

EVALUACIÓN DE LA RE-DEPOSICIÓN DE MATERIAL DURANTE LA PREPARACIÓN DE MUESTRAS DELGADAS POR FIB

Laura Baqué (1), Horacio Troiani (1), Anja Schreiber (2), Adriana Serquis (1), Analía Soldati (1).

(1) CONICET – Centro Atómico Bariloche, CNEA, S. C. de Bariloche, Argentina.

(2) Helmholtz-Zentrum Potsdam, Deutsches GeoForschungsZentrum GFZ, Potsdam, Germany
Email: baquel@cab.cnea.gov.ar

Las celdas de combustible de óxidos sólido (*Solid Oxide Fuel Cells* - SOFC) son dispositivos que permiten transformar energía química en energía eléctrica y calor [1]. Una de sus ventajas es que sus componentes principales son cerámicos y, a diferencia de las baterías, pueden generar energía mientras se les suministre combustible (hidrógeno o metano) y oxígeno a sus electrodos. El principio de operación de estas celdas (ver Figura 1) involucra la reducción de O_2 en el cátodo, la difusión de iones de O^{2-} a través del electrolito, y la oxidación del combustible en el ánodo. El electrolito debe ser denso para evitar el flujo de gases sin reaccionar de un lado al otro de la celda, mientras que los electrodos (cátodo y ánodo) deben ser porosos para permitir el ingreso de los gases hasta los sitios de reacción. Debido a su particular microestructura, la preparación de muestras de TEM de los electrodos porosos y de las interfaces electrodo/electrolito es muy difícil de llevar a cabo con las técnicas tradicionales (por ejemplo, *Ar-milling* o pulido electroquímico). En ese sentido, la técnica de *Focus Ion Beam* (FIB)/*lift-out* ha probado ser efectiva para la preparación de muestras de SOFC para TEM ya que permite preparar muestras de TEM de los distintos elementos que componen estas celdas y sus interfaces con la ventaja de poder seleccionar con gran precisión el área de la que se extrae la muestra [2]. Sin embargo, una de las desventajas de esta técnica es que durante la preparación de las muestras se puede producir daño por radiación y/o re-deposición del material que está siendo cortado. Estos efectos espurios podrían llevar a una errónea interpretación de los resultados de la caracterización de las muestras por TEM y, por lo tanto, es necesario caracterizar estos efectos para su detección.

El objetivo de este trabajo es la evaluación de la re-deposición de material ocurrido durante la preparación de muestras de TEM por la técnica de FIB/*lift-out* [3]. Se prepararon polvos de $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-d}$ (LSCFO) por el método de reacción de estado sólido y se depositaron como cátodo sobre un electrolito denso de $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-d}$ (CGO) por la técnica de *spin-coating*. La microestructura de los cátodos obtenidos se caracterizó en un microscopio electrónico de barrido SEM Philips 515 con filamento de W. Además, se prepararon muestras de TEM de sitios específicos del cátodo usando un haz de iones de Ga en un equipo FEI-FIB200 con un voltaje de aceleración de 30 kV. De esta manera, se obtuvieron muestras de $\sim 15 \mu m \times \sim 5 \mu m \times \sim 200 nm$, las cuales fueron extraídas con un micromanipulador por el método de *lift-out* y depositadas en una grilla de TEM. Las muestras obtenidas fueron caracterizadas con un microscopio electrónico de transmisión TEM Philips CM 200 UT equipado con un filamento de LaB_6 y operado a 200 keV. La composición en distintos puntos de la muestras fue determinada con un sistema de EDS (EDAX) acoplado al TEM.

La figura 2(a) muestra una imagen de SEM de la sección transversal de la interfase cátodo/electrolito donde se muestra el sentido del corte realizado por FIB. La Figura 2(b) muestra una imagen de TEM de la muestra delgada obtenida compuesta por el electrolito denso de CGO sobre el cual está depositado el cátodo poroso de LSCFO. La capa de Pt que se observa sobre el cátodo es una película protectora que se aplica antes del proceso de corte por FIB. Una imagen de mayor magnificación (ver Figura 2(c)) muestra que el poro está rodeado de un borde de material re-depositado. El análisis de EDS indica que este borde es rico en Ce y Ga (ver Figura 2(d)), mientras que el *bulk* del cátodo contiene mayormente La, Sr, Fe, y Co. La señal de Cu detectada en ambos espectros proviene de la grilla que soporta las muestras.

El análisis realizado indica que bajo las condiciones utilizadas en el presente trabajo, se favorece la re-deposición de material de electrolito sobre el cátodo durante el corte de muestras delgadas por la técnica de FIB. Este fenómeno es contrario de lo esperado, de acuerdo al sentido de corte (desde el cátodo hacia el electrolito). Además, el mencionado re-depósito de material ocurre de manera preferencial en los poros del cátodo. Estos resultados aportan información relevante para la selección de los parámetros de corte por FIB a fin de evitar el re-depósito de material.

