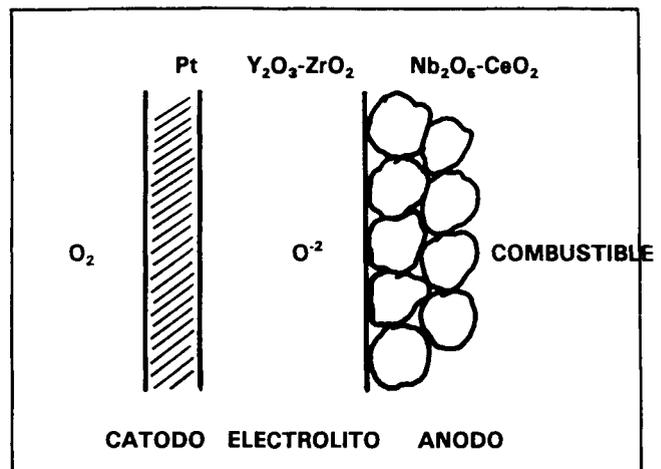


Fig. 1.—Esquema de la célula de combustible elemental elaborada en este trabajo.

2. EXPERIMENTAL

La composición estudiada, 0,6 moles de Nb_2O_5 en CeO_2 , fue preparada por reacción en estado sólido de 100 g de óxido de cerio y 0,9322 g de pentóxido de niobio homogeneizados en un molino de bolas de ágata durante dos horas, utilizando etanol como diselectrodo se ha reconocido como un aspecto fundamental para el entendimiento y el desarrollo de las células de combustible. En el caso de las SOFCs se inicia de manera sistemática con el estudio de la polarización catódica y anódica de las interfases Pt-circonia por Etsell y Flengas (5). Posteriormente, el mayor esfuerzo se ha dedicado al electrodo de aire, cátodo (6, 7, 8) (1). Recientemente se han comenzado a aplicar la voltametría cíclica y el estudio de respuestas transitorias como técnicas de diagnóstico de las interfases entre sólidos, concretamente de los ánodos de circonia-níquel en células de circonia (9).

persante. El polvo fue prensado en discos y calcinado a 1.300°C durante cinco horas y sinterizado a 1.500°C durante dos horas. Tras el tamamiento térmico, el material fue molido en un molino de anillos de carburo de tungsteno y tamizado por una malla de 37 μm. La fase se caracterizó por difracción de rayos X y se determinó la distribución y el tamaño medio de partícula mediante Sedigraph.

El material en polvo, con un tamaño medio de partícula de 5 μm, se prensó en barras de 30×5×5 mm y se sinterizó a 1.500°C, alcanzándose el 86% de la densidad teórica. El coeficiente de dilatación lineal se midió sobre una probeta de esta densidad en un dilatómetro con velocidad de calentamiento constante (5°C/min). Los datos de dilatación se corrigieron con patrones de platino y de alúmina de alta pureza.

Las medidas de conductividad en corriente alterna se realizaron mediante espectroscopía de impedancia compleja utilizando el método de los cuatro puntos para eliminar la contribución de los electrodos. Las medidas se realizaron entre 0,1 y 10⁶ Hz, desde temperatura ambiente hasta 1.000°C en aire.

Utilizando el mismo material en polvo se preparó, adaptando una formulación ya existente (10), una barbotina para el colaje en cinta sobre los sustratos sinterizados de Y-FSZ.

La consolidación del material de electrodo sobre el electrolito se ve seriamente dificultada por la escasa reactividad entre los óxidos y por la interacción entre las dos capas en el proceso de contracción. Este problema pudo solventarse presinterizando el sustrato, adecuando así la contracción de la circonia a la contracción de la película de electrodo. Teniendo en cuenta las curvas dilatómetricas de la sinterización de la Y-FSZ, se presinterizó este material a diferentes temperaturas entre 1.100 y 1.400°C previamente al colaje del electrodo. Entre las temperaturas estudiadas, el mejor comportamiento se observó en los sustratos presinterizados a 1.200°C. En los soportes de circonia tratados a temperaturas superiores, las tensiones generadas en el proceso de sinterización conducían a la formación de grietas en las dos capas, mientras que la elevada porosidad del sustrato tratado a temperaturas inferiores, si bien conducía a una mayor adhesión, llevaba a capas de textura y espesor no homogéneas.

Tras la aplicación de la capa de Nb₂O₅-CeO₂ y el secado en aire a temperatura ambiente, el material fue consolidado por calentamiento a 1°C/min hasta 450°C para eliminar los componentes orgánicos, de acuerdo con los datos de ATD, y sinterizado a 1.550°C durante cuatro horas.

