

### UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

TESIS DE DOCTOR EN FÍSICA

Propiedades de las perovskitas  $ABO_3$  (A= La,Ba y B= Co,Fe) como material de cátodo en celdas de combustible IT-SOFC

Cristian F. Martinez-Setevich

BAHIA BLANCA

ARGENTINA

2014

### UNIVERSIDAD NACIONAL DEL SUR

Secretaría General de Posgrado y Educación Continua

La presente tesis ha sido aprobada el ..../...., mereciendo la

calificación de .....)

### PREFACIO

Esta Tesis se presenta como parte de los requisitos para optar al grado Académico de Doctor en física, de la Universidad Nacional del Sur y no ha sido presentada previamente para la obtención de otro título en esta Universidad u otra. La misma contiene los resultados obtenidos en investigaciones llevadas a cabo en el ámbito del Departamento de física durante el período comprendido entre el 22 de diciembre de 2009 y el 19 de marzo de 2014, bajo la dirección del Doctor Fernando Prado y la codirección del Doctor Alberto Caneiro (Centro Atómico Bariloche, comisión Nacional de energía Atómica, S. C. de Bariloche)

24 de Febrero de 2014

[Firma del Alumno]

Departamento de Física

Universidad Nacional del Sur

A mi Familia.

### Resumen

En esta tesis se estudiaron las propiedades electroquímicas y la estabilidad de fases de los compuestos  $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  con  $0.0 \le x \le 1.0$  para su utilización como material de cátodo. Se determinó el diagrama de fases y la estabilidad de la estructura cristalina perovskita cúbica en aire. Medidas de conductividad eléctrica, dilatometría, termogravimetría y espectroscopía de impedancia compleja se utilizaron para evaluar y relacionar las distintas propiedades con el rendimiento catódico. La muestra con x = 0.7 presentó el mejor desempeño como electrodo con un valor de resistencia de polarización de  $R_p = 0.065 \ \Omega \text{cm}^2$  a 600 °C, en aire, cuando se utiliza una configuración de electrodo con gradiente de composición.

La estructura perovskita cúbica de las muestras del sistema  $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  con alto contenido de Ba resultaron tener una transformación de fase hacia una estructura hexagonal a temperatura intermedia. Con el objetivo de estabilizar la estructura cristalina cúbica se realizó el reemplazo de Co por Fe en el sitio B de la perovskita. De esta manera se estudio el diagrama de fase del sistema  $La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  con  $0.7 \le x \le 0.9$  y  $0.1 \le y \le 0.6$ . Se observó que el contenido necesario para estabilizar la fase con estructura perovskita cúbica aumenta desde y = 0.3 hasta y = 0.6 cuando el contenido de Ba aumenta desde x = 0.7 hasta x = 0.9. Sobre las muestras estabilizadas se evaluaron los coeficientes de expansión, el contenido de oxígeno y la respuesta electroquímica en función de la temperatura y la presión parcial de oxígeno.

Finalmente se estudió la influencia en la  $R_p$  de la microestructura, configuración y composición del electrodo mediante el uso de las cobaltitas del sistema  $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  con x = 0.5, 0.7 y 1.0,  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  y  $BaCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$  y el uso de electrodos con gradientes de composición y material compuesto, con  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  como material de electrolito. El valor de  $R_p$  mostró mayor dependencia con la configuración del electrodo que de la composición y microestructura del material utilizado. Los menores valores de  $R_p$  se obtuvieron para las cobaltitas de  $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$  y  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  con la configuración de electrodo con gradiente de composición, con  $R_p = 0.036$  y 0.039  $\Omega$  cm<sup>2</sup> a 600 °C, en aire, respectivamente.

### Abstract

In this thesis, the electrochemical properties and phase stability of  $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  system with  $0.0 \le x \le 1.0$  as cathode material for IT-SOFC were studied. The phase diagram and the stability of the cubic perovskite crystal structure were determined in air. Measurements of electrical conductivity, dilatometry, thermogravimetry and complex impedance spectroscopy were used to evaluate the different properties and relate with the cathode performance. The samples with x = 0.7 have shown the best performance as electrode with a polarization resistance value of  $R_p = 0.065 \ \Omega \text{cm}^2$  at 600 °C, in air, when a graded cathode configuration was used.

The cubic perovskite phases in the La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>CoO<sub>3- $\delta$ </sub> system with high Ba content (x > 0.5) were found to have a phase transformation to a hexagonal structure at intermediate temperature. In order to stabilize the cubic crystal structure, the substitution of Co for Fe was performed in the B site of the perovskite. Thus the phase diagram of La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> system with  $0.7 \le x \le 0.9$  and  $0.1 \le y \le 0.6$  was studied. It was observed that the content needed to stabilize the perovskite phase with cubic structure increases from y = 0.3 to y = 0.6 when the Ba content increases from x = 0.7 to x = 0.9. The expansion coefficients, the oxygen content and the electrochemical response as a function of temperature and oxygen partial pressure were evaluated for the stable cubic perovskites.

Finally, the effect of the microstructure, composition and electrode configuration on the polarization resistance of the compounds  $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  with x = 0.5, 0.7 and 1.0, and  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  and  $BaCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$  was studied using a graded electrode configuration with  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  as electrolyte. The results indicate that the electrode configuration is more important than the composition and the microstructure of the material in order to reduce the polarization resistance. The lower values of Rp were obtained for the cobaltites  $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$  and  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  using the graded cathode electrode configuration. The values were  $R_p = 0.036$  and  $0.039 \ \Omega cm^2$  at 600 °C in air, respectively.

# Índice General

Índice General	1
Introducción	5
1.1 Celdas de combustible de óxido sólido	5
1.2 Materiales de cátodo con conductividad mixta	11
1.2.1Estructura Peroskita	11
1.2.2 Fases hexagonales relacionadas con la perovskita	13
1.2.3 Cobaltitas	18
1.3 Configuración y microestructura de los electrodos	20
1.4 Motivación y Estudios realizados en esta tesis	22
Métodos Experimentales	25
2.1 Preparación de muestras policristalinas	25
2.1.1 Síntesis de polvos por reacción de estado sólido (SSR)	25
2.1.2 Síntesis de muestras por el método de acetatos	26
2.1.3 Síntesis por combustión	27
2.1.4 Síntesis de discos densos de GDC	28
2.1.5 Deposición de electrodos	28
2.2 Técnicas de caracterización	30
2.2.1 Difracción de rayos-X (XRD)	30
2.2.2 Microscopia electronica de barrido (SEM)	31
2.2.3 Termogravimetría	31
2.2.4 Titulación Iodométrica	32
2.2.5 Conductividad eléctrica	32
2.2.6 Dilatometría	33
2.2.7 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	34
Compuestos La <sub>1-x</sub> Ba <sub>x</sub> CoO <sub>3-8</sub>	37
3.1 Introducción	37
3.2 Diagrama de fases	38
3.2.1 LBC6 y LBC7	39
3.2.2 LBC8, LBC9 y LBC10	43
3.2.3 LBC5	44
3.2.4 BSCF y BCFN	46
3.3 Contenido de oxígeno	47
3.4 Dilatometría	49
3.5 Conductividad eléctrica	54
3.6 Compatibilidad química de LBCX con GDC y Pt	58
3.7 Respuesta Electroquímica	61
3.7.1 Configuración de la celda simétrica	61
3.7.2 Configuración óptima de la celda electroquímica	62
3.7.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)	65
3.7.4 Respuesta electroquímica de los materiales LBCX	67
3.8 Conclusiones	74