REFERENCIAS

- [1] Brett J. L., Atkinson A., Brandon N. P., Skinner S. J., (2008) "Intermediate temperature solid oxide fuel cells" *Chem. Soc. Rev.* 37:1568-1578.
- [2] Soldati A. L., Baqué L., Troiani H., Cotaro C., Schreiber A., Caneiro A., Serquis A., (2011) "High resolution FIB-TEM and FIB-SEM characterization of electrode/electrolyte interfaces in solid oxide fuel cells materials" *Int. J. Hydrogen Energy* 36:9180-9188.
- [3] Wirth R., (2009) "Focused ion beam (FIB) combined with SEM and TEM: Advanced analytical tools for studies of chemical composition, microstructure and crystal structure in geomaterials on a nanometer scale" *Chemical Geology* 261:217-229.

AGRADECIMIENTOS

El presente trabajo fue financiado por el CONICET, la ANPCYT, la Universidad Nacional de Cuyo, y la Comisión Nacional de Energía Atómica.

FIGURAS

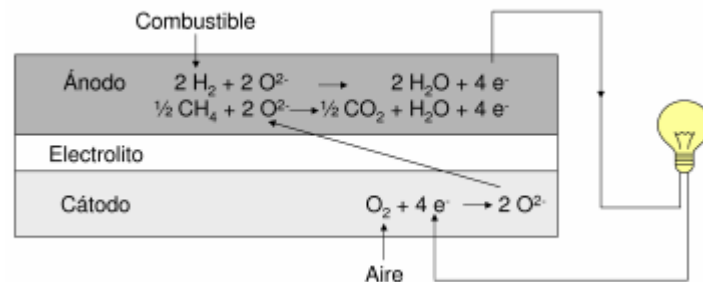


Figura 1: Principio de operación de una celda de combustible de óxido sólido

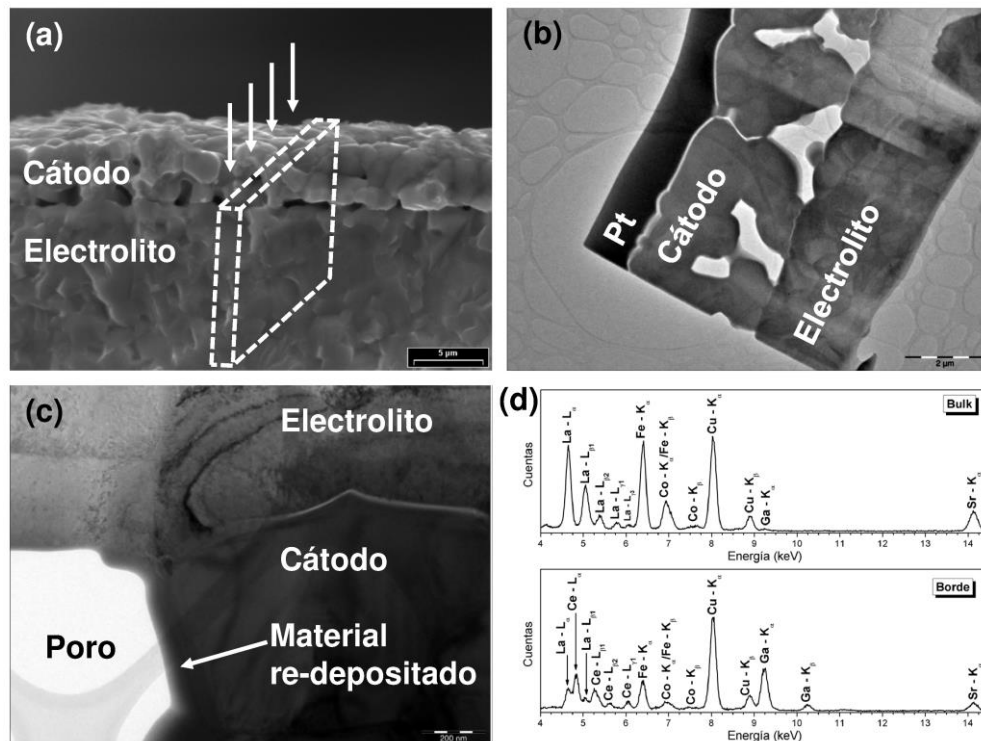


Figura 2: (a) Imagen de SEM de la sección transversal de la interfase cátodo/electrolito. Las flechas indican el sentido del corte realizado por FIB. (b,c) Imágenes de TEM de la muestra delgada obtenida por FIB/lift-out. (d) Espectros de EDS obtenidos en distintas zonas mostradas en la figura (c).