En la figura 2 se recoge el esquema de la célula de tres electrodos utilizada en los estudios electrocinéticos. esta célula permite establecer dos atmósferas separadas por la muestra con diferentes presiones parciales de oxígeno. La muestra se fijó entre los tubos soporte con un adhesivo vitrocerámico y el contraelectrodo y el electrodo de referencia se pintaron con pasta de platino sobre la que se fijaron las conexiones.

La voltimetría cíclica se realizó con un potencióstato asociado a un generador de señales triangulares y los datos se recogieron

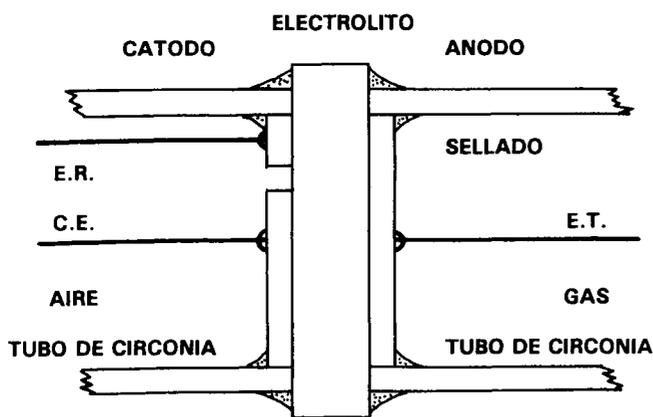


Fig. 2.—Esquema del sistema de tres electrodos empleado en las medidas electrocinéticas

en un registro X-Y. En la cronoamperometría se utilizó esencialmente el mismo dispositivo con un generador de pulsos y un registro Y-t.

3. RESULTADOS Y DISCUSION

3.1. Caracterización de la solución sólida

Las muestras sinterizadas de la composición CeO₂-0,6 mol% Nb₂O₅ presentaban, tras la sinterización, un color verde oscuro característico de la reducción parcial del cerio a Ce³⁺. Los difractogramas de rayos X indicaban la presencia de una única fase con estructura cúbica tipo fluorita.

En la figura 3 se representa la dilatación de una muestra densa frente a la temperatura. La corrección de los datos conducía a los mismos valores tanto si se utilizaba patrón de platino como de alúmina. El comportamiento lineal indica que no existen transformaciones de fase en el material pudiéndose fijar para 1.000°C un coeficiente de dilatación medio $\alpha = 12 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$. Este valor es sólo ligeramente superior al del electrolito de circonia, $\alpha = 11 \cdot 10^{-6} \text{ }^\circ\text{C}^{-1}$, y por lo tanto no conducirá a la formación de tensiones mecánicas en la interfase durante los ciclos térmicos. Consideramos que este valor no es definitivo en el comportamiento termomecánico del sistema y que habría que tener en cuenta otros factores como la plasticidad o la porosidad de las capas.

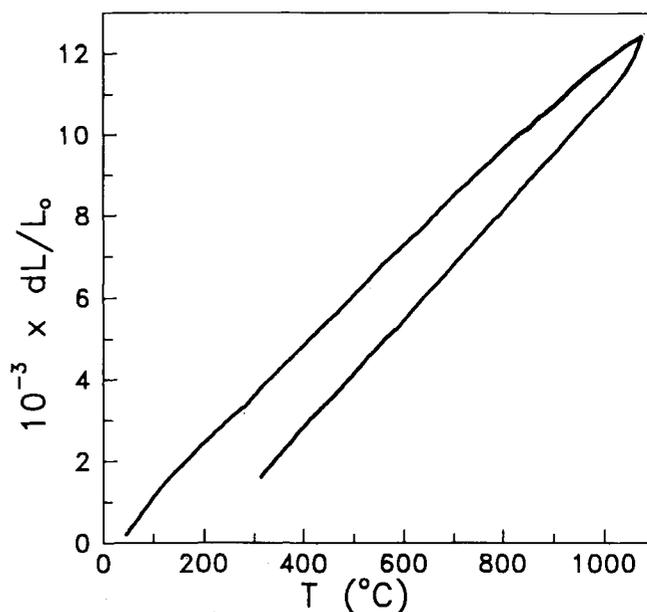


Fig. 3.—Curva de expansión térmica de una muestra CeO₂-0,6 mol% Nb₂O₅. Se representa la expansión lineal respecto a la longitud inicial de la muestra en función de la temperatura.