Estabilización de la fase perovskita cúbica en los compuestos Ln <sub>1-x</sub> Ba <sub>x</sub> Co <sub>1-y</sub> l	Fe <sub>y</sub> O <sub>3-δ</sub>
(Ln = La, Nd)	
4.1 Introducción	77
4.2 Estabilización de la perovskita cúbica	
4.2.1 Sustitución de La por Nd	
4.2.2 Sustitución de Co por Fe	
4.3 Sistema La <sub>1-x</sub> Ba <sub>x</sub> Co <sub>1-y</sub> $Fe_yO_{3-d}$	
4.3.1 Contenido de oxígeno y estructura cristalina	
4.3.2 Expansión térmica y química	
4 3 3 Respuesta electroquímica	90
4 4 Conclusiones	100
Relación de fases y propiedades electroquímicas de BSCF, BCFN y LBCX	
preparadas por el método de acetatos	103
5 1 Introducción	103
5.2 Identificación de Fases de L BCX_BSCE y BCEN	104
5.2 1 Eases de temperatura intermedia de los compuestos Las Ba CoOs e co	0.5 < v
$\leq 1.0$ preparadas por al mátodo de acetatos	$10.3 \leq \chi$ 104
5 2 2 PCEN	110
5.2.2 DCFN	
5.2.Descrividad de las musetres monentedes per esetetes con CDC	
5.5 Reactividad de las indestras preparadas por acetatos con ODC	
5.5.1 Reactividad de GDC con $La_{1-x}Ba_xCOO_{3-\delta}$ con x = 0.5, 0.7 y 1.0	
5.3.2 Reactividad de GDU con BSUF	
5.3.3 Reactividad de GDC con $BaCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-8}$	
5.4 Respuesta electroquímica de las cobaltitas LBCX, BSCF y BCFN como m	aterial
de cátodo en IT-SOFC	119
5.4.1 Configuración de las celdas simétricas	
5.4.2 Temperatura óptima de armado de las celdas	121
5.4.3 Micrografías SEM de las celdas utilizadas	129
5.4.4 Medidas Electroquímicas	135
5.4.4.1 Dependencia con la Temperatura	135
5.4.4.2 Dependencia con la presión parcial de oxígeno	149
5.4.4.3 Dependencia con la $pO_2$ a distintas temperaturas	159
5.5 Comparación entre LBCX, BSCF y BCFN	161
5.5.1 BSCF	163
5.5.2 LBC5	164
5.5.3 BCFN	165
5.5.4 LBC7 y LBC10	166
5.6 Conclusiones	167
Conclusiones Generales	171
$6.1 \text{ La}_{1-x} \text{Ba}_x \text{CoO}_{3-\delta}$	171
$6.2 \operatorname{La}_{1,x}\operatorname{Ba}_{x}\operatorname{Co}_{1,y}\operatorname{Fe}_{y}\operatorname{O}_{3,\delta}$	172
6.3 Muestras preparadas por el método de acetatos a temperatura intermedia	
6.4 Consideraciones finales v perspectivas a futuro	
Apéndice A	
Parámetros de las estructuras cristalinas perovskita. 2H v 12H	
A.1 Estructura cristalina cúbica	

A.2 Estructura cristalina hexagonal 2H	179
A.3 Estructura cristalina hexagonal 12H	179
Apéndice B	181
B.1 Fundamentos de la técnica de espectroscopía de impedancia compleja	181
Apéndice C	187
C.1 Publicaciones	187
Bibliografía	193
5	

### Capítulo 1

### Introducción

### 1.1 Celdas de combustible de óxido sólido

En la actualidad, la mayor parte de la energía que se consume proviene de combustibles fósiles y es de público conocimiento que se trata de reservas limitadas que tardaron millones de años en formarse y tienden a agotarse. De esta manera, la matriz energética actual dejará de ser viable en el futuro, debido a la escasez de estos recursos, que además son causantes de los gases de efecto invernadero y por lo tanto contribuyen al calentamiento global.

Ante esta realidad, se plantea la necesidad de introducir nuevas tecnologías basadas en energías renovables, que reemplacen a las fuentes fósiles. El hidrógeno es una fuente de energía secundaria, es decir no se encuentra libre en la naturaleza, es por eso que todo el desarrollo tecnológico está orientado a la producción, al almacenamiento y al uso eficiente de esta fuente de energía. En este último caso, hay dos opciones para conseguirlo, una es mediante la combustión térmica, aunque de esta manera se desperdicia un gran porcentaje de energía; y la otra es mediante una forma electroquímica, utilizando celdas de combustible, en donde se aprovecha entre un 70 y un 80 % de la energía química del hidrógeno.

Las celdas de combustible son el camino para la generación de energía eléctrica a partir de distintos combustibles ya que tienen alta eficiencia y bajo impacto ambiental. Básicamente, el funcionamiento de las celdas de combustible es similar al de una batería, es decir que transforman energía química directamente en energía eléctrica, con la diferencia de que una celda es capaz de generar una diferencia de potencial entre electrodos (V) mientras el combustible sea suministrado al dispositivo. Las celdas de combustibles pueden superar el 50% de eficiencia [1-3], valor que puede incrementarse aún más si el calor liberado por la celda es aprovechado. Las altas eficiencias que se

pueden alcanzar conducen a que las celdas de combustible produzcan menor cantidad de emisiones de dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) para la misma energía generada que cualquier tecnología actual que utilice combustibles para producir electricidad. De las distintas clases de celdas de combustible, las de óxido sólido (SOFC) son mas ventajosas porque tienen alta eficiencia de conversión de energía y gran flexibilidad de combustible, debido a su alta temperatura de operación (comúnmente entre 500- 1000 °C) [1].

La Figura 1.1 ilustra esquemáticamente una celda SOFC. La celda SOFC básica consiste de tres componentes principales: un cátodo en contacto con el oxidante, un ánodo en contacto con el combustible y un electrolito entre el cátodo y el ánodo. Una característica distintiva de las celdas SOFC es que el electrolito es conductor iónico de iones oxígeno o protones. El cátodo actúa como catalizador para la reducción del oxígeno a iones oxígeno.



Figura 1.1: Esquema de una celda SOFC con electrolito conductor de iones oxígeno e hidrógeno como combustible.

Cuando un óxido conductor de iones oxígeno es adoptado como electrolito, estos iones difunden a través del electrolito sólido hasta el ánodo, donde oxidan electroquímicamente el combustible. Desde el ánodo los electrones liberados vuelvan al cátodo a través de un

circuito externo produciendo trabajo. La eficiencia de la conversión a energía eléctrica depende de las perdidas internas de la celda de combustible, incluyendo las perdidas óhmicas del electrolito y las resistencias de polarización del ánodo, el cátodo, colectores de corriente, etc.

La mayoría de los desarrollos de celdas SOFC se enfocaron en diseños convencionales como celdas electrolito soportadas (ESC), celdas cátodo soportadas (CSC), celdas ánodo soportadas (ASC) y celdas metal soportadas (MSC) . Los diseños nombrados se presentan esquemáticamente en la Figura 1.2. El diseño ESC utiliza un electrolito denso que provee un soporte mecánico para las capas delgadas del ánodo y el cátodo. La conversión de energía resulta eficiente cuando es posible minimizar las perdidas de la resistencia óhmica del electrolito. Esto puede lograrse mediante el uso de una temperatura de operación relativamente elevada (1000 °C), puesto que la conductividad de iones de los electrolitos muestra una dependencia de tipo Arrhenius con la temperatura. Así en el diseño ESC, 100  $\mu$ m – 1 mm de espesor del electrolito son suficientes para proveer el soporte mecánico para la celda que opera en un rango de 850-1000 °C. La elevada temperatura de operación requiere de una aislación térmica y de costosos materiales para ser usados en alta temperatura.



Figura 1.2: Diseños de celdas SOFC según el soporte utilizado.

Alternativamente, la resistencia óhmica del electrolito puede disminuirse simplemente reduciendo su espesor. Los diseños CSC y ASC con un electrolito delgado permiten en parte reducir la temperatura de operación. Los espesores típicos del electrolito de un diseño ASC son  $< 50 \ \mu m$  permitiendo operar a T  $< 800 \$ °C. Los diseños CSC tienen

espesores de electrolito similares a las celdas ASC. En los diseños ESC, CSC y ASC el soporte es un cerámico o un cermet y contiene materiales costosos. Por su parte las celdas MSC utilizan los materiales cerámicos en capas de espesores necesarios para que sean funcionales electroquimicamente, mientras el soporte mecánico es construido de un metal poroso que puede ser de bajo costo [2].

Las celdas SOFC típicamente utilizan como electrolito el óxido conductor iónico de circonia estabilizada con itria (YSZ) y operan a una temperatura próxima a 1000 °C. Esa temperatura de operación elevada resulta beneficiosa para mejorar la cinética de la reacción de los electrodos y disminuir la resistencia óhmica del electrolito. De todas maneras, la elevada temperatura también introduce varios problemas como la posible reacción interfacial entre los electrodos y el electrolito para formar fases aislantes, la densificación de los electrodos, la formación de fisuras debido a diferencias en los coeficientes de expansión térmica de los distintos componentes de la celda y el requerimiento de materiales de interconexión de elevado costo.

En contraste, la disminución de la temperatura de operación de las SOFC en el rango de temperatura intermedia ( $500 \le T \le 700$  °C) tiene las siguientes ventajas: a) la utilización de metales de bajo costo para los materiales de construcción y de interconexión que constituyen la pila o los sistemas auxiliares (BoP), b) ofrece la posibilidad de procedimientos de encendido y apagado mas rápidos y c) reduce la reacción de estado sólido entre los distintos componentes [1-3].

Una celda de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC) es una celda SOFC que opera en una temperatura 500  $\leq$  T  $\leq$  700 °C. La disminución de la temperatura implica un incremento significante en la resistencia electroquímica de los componentes principales de la celda, como son el electrolito y los electrodos. El incremento en las perdidas óhmicas en el electrolito pueden reducirse utilizando capas delgadas o utilizando nuevos materiales como c-Bi<sub>4</sub>V<sub>2</sub>O<sub>11</sub> (BIMEVOX), La<sub>2</sub>Mo<sub>2</sub>O<sub>9</sub> (LAMOX), apatitas del tipo Ln<sub>10-x</sub>Si<sub>6</sub>O<sub>26</sub>, pirocloro como (Gd,Ca)<sub>2</sub>Ti<sub>2</sub>O<sub>7-δ</sub>, fluoritas dopadas de CeO<sub>2</sub> y fases perovskitas basadas en LaGaO<sub>3</sub> y Ba<sub>2</sub>In<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. De los distintos materiales de electrolito, los basados en CeO<sub>2</sub> como ceria dopada con gadolinio (GDC) o galatos de lantano como La<sub>0.8</sub>Sr<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>Mg<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSGM) presentan conductividad iónica

superior a YSZ, por lo que estos materiales resultan los más atrayentes para su uso en celdas IT-SOFC [1, 3].

Otra contribución importante a la resistencia de la celda, debida a la disminución en la temperatura de operación, es la resistencia de polarización del electrodo, especialmente en el cátodo [1, 3-4]. El cátodo convencional utilizado en SOFC es la manganita  $La_{0.8}Sr_{0.15}MnO_{3-\delta}$  (LSM). LSM es un conductor electrónico puro y la reacción de reducción del oxígeno ocurre en lo que se conoce como la interfase de triple frontera (TPB, ver Figura 1.3). Además su resistencia de polarización catódica aumenta desde 1 hasta 2000  $\Omega$  cm<sup>2</sup> cuando la temperatura disminuye de 1000 a 500 °C [5].



Figura 1.3: Esquema de zonas de reacción de reducción de oxígeno para conductores electrónicos puros y conductores mixtos de iones oxígeno y electrones.

Actualmente gran cantidad de trabajos se centran en el desarrollo de nuevos materiales y arquitecturas de cátodos que mejoren el rendimiento a temperatura intermedia. Los materiales más prometedores son los óxidos que presentan conductividad mixta de iones oxígeno y de electrones. La conductividad mixta extiende la región TPB para la reacción de reducción del oxígeno (ORR) a toda la superficie del óxido (ver Figura 1.3).

La reacción de reducción del oxígeno en un conductor mixto se esquematiza en la Figura 1.4 e involucra los siguientes pasos:

a) Difusión de oxígeno molecular en la fase gaseosa libre o dentro de los poros del electrodo.

 b) Adsorción-desorción de oxígeno molecular, este proceso puede involucrar dos etapas sucesivas, adsorción no disociativa seguida de disociación o una única adsorción disociativa.

c) Transporte de especies electroactivas hacia la interfase electrodo-electrolito. Sólo en el caso que el material sea un conductor mixto (MIEC), el transporte involucra las siguientes etapas: incorporación del oxígeno al conductor mixto con transferencia de



Figura 1.4: Etapas del proceso de ORR en un conductor mixto de iones oxígeno y electrones.

carga, difusión del oxígeno en el interior y/o superficie del MIEC hacia la superficie electrodo-electrolito.

d) Incorporación de las especies electroactivas al electrolito. Si esta etapa ocurre en la zona TPB de un conductor electrónico puro involucra un proceso de transferencia de carga, mientras que, para MIEC, la transferencia de carga ya ocurrió en la interfase electrodo/gas y por lo tanto solo tiene lugar una transferencia iónica en la frontera de doble fase electrodo-electrolito.

Dada la variedad y complejidad de los procesos involucrados, es difícil saber que etapas suceden en la ORR y si ocurren en forma sucesiva o simultánea. Sin embargo, en los sistemas reales algunas etapas son más lentas que otras, siendo estas etapas limitantes las que definen la velocidad de la reacción. Cuales son las etapas que dominan la reacción depende de variables como la temperatura, la presión parcial de oxígeno, la microestructura, composición y la configuración del electrodo catódico. Por lo tanto, la identificación de las etapas limitantes de la ORR es un paso fundamental en el desarrollo de estrategias que permitan reducir el sobrepotencial catódico en las IT-SOFC [5-6].