Las medidas de impedancia en corriente alterna no mostraban componente imaginaria dentro de los intervalos de frecuencia y temperatura estudiados. Esto es característico de un conductor electrónico puro que presenta un comportamiento óhmico y en el que, tal como muestra la figura 4, la componente resistiva no varía con la frecuencia.

En los valores de conductividad se corrigió la porosidad residual en la muestra de acuerdo con la expresión

$$\sigma = \frac{\sigma_m(f)}{1 - \frac{3}{2}f} \quad [1]$$

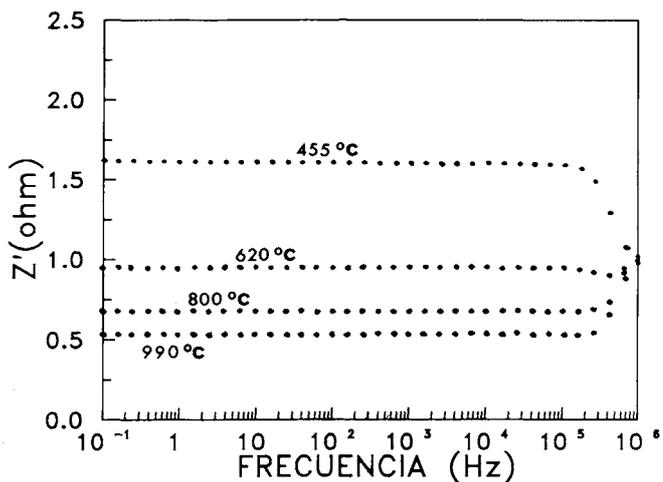


Fig. 4.—Isotermas de la componente resistiva de la impedancia (Z') frente a la frecuencia.

Esta expresión corresponde a un material compuesto con una matriz altamente conductora, σ_h , en la que se encuentra dispersa una fracción f de una fase dieléctrica. La adecuación de este método, considerando la porosidad como una fase secundaria no conductora ha sido comprobada previamente en semiconductores cerámicos de densidad variable.

La figura 5 presenta los valores de conductividad, $\log(\sigma \cdot T)$ vs. $1/T$, entre 200 y 1.000°C. La linealidad de la representación permite confirmar un mecanismo de conducción por saltos de pequeños polarones. La pendiente indica una única energía de activación de 0,25 eV, que coincide con el valor indicado por Naik y Tien (4).

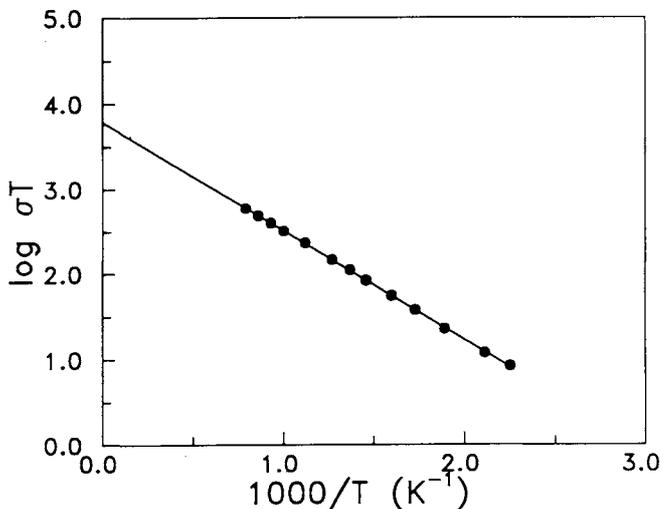


Fig. 5.—Representación de Arrhenius del producto de la conductividad por la temperatura frente al inverso de la temperatura.

3.2. Caracterización de la interfase ceria-circonia

3.2.1. Voltametría cíclica

En la figura 6 se muestra la voltametría cíclica obtenida a 817°C con flujo de aire sobre ambas caras de la muestra. El trazado de la curva de conductividad es similar a las curvas obtenidas para electrodos de platino y no muestra fenómenos de histéresis salvo en la parte anódica de mayor voltaje. Los valores obtenidos en barridos sucesivos fueron muy reproducibles, indicando la estabilidad del electrodo. La zona de polarizabilidad que aparece cerca