### 1.2 Materiales de cátodo con conductividad mixta

### 1.2.1Estructura Peroskita

La rápida reacción de intercambio de oxígeno entre la atmósfera y la red cristalina, como también la alta conductividad iónica son propiedades de interés para un óxido que se utiliza como material de cátodo. Estas propiedades pueden encontrarse en distintos óxidos, incluyendo superconductores, oxidos del tipo  $K_2NiF_4$ , óxidos perovskita u óxidos del tipo doble perovskita [1, 3, 7-9]. Los óxidos con estructura perovskita tienen la formula general ABO<sub>3</sub>. La estructura cristalina de una perovskita idealmente tiene simetría cúbica del grupo espacial *Pm-3m*. En esta estructura, el catión B está en coordinación VI y el catión A en coordinación XII. Los aniones representan los vértices de los octaedros que forman el esqueleto de la estructura, el cual en su posición central es

ocupado por un catión B (Figura 1.5). Alternativamente, esta estructura puede describirse como el catión B ubicado en el centro de un octaedro y el catión A en el centro del cubo.



Figura 1.5: Estructura perovskita cúbica.

En la estructura ideal, donde los átomos están conectados unos con otros, la distancia B-O es igual a a/2 (donde a es el parámetro de red de la celda unidad cúbica), mientras que la distancia A-O es igual a  $a/2^{\frac{1}{2}}$  y se mantiene la siguiente relación entre los radios iónicos:  $r_A + r_O = 2^{\frac{1}{2}}$  ( $r_B + r_O$ ). De todas maneras esta ecuación no se cumple estrictamente en los compuestos con estructura perovskita. Goldschmidt [10] introdujo el factor de tolerancia (t) para evaluar la desviación de la situación ideal, el cual se define por la siguiente ecuación:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)},$$

• El tipo estructural perovskita puede encontrarse para valores de factor de tolerancia *t* en el intervalo, 0,75 < t < 1,0. Para los óxidos esta condición implica que  $r_A > 0,90$  Å y  $r_B > 0,51$  Å.

• Para la estructura de la perovskita ideal, t = 1, la simetría es cúbica. Con  $t \neq 1$  aparecen diversas distorsiones.

• Para valores de t < 0,75 (especialmente cuando  $r_A < 0,9$  Å) se forman otras estructuras, como por ejemplo la estructura del corindón Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (*R*3*c*) o la estructura de la ilmenita FeTiO<sub>3</sub> que deriva de esta última por un ordenamiento catiónico. • Cuando 0,75 < t < 0,9 son frecuentes los giros cooperativos de los octaedros que cambian su orientación espacial para optimizar las distancias *A-O*, haciendo que la celda unidad sea mayor que la celda cúbica inicial y produciendo así un cambio en la simetría.

• Para 0.9 < t < 1.0 no hay giro de los octaedros, pero suelen aparecer pequeñas distorsiones cuyo resultado es un cambio en la simetría, que pasa de ser cúbica a romboédrica.

• Para t > 1,0 ( $r_A > 0,9$  Å) las capas compactas  $BO_3$  observadas a lo largo de la dirección [111] de la estructura, tienden a cambiar su secuencia de apilamiento, pasando éste de ser cúbico (e.c.c.) a parcialmente hexagonal (e.h.c.) [11].

Además se conocen desviaciones de la estructura ideal con simetría ortorrómbica, romboédrica, tetragonal, monoclínica y triclínica. Las estructuras con simetría distorsionadas que existen a temperatura ambiente pueden transformar a la simetría cúbica en alta temperatura. Esta transición puede tener varios pasos con fases distorsionadas intermedias.

### 1.2.2 Fases hexagonales relacionadas con la perovskita

Una segunda descripción de la estructura de la perovskita se basa en el empaquetamiento compacto de capas  $[AO_3]$ . Estas capas compactas  $[AO_3]$  resultan de reemplazar un cuarto de los átomos de oxígeno en una capa  $[O_4]$  por los cationes A de tamaño similar, generalmente metales alcalinos o alcalinotérreos. El empaquetamiento compacto de estas capas es del tipo cúbico (secuencia: ABCA) con los cationes B ocupando las cavidades octaédricas formadas por los átomos de oxígeno O, dando lugar a la formulación  $ABO_3$ . Esta descripción es muy útil para entender los politipos hexagonales, los cuales corresponden a distintos porcentajes de empaquetamiento cúbico y empaquetamiento hexagonal [11].

Para obtener la celda unidad cúbica, son necesarias tres capas  $[AO_3]$  apiladas en la secuencia *ABC*. A este apilamiento se le denomina 3C ("C"= cúbico; "3"= número de capas). Si el apilamiento de capas  $[AO_3]$  fuese únicamente hexagonal, la secuencia sería *ABAB*..., y sólo se necesitarían dos capas para describir la celda unidad hexagonal. Esto

se denota 2H y el BaCoO<sub>3</sub> es un ejemplo de un compuesto con este tipo de estructura cristalina [12].

En el caso del apilamiento 3C, los octaedros comparten vértices y el plano común se denota plano "*c*". Por otra parte, si el apilamiento es hexagonal, los octaedros comparten caras y el plano común se denota plano "*h*". En la Figura 1.6 se muestra esquemáticamente la disposición de capas  $[AO_3]$  en la perovskita cúbica (tipo 3C) y en la perovskita hexagonal (tipo 2H).

El número de posibles secuencias de capas  $[AO_3]$  en apilamiento cúbico o hexagonal es teóricamente grande. Sin embargo, se observa que el apilamiento hexagonal entraña una pérdida importante de la energía de Madelung debido a la mayor repulsión entre los cationes *M* alojados en los octaedros compartiendo caras. De hecho, otros factores como el enlace *M-M* o la covalencia del enlace *M*-O, deben compensar esta pérdida para estabilizar este apilamiento más que el apilamiento cúbico. Esta es la razón por la que el número de secuencias conocidas es relativamente limitado. A continuación se describen las secuencias más clásicas, que se muestran esquemáticamente en la Figura 1.7.



Figura 1.6: Esquema de la formación de planos "c" y "'h" a partir de apilamientos ABCA y ABABA de la capa  $[AO_3]$ 

En uno de los politipos que presenta el BaMnO<sub>3</sub>, la secuencia es *ABCBA*. La celda unidad contiene cuatro capas [AO<sub>3</sub>] y este tipo estructural se denomina 4H. BaRuO<sub>3</sub> (4H) cristaliza en el grupo espacial  $P6_3/mmc$ , con los parámetros de celda hexagonales a = 5,729 Å y c = 9,500 Å [13].

El tipo 6H, una de las formas de BaTiO<sub>3</sub>, está caracterizado por la sucesión de capas *ABCACBA*. Seis capas son necesarias parar describir la celda unidad. El BaCrO<sub>3</sub> (6H) tienen la simetría hexagonal *P6<sub>3</sub>/mmc*, con los parámetros celda a = 5.629 Å y c = 13.698 Å [14].

Si la secuencia de capas es *ABCBCACABA*, los cationes *B* se encuentran en las cadenas de tres octaedros que comparten las caras según el eje *c*. Esta estructura corresponde al BaRuO<sub>3</sub>, la celda unitaria contiene nueve capas [ $AO_3$ ]. Se trata del tipo estructural 9H, grupo espacial *R*3*m*, con *a* = 5,75 Å y *c* = 21,60 Å [15].

El tipo 12H, característico del cromato de bario BaCrO<sub>3</sub>, corresponde a una sucesión *ABCACABCACABA*.



Figura 1.7: Representación de varios politipos estructurales de la perovskita. Se indica el parámetro c y su relación con la perovskita simple

Los defectos más comunes en este tipo de estructuras corresponden a la subred aniónica. Como los octaedros  $BO_6$  constituyen la base de la estructura, y los enlaces *B*-O poseen una fuerte covalencia, la existencia de vacantes en la subred de cationes *B* es relativamente rara. En cambio, no resulta extraña la presencia de vacantes en la subred *A* ( $A_{1-x}BO_3$ ).

La pérdida de oxígeno en los óxidos con estructura cristalina tipo perovskita es frecuente. Para compensar el desequilibrio de cargas que se genera es preciso que el catión *B* pueda adoptar diferentes estados de oxidación, o que se introduzcan otros cationes con menor estado de oxidación en una o ambas subredes catiónicas. Si el grado de deficiencia es pequeño ( $ABO_{3-\delta}$ ,  $\delta \approx 0$ ), los defectos se colocan aleatoriamente en la estructura, pero, para valores mayores de  $\delta$ , pueden ordenarse de muy diversas formas dependiendo del sistema.

Las estructuras cristalinas de varias fases derivadas de la perovskita con vacantes aniónicas pueden obtenerse con mezcla de capas  $[AO_3]$  y  $[A_nO_m]$  donde *n* y *m* son números enteros  $(n+m \le 4)$ . En la Figura 1.8 se muestran los diferentes tipos de capas  $[A_nO_m]$ . La combinación de las diferentes capas mostradas en la Figura 1.7 genera diferentes tipos de secuencias que permiten explicar y correlacionar numerosos tipos de estructuras [11].

Por ejemplo el compuesto BaCoO<sub>2.6</sub> estudiado por Jacobson y Hutchison [16] tiene una estructura derivada de la perovskita con vacancias aniónicas del tipo 12H hexagonal. Esta estructura 12H esta basada en la secuencia (*ccchhh*)<sub>2</sub> donde 1/6 de las capas [BaO<sub>3</sub>] es remplazado por capas [BaO<sub>2</sub>] como muestra la Figura 1.9. Como consecuencia de este ordenamiento de las vacancias de oxígeno la tercera parte de los átomos de cobalto están coordinados tetraédricamente por átomos de oxígeno. Los tetraedros de CoO<sub>4</sub> están unidos por los vértices a cuatro octaedros unidos por los lados, estos octaedros contienen los iones de cobalto restantes. Se asume en esta situación que los sitios tetraédricos y octaédricos contienen iones Co<sup>4+</sup> y Co<sup>3+</sup>, respectivamente (ver Apéndice 1).



Figura 1.8: Representación de las diferentes capas



Figura 1.9: Estructura 12H-BaCoO<sub>2.6</sub>, a) capa [BaO<sub>3</sub>], b) capa [BaO<sub>2</sub>] y c) proyección de la estructura sobre el plano (1 1-2 0).

### 1.2.3 Cobaltitas

Los óxidos conductores mixtos con metales de transición han sido sistemáticamente estudiados en los últimos años como potenciales candidatos a ser utilizados para membranas de separación de oxígeno o como cátodo en celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC) [3, 7-9]. En particular, resulta necesario el desarrollo de nuevos materiales con alta conductividad iónica-electrónica y con alta actividad catalítica para la reacción de reducción del oxígeno en el rango de temperaturas de 500 < T < 800° C. Un requerimiento adicional para los materiales de cátodo es que debe ser compatible químicamente y térmicamente con el óxido de ceria dopado con Gd o Sm [17], o el óxido La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>Mg<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> (LSGM) [18] los cuales son usados como electrolitos para IT-SOFC.

Las propiedades de conductividad mixta de óxidos con estructura perovskita con Co en el sitio B han sido intensamente investigadas como material de cátodo para IT-SOFC puesto que tienen altos valores de conductividad iónica que fueron reportados por Teraoka et al. [19, 20] en los compuestos (La, Sr)(Fe, Co)O<sub>3- $\delta$ </sub> y en particular para SrCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> (~1 Scm<sup>-1</sup>) [20]. Estos compuestos exhiben gran no-estequiometría de oxígeno para compensar la carga del catión  $Sr^{2+}$  en el sitio A, lo cual es importante para incrementar la conductividad iónica. De todas maneras, esto también es responsable de la transformación de la estructura cristalina de perovskita cúbica a la fase brownmillerita Sr<sub>2</sub>Co<sub>1.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>5-δ</sub> con simetría ortorrómbica, debido a la interacción electrostática entre las vacancias de oxígeno [21-23]. La sustitución de Sr<sup>2+</sup> por una tierra alcalina mayor como Ba<sup>2+</sup>, da como resultado el compuesto Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BSCF). La estructura cristalina de BSCF se reportó inicialmente cúbica en un amplio rango de no estequiometría de oxígeno, sin la presencia de transformaciones estructurales, dando lugar a elevados valores de flujo de permeabilidad de oxígeno a elevadas temperaturas [25, 25]. Más aún, diversos autores [26-37] han reportado un excelente rendimiento de BSCF como material de cátodo en IT-SOFC. De todas maneras estudios recientes [38-43] han mostrado que la estructura perovskita cúbica de los compuestos Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1</sub>-<sub>x</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> son metaestables transformando a una mezcla de fases cuando se realiza un tratamiento térmico a una temperatura T  $\leq$  900 °C durante varios días. Más recientemente, la incorporación de bajas concentraciones de Nb en el sitio B han sido exploradas con el objeto de estabilizar la fase cúbica en los compuestos Ba(Co, Fe, Nb)O<sub>3-d</sub> [44-47]. Fue reportado que el compuesto BaCo<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>3-d</sub> (BCFN) exhibe buena estabilidad bajo atmósferas reductoras [44], alto valor de flujo de permeabilidad de oxígeno y buen rendimiento catódico en IT-SOFC [52-57].

En los últimos años, diversos grupos también se han enfocado en las propiedades químicas y magnéticas de los óxidos conductores mixtos doble perovskita LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+ $\delta$ </sub> (Ln=La, Nd, Pr, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho y Y) [58-74]. El óxido LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+ $\delta$ </sub> tiene las capas LnO y BaO alternadas a lo largo del eje *c* (ver Figura 1.10), siendo la diferencia en el radio iónico entre los iones Ln<sup>3+</sup> y Ba<sup>2+</sup> quien determina la simetría de la estructura cristalina. Kim et al. [60, 61] han indicado que la conductividad de iones oxígeno y el flujo de oxígeno a través de membranas cerámicas densas decrece cuando se reemplaza La por una tierra rara de menor tamaño en la serie LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+ $\delta$ </sub>. En ese caso la muestra con Ln = La exhibe la estructura perovskita cúbica de cationes desordenados (La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3- $\delta$ </sub>). En la actualidad se han realizados muchos estudios centrados en la perovskita con Ln = La de cationes ordenados o desordenados para su uso en IT-SOFC [75-84]. Así Choi et al. [83] utilizando material compuesto de GDC y la doble perovskita con Ln = La en un diseño de celda ánodo soportado reportó un valor de densidad de potencia de 0.943 W/cm<sup>2</sup>.