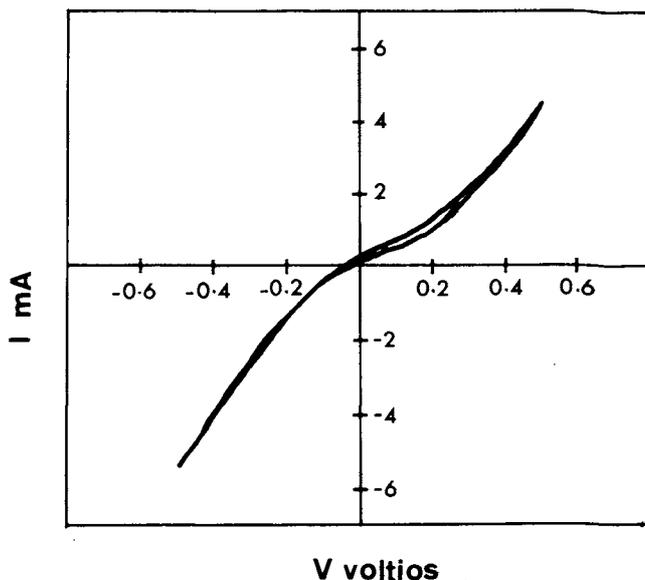


Fig. 6.—Voltametría cíclica con flujo de aire en el cátodo y el ánodo.

del voltaje cero indica que el material no es particularmente activo, como corresponde a un semiconductor de tipo n, en la reacción de reducción del oxígeno.

En la figura 7 se muestra el comportamiento de la célula al sustituir en el ánodo el aire por argón. El valor de potencial correspondiente al circuito abierto, 0,15 V, corresponde, de acuerdo con la ecuación de Nernst:

$$E = \frac{RT}{nF} \log \frac{pO_2(\text{ánodo})}{pO_2(\text{aire})} \quad [2]$$

a una pO_2 de 10^{-6} atmósferas en el ánodo.

Al contrario que en el caso anterior, los datos recogidos presentan una amplia histéresis en la región catódica. El pico de corriente en los voltagramas indica la existencia de un proceso red-ox en la interfase pero, al no aparecer el correspondiente al fenómeno inverso, hay que considerar que este proceso es altamente irreversible. Aplicando potenciales negativos mayores se llega a observar

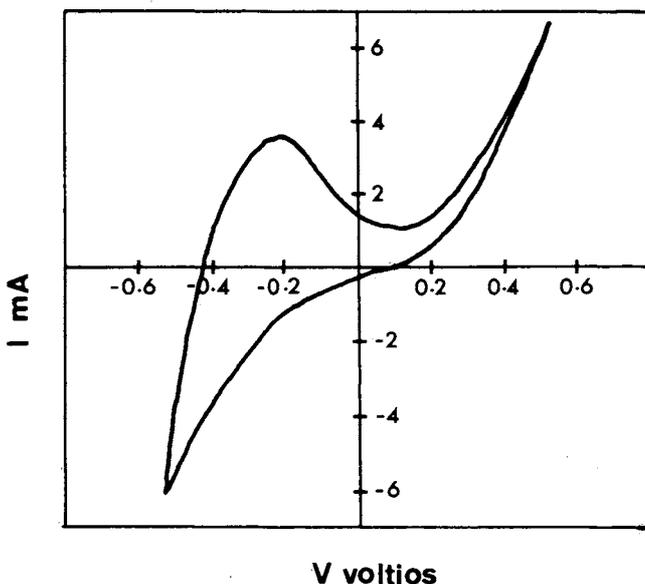


Fig. 7.—Voltametría cíclica con flujo de aire en el cátodo y de argon en el ánodo.

sión en este sistema se aparten del plano semiinfinito de difusión del que parte el modelo de Cottrell.

Procesando los valores de intensidad hasta determinar la función de Ce^{3+} oxidado en función del tiempo, se puede justificar la expresión:

$$\ln(1-C) = k \cdot t^n \quad [5]$$

que corresponde al modelo desarrollado por Avrami para las reacciones en estado sólido, en el que no se precisa la geometría, y en el que el proceso determinante de la velocidad de reacción es la difusión de las especies químicas a través de una interfase.

4. CONCLUSIONES

Debido a la escasa solubilidad del Nb_2O_5 en el CeO_2 , el mecanismo de valencia controlada no permite alcanzar los valores de conductividad necesarios para considerar la utilización de este material como ánodo en células de combustible cerámicas. Sin embargo, el análisis electroquímico de este material, durante más de un mes de funcionamiento, permite asegurar la correcta estabilidad y respuesta del mismo, por lo que podría sustituir al material de zirconia en los cermetes que actualmente se investigan.