Figura 1.10: Esquema de la estructura cristalina doble perovskita o de cationes ordenados [60].

Por otro lado, distintos estudios han reportado que las sustituciones de Co en el sitio B de la perovskita por Fe, Ni, o Nb producen una estabilización de la estructura perovskita a temperatura intermedia y una disminución en la conductividad eléctrica y en el flujo de permeabilidad de oxígeno a través de membranas densas [74, 82,]. Así, Xue et al.[74] y Li et al. [82] han reportado la sustitución de Co por Fe en los compuestos YBaCo<sub>2-</sub> <sub>y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>6-δ</sub> y LaBaCo<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>6-δ</sub>, respectivamente. Ambos grupos de investigadores observaron que tanto la respuesta electroquímica para la ORR como la conductividad eléctrica disminuyen al aumentar el contenido de Fe en la sustitución de Co.

En la actualidad una de las formas de mejorar el rendimiento electroquímico en cobaltitas utilizadas como cátodo es retener la estructura perovskita pero con deficiencia del sitio A [52, 56-57, 71, 84], por ejemplo para la doble perovskita LaBa<sub>1-x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6-8</sub> con deficiencia de Ba en el sitio A, Pang et al. [84] encontraron el menor valor de resistencia de polarización para un valor de deficiencia x = 0.1 ( $R_p \sim 0.118 \ \Omega cm^2 a \ 600 \ ^{\circ}C$ ).

Entre los diversos candidatos para ser usados como material de cátodo, los compuestos perovskita tal como LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+ $\delta$ </sub>, LnBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5+ $\delta$ </sub> (Ln = La, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd and Y), Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> y La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> son de interés ya que exhiben muy buena conductivita electrónica e iónica y buen desempeño como material de cátodo en SOFC [62-63, 85-87].

### 1.3 Configuración y microestructura de los electrodos

Las cobaltitas con estructura cristalina perovskita que exhiben conductividad mixta presentan valores de conductividad iónica no despreciable, los cuales algunas veces pueden ser mayores a los reportados para electrolitos (~ 0.05 S/cm) [61]. Por otro lado, la evidencia experimental indica que la utilización de un material compuesto por un conductor iónico puro con algún óxido conductor mixto, mejora la respuesta catódica del material [27-28, 55, 62, 67-70, 80, 83, 86, 88-90]. La mezcla de conductor mixto y conductor iónico puro se conoce como material compuesto o "composite", es usualmente descrita con el porcentaje en peso de los componentes, el cual constituye el dato más importante en el diseño del material compuesto. La relación óptima puede ser afectada

notoriamente por la microestructura de cada componente, el método de preparación, la temperatura del tratamiento térmico, la expansión térmica total y la reacción química entre los componentes del material compuesto. Por ejemplo, a 600 °C, se obtuvieron valores de  $R_p$  tan bajos como 0.064, 0.12 y 0.27  $\Omega$ cm<sup>2</sup> para materiales compuestos preparados con BSCF-SDC [57], SmBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5+ $\delta$ </sub> -GDC [63] y LSCF-GDC [88], respectivamente.

Uno de los problemas de las cobaltitas que afecta su aplicación práctica en celdas IT-SOFC es la diferencia entre los coeficientes de expansión (TEC) de la cobaltita y el electrolito, lo cual causa problemas de adherencia y una delaminación del electrodo en la interfase electrodo-electrolito con la consiguiente degradación del rendimiento de la celda [91]. Una de las estrategias comúnmente adoptada para reducir la diferencia de los coeficientes de expansión es el uso de materiales compuestos. El uso de estos materiales produce una disminución importante de la diferencia de TECs.



Figura 1.11: Configuración de electrodo.

De todas maneras los materiales compuestos no pueden resolver el problema de manera completa debido a que una alta fracción de GDC en el material compuesto incrementa el valor de  $R_p$  y además disminuye fuertemente la conductividad eléctrica, lo cual provoca un aumento en las resistencia óhmica del cátodo y debilita la colección de corriente [32].

Para evitar discontinuidades en el valor del TEC en la interfase electrodo-electrolito se utiliza lo que se conoce como cátodo con gradiente de composición [92]. Este cátodo es preparado de manera que la composición del mismo varía gradualmente desde una capa de electrolito puro hasta una capa preparada con el electrodo puro y capa intermedias donde se mezclan electrodo y electrolito en distintas proporciones. La Figura 1.11 presenta los esquemas correspondientes a un cátodo simple, a uno de material compuesto y uno con gradiente de composición.

Por otro lado la reacción de reducción del oxígeno (ORR) en el cátodo de una celda IT-SOFC es un proceso que ocurre en la superficie del óxido conductor mixto y por lo tanto depende del área superficial expuesta a la atmósfera oxidante. Así el tamaño de partícula del material de cátodo es un parámetro más a optimizarse. Los materiales de cátodo en SOFC son cerámicas que involucran alta temperaturas de síntesis de formación de fase y los tamaños de partícula obtenidos generalmente se encuentran en el rango desde los cientos de nanómetros hasta algunos micrones. En los últimos años se han desarrollado diferentes rutas químicas de síntesis a fin de disminuir la temperatura de síntesis de los materiales y obtener partículas de menor tamaño y mayor área superficial con dominios cristalinos de unas pocas decenas de nanómetros [6].

### 1.4 Motivación y Estudios realizados en esta tesis

La presencia del catión  $Ba^{2+}$  en muchas de las cobaltitas propuestas como materiales de cátodo generó el interés en las propiedades cristaloquímica, térmicas y electroquímicas de alta temperatura de los compuestos a la solución sólida  $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  con especial énfasis en aquellos con elevado contenido de Ba ( $x \ge 0.5$ ). Los escasos estudios previos [93-96] en este sistema fueron realizados por Ishihara et al. [95-96] quienes exploraron la respuesta electroquímica de los compuestos  $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  para  $0 \le x \le 1.0$  en celdas SOFC preparadas con LSGM dopada con Co. En el Capítulo 3 de esta Tesis se discuten la relación de fases, el contenido de oxígeno, la conductividad eléctrica, el coeficiente de expansión y la respuesta electroquímica, por medio de medidas de impedancia compleja,

de los compuestos LBCX, así como también se optimizó la configuración del electrodo mediante la utilización de materiales compuestos.

En el Capítulo 4, se estudian los efectos de la incorporación de Fe sustituyendo los átomos de Co en los compuestos  $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ . El objeto de esta sustitución fue estabilizar la fase perovskita con simetría cúbica y evitar transformaciones estructurales en el rango de temperatura intermedia.