La voltametría cíclica y la cronoamperometría son herramientas útiles y comunes en el estudio de la reactividad química, pero los modelos electrocinéticos han sido elaborados casi exclusivamente en interfases sólido-líquido o sólido-gas y la aplicación a sistemas sólido-sólido necesita todavía un considerable esfuerzo. El análisis de interfases sólido-sólido permitirá profundizar en el conocimiento de las pérdidas por polarización y la cinética de las reacciones que tienen lugar en los electrodos que son los factores que en último lugar determinan el funcionamiento y el rendimiento real de las células de combustible cerámicas.

AGRADECIMIENTOS

Este trabajo ha sido financiado por la Acción Integrada Hispano-Británica número 190 (abril 1990-marzo 1991).

BIBLIOGRAFIA

1. KENJO, T., OSAWA, S. y FUJIKAWA, K.: High temperature air cathodes containing ion conductive oxides. *J. Electrochem. Soc.*, 138 (1991), 349-355.
2. TULLER, H. L.: High conductive ceramics. Ceramic materials for electronics, pp. 325-473. Edit. R. C. Buchanan. Marcel Dekker Inc., New York, 1986.
3. TULLER, H. L. y NOWICK, A. S.: Defect structure and electrical properties of nonstoichiometric CeO_2 single crystals. *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979), 209-215.
4. NAIK, I. K. y TIEN, T. Y.: Electrical conduction in Nb_2O_5 -doped cerium dioxide. *J. Electrochem. Soc.*, 126 (1979), 562-566.
5. ETSSELL, T. H. y FLENGAS, S. N.: Overpotential behavior of zirconia solid electrolyte fuel cells. *J. Electrochem. Soc.*, 118 (1971), 1890-1900.
6. ISAACS, H. S. y OLMER, L. J.: Comparison of materials as oxygen catalytic electrodes on zirconia electrolyte. *J. Electrochem. Soc.*, 129 (1982), 436-443.
7. VAN DIJK, M. P., DE VRIES, K. J. y BURGGRAAF, A. J.: Study of the oxygen electrode reaction using mixed conducting oxide surface layers. *Solid State Ionics*, 21 (1986), 73-81 y 83-94.
8. TAKEDA, Y., KANNO, R., NODA, M., TOMIDA, Y. y YAMAMOTO, O.: Cathodic polarization phenomena of perovskite oxide electrodes with stabilized zirconia. *J. Electrochem. Soc.*, 134 (1987), 2656-2661.
9. MIDDLETON, P. H., SEIERSTEN, M. E. y STEELE, B. C. H.: Morphology and electrochemistry of porous nickel-zirconia cermetes. *Solid Oxide Fuel Cells*, pp. 90-98. Edit. S. C. Singhal. The Electrochemistry Society, Pennington, NJ, 1989.
10. SEIERSTEN, M. E. y MIDDLETON, P. H.: Redox behaviour of plasma sprayed nickel oxides. Proceedings of the second Int. Symp. on SOFC, pp. 569-576. Ed. F. Gross, P. Zegers, S. C. Singhal, O. Yamamoto. Commission of the European Communities. Luxemburgo, 1991.
11. MCLACHLAN, D. S., BLASZKIEWICZ, N. y NEWNHAM, R. E.: Electrical resistivity of composites. *J. Am. Ceram. Soc.*, 73 (1990), 2187-2203.
12. RICKERT, H.: Solid state electrochemistry. Treatise on Solid State Chemistry, vol. 4, pp. 281-331. Ed. N. B. Hannay, Plenum Press, N.Y., 1976.

BOL.SOC.ESP.CERAM.VIDR. 30 (1991) 6, 493-496

Conductividad iónica de materiales cerámicos a base de zirconia: Ajuste local de la ley de Arrhenius

I. CACHADIÑA, J. D. SOLIER, F. L. CUMBRERA

Departamento de Física. Universidad de Extremadura. 06071 Badajoz

RESUMEN.—Conductividad iónica de materiales cerámicos a base de zirconia: Ajuste local de la ley de Arrhenius.

En el presente trabajo se estudia la conductividad iónica de materiales cerámicos utilizando un método de ajuste local de la ley de Arrhenius (AL). Este método permite estudiar la energía de activación junto con la variación de entropía y de energía libre del proceso de conducción en sistemas, como los cerámicos, donde la conductividad varía suave y monótonamente en el rango de temperatura considerado.

ABSTRACT.—Ionic conductivity of zirconia based ceramic materials: Local fit to the Arrhenius law.

The aim of the present work is to describe the ionic conductivity of ceramic materials by means of a local fit to the Arrhenius law. This method can yield very useful information about the activation energy and thermodynamic potentials as the entropy and the free energy, in systems (as ceramics) where the conductivity changes slowly and monotonously with temperature.