Finalmente en el Capítulo 5 se estudió la influencia de la microestructura de los materiales de cátodo y de la configuración del electrodo en el comportamiento electroquímico de las mismas en función de la temperatura y la presión parcial de oxigeno ( $pO_2$ ). En este capítulo se incluye el estudio de las cobaltitas BSCF y BCFN con el objeto de poder comparar el comportamiento electroquímico de estos materiales.

Los estudios llevados a cabo durante esta Tesis fueron publicados en los siguientes artículos:

# "Characterization of the $La_{1-x}Ba_xCoO_{3+\delta}$ (0 < x < 1) System as cathode material for IT-SOFC".

C. Setevich, L. Mogni, A. Caneiro, F. Prado. Journal of the Electrochemical Society, 159 (2012) B73-B80.

# "Optimum cathode configuration for IT-SOFC using $La_{0.4}Ba_{0.6}CoO_{3-\delta}$ and $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ "

Cristian F. Setevich, Liliana V. Mogni, Alberto Caneiro, Fernando D. Prado. International Journal of Hydrogen Energy, 37 (2012) 14895-14901.

# "Effect of order-disorder cationic on transport properties: $LaBaCo_2O_{6-\delta}$ and $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$ perovskites".

Diana Garces, Cristian Setevich, Alberto Caneiro, Gabriel Cuello and Liliana Mogni. Journal of Applied Crystallography. 47 (2014) 325-334.

"Stabilization of the cubic perovskite in the system  $La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  (0.7 < x < 0.9) and its electrochemical performance as cathode materials for IT-SOFC. C. Setevich, D. Z. de Florio, A. Caneiro, F. Prado. Journal of Power Sources 247 (2013) 264-272.

# "Effects of the electrode configuration, phase relationship and microstructure on the polarization resistance of $La_{0.3}Ba_{0.7}CoO_{3-\delta}$ as cathode material for IT-SOFC"

C. Setevich, F. Prado, D.Z. de Florio International Journal of Hydrogen Energy 2014. Articulo en prensa.

## Capítulo 2

### Métodos Experimentales

### 2.1 Preparación de muestras policristalinas

### 2.1.1 Síntesis de polvos por reacción de estado sólido (SSR)

Las muestras de los sistemas  $Ln_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  con Ln = La y Nd (LBCX y NBCX, respectivamente) con  $0 \le x \le 1$ ,  $La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  (LBCF) con  $0.7 \le x \le 0.9$  y  $0.0 \le y \le 0.6$ ,  $BaCo_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$  (BCFN) y  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  (BSCF) se prepararon por reacción de estado sólido (SSR). La síntesis se realizó mezclando las cantidades estequiométricas de los reactivos de  $Co_3O_4$ ,  $La_2O_3$ ,  $Nd_2O_3$ ,  $Nb_2O_5$ ,  $Y_2O_3$ ,  $BaCO_3$  y  $Fe_3O_4$  en mortero de ágata. El óxido de lantano fue secado previamente a 1000 °C, en aire, durante 24 h, para deshidratarlo y decarbonatarlo. Las mezclas obtenidas se pre-trataron



Figura 1.1: Esquema de la síntesis por SSR del sistema LBCX.

térmicamente a 800 °C, durante 24 h y se volvieron a moler para finalmente ser tratadas térmicamente a 1100-1150 °C en aire o argón según el contenido de oxígeno necesario de la estructura cristalina que se pretende obtener. La temperatura más elevada se utilizó

para muestras con contenido de Ba menor a 0.7 debido a que a mayor contenido de Ba la temperatura de fusión de la muestra es más baja y próxima a 1150 °C. Con el objetivo de obtener la estructura de cationes ordenados o doble perovkita para el compuesto  $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$  y la perovskita cúbica para los compuestos LBCX con x = 0.8-1.0 y para  $Nd_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  con x  $\geq$  0.5 se realizaron tratamientos térmicos en atmósfera de argón. Debido a que la velocidad de enfriamiento de estas muestras modifica fuertemente la estructura cristalina que se obtiene a temperatura ambiente, se utilizaron distintas velocidades de enfriamiento entre 1 y 5 °C/min

#### 2.1.2 Síntesis de muestras por el método de acetatos

Las muestras del sistema  $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  con  $0.5 \le x \le 1$  junto con las muestras BCFN y BSCF se sintetizaron por el método químico de vía húmeda utilizando ácido acetico como disolvente. En los métodos de vía húmeda se trata de disminuir el tamaño de partícula de los óxidos obtenidos partiendo de una solución líquida donde la distribución de los cationes de los metales de interés es homogénea [5]. Los materiales de partida son acetatos de los metales de transición y  $La_2O_3$ ,  $BaCO_3$  y SrCO<sub>3</sub>. Los acetatos presentan una tendencia variable a la absorción de agua por lo cual deben ser caracterizados



Figura 1.2: Esquema de la síntesis por el método de acetatos.

previamente por termogravimetría. Se disuelven los acetatos, el La<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y los carbonatos en ácido acético calentado la solución a T = 80 °C bajo reflujo, luego se agrega agua oxigenada y agua destilada, una vez disueltos se obtiene una solución completamente traslucida, en general de color rojo intenso. Por evaporación lenta del solvente se forma un gel que es una matriz orgánica con los metales distribuidos uniformemente en su interior. La calcinación de este gel a 450 °C permite la formación de pequeñas partículas de óxido. A partir del producto de calcinación y con el subsiguiente tratamiento térmico es posible obtener el compuesto de interés.



#### 2.1.3 Síntesis por combustión

Figura 1.3: Esquema de la síntesis por combustión para el material GDC.

En la síntesis por combustión se utiliza como fuente energética el calor liberado durante la reacción por los reactivos, dando lugar a un proceso que puede ser autosostenido. En algunos casos es preciso activar el proceso, ya que la entalpía de la reacción de síntesis no es suficiente para lograr que el mismo se autopropague. Este efecto puede lograrse de varias formas, una de las cuales es la adición de un combustible que pueda oxidarse con los reactivos de la síntesis. Todos estos compuestos combustibles adicionales difieren entre sí por su poder reductor y por la cantidad de gases que liberan durante la combustión, siendo estos dos factores determinantes tanto de las condiciones de reacción, como por ejemplo la temperatura de la llama, como de la morfología y composición (porosidad, sinterización prematura, estructuras más o menos cristalinas, etc.) de los productos obtenidos. En esta Tesis este método se utilizó para obtener el óxido de GDC, para ello se diluyó el Gd<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y Ce(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>.6H<sub>2</sub>O en ácido acético en reflujo a 80 °C, hasta formar una solución transparente, luego de esta etapa se produce la eliminación del agua de hidratación. A continuación, se eleva la temperatura hasta aproximadamente 300 °C, para favorecer la reacción de combustión, temperatura a la cual la disolución comienza a hervir. La ebullición, cada vez más violenta, da lugar a un desprendimiento masivo de gases y la ignición tiene lugar, manifestándose de manera instantánea mediante una llama. El producto final que se obtiene presenta aspecto esponjoso, y se muele fácilmente. Todo este proceso no tarda más de 5 minutos y el esquema del mismo es representado en la Figura 1.3.

### 2.1.4 Síntesis de discos densos de GDC

Los sustratos utilizados como electrolitos en las mediciones de espectroscopía de impedancia compleja fueron discos densos de  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-\delta}$  (GDC). El material de partida fue polvo comercial de Fuel Cell Materials, el cual fue prensado uniaxialmente para formar pastillas de un diámetro final de 12 mm, un espesor de 0.3 mm y de un peso de 0.2 a 0.3 g (ver Figura 1.4d ). Estas pastillas fueron sinterizadas en aire, durante 6 horas, a una temperatura de 1350-1400 °C.

### 2.1.5 Deposición de electrodos

Para la deposición de los materiales de electrodos sobre las pastillas de GDC se utilizó la técnica de spray. Esta técnica consiste en el uso de un aerógrafo para pintar los electrodos sobre la superficie de los discos de GDC. Las pinturas utilizadas para la deposición de las cobaltitas consistieron en una mezcla de los polvos cerámicos con polivinilbutiral (PVB), polivinilpirolidona (PVP), α-terpineol y etanol en la proporción en peso 40:2:1:27:30

formando una solución en la cual las partículas cerámicas se encuentran homogéneamente dispersas. La Figura 1.5 muestra el proceso y los elementos utilizados.



Figura 1.4: Proceso de producción de discos densos de GDC, a) cuatro apilamientos de ocho pastillas prensadas de GDC, antes del tratamiento térmico, b) discos tratados térmicamente a 1350 °C, c) matriz de acero inoxidable utilizada y d) detalle de la cinta plástica utilizada sobre el pistón de la matriz.



Figura 1.5: Deposición de electrodos por aerografía, a) aerógrafo, b) regulador de presión, c) Recipiente de ágata con los componentes de la pintura antes de la molienda en alcohol isopropílico, d) la fotografía muestra la cinta de teflón ubicada sobre los bordes del disco denso de GDC, bordes que no deben recibir material de electrodo, e) el disco de GDC con la cinta de teflón montado sobre una pinza previo al proceso de pintado del electrodo, el montaje sobre la pinza permite pintar dos cara al mismo tiempo para el caso de celdas simétricas y f) electrodo depositado sobre el disco de GDC montado en la pinza.

### 2.2 Técnicas de caracterización

### 2.2.1 Difracción de rayos-X (XRD)

Los rayos-X son dispersados por la nube electrónica de los átomos que forman el sólido. Las muestras sólidas de los compuestos estudiados son policristalinas y los cristales están formados por arreglos periódicos de átomos con orden de largo alcance. Los rayos-X difractados por el sólido tienen máximos de intensidad en las direcciones que cumplen con la ecuación de Laue:

$$\overrightarrow{K} - \overrightarrow{K'} = \overrightarrow{G}$$

donde  $\vec{K}$  es el vector de onda incidente,  $\vec{K}$ ' es el vector de onda difractado y  $\vec{G}$  es un vector de la red reciproca. Debido a que la difracción es elástica, se cumple que  $|\vec{K}| = |\vec{K'}|$ .

La técnica de XRD sirve no sólo para determinar la pureza y fases presentes en la muestra sino que también permite obtener información de la estructura cristalina como parámetro de red, posiciones atómicas, distancias interplanares, etc. También permite analizar parámetros microestructurales como tamaño de cristalita, tensiones y orientación preferencial.

Los difractogramas fueron adquiridos utilizando un difractómetro Philips PW 1700 con radiación CuK $\alpha$  y monocromador de grafito. Los refinamientos de las estructuras cristalinas se realizaron utilizando el método Rietveld con la asistencia del software Fullprof [5, 97].

#### Análisis Rietveld

El método Rietveld permite refinar la estructura cristalina de un material a partir de un modelo teórico y datos experimentales de rayos-X o neutrones. El ajuste del modelo teórico al patrón medido se realiza minimizando la diferencia entre ambos por el método de cuadrados mínimos:

$$S_y = \Sigma Wi (y_i(obs) - y_i(calc))^2$$

donde  $S_y$  es la función diferencia,  $y_i(obs)$  e  $y_i(calc)$  son las intensidades medidas y calculadas, respectivamente y  $W_i$  es el peso de cada intensidad. El patrón de difracción

calculado tiene en cuenta los parámetros cristalográficos, microestructurales e instrumentales [98].

### 2.2.2 Microscopia electronica de barrido (SEM)

El Microscopio Electrónico de Barrido o SEM (Scanning Electron Microscope) utiliza un haz de electrones para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, lo cual permite que se enfoque simultáneamente una gran parte de la muestra.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente es recubierta con una capa delgada de carbono o de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente, se hace incidir el haz de electrones acelerados que viajan a través del cañón sobre la muestra. Un detector registra los electrones provenientes de la muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones. Su resolución está entre 1 y 20 nm, dependiendo del microscopio.

En la presente Tesis se utilizó esta técnica para el estudio morfológico de los materiales obtenidos por los distintos métodos de síntesis. También se observaron los espesores y microestructuras de las distintas capas que constituyen los electrodos depositados sobre los electrolitos. Para ello se utilizaron los microscopios de barrido electrónico Philips SEM 515 (CAB), SEM-FEG Nova Nano SEM 230 (CAB) y un SEM JOEL JSM-6010LA (UFABC).

### 2.2.3 Termogravimetría

La termogravimetría es una técnica que permite estudiar variaciones de masa de un material en función de la temperatura en diferentes atmósferas. El sistema experimental utilizado consta de una termobalanza simétrica construida utilizando una electrobalanza Cahn 1000 de alta precisión. La termobalanza está equipada con un horno simétrico una muestra y la referencia se alojan en crisoles de alúmina. Estos crisoles están contenidos en tubos de cuarzo cuyo diseño reduce los efectos de empuje, de Arquímedes, efectos radiométricos o convección de los gases y por lo tanto el ruido de las mediciones, La termobalanza permite medir variaciones de masa con una precisión de 10  $\mu$ g controlando la temperatura en el rango 20 < T < 1100 °C.[5, 97]. Este equipamiento experimental se encuentra disponible en el laboratorio de caracterización de materiales del CAB.
#### 2.2.4 Titulación Iodométrica

La titulación iodométrica es una técnica química analítica que permite determinar el estado de oxidación promedio de iones de metales de transición. A partir del estado de oxidación se puede determinar de manera rápida y sencilla el contenido de oxígeno de las muestras.

En particular en esta Tesis se utilizó la técnica de titulación por retorno con tiosulfato de sodio usando almidón como indicador. Para ello se disuelve una masa *m* de muestra seca en HCl con una solución 10% de KI dando lugar a la reacción:

$$\begin{array}{c} 2I^{\text{-}} \rightarrow I_2 + 2e^{\text{-}} \\ M^{+(2+n)} + ne^{\text{-}} \rightarrow M^{+2} \end{array}$$

En este punto el I<sub>2</sub> en almidón es de color violeta intenso. A continuación se agrega gota a gota una solución de  $Na_2S_2O_3$  de normalidad N hasta la decoloración produciéndose las reacciones:

$$\begin{split} S_2 O_3^{=} &+ 10 O H^{-} \rightarrow 2 S O_4^{=} + 8 e^{-} + 5 H_2 O \\ I_2 &+ 2 e^{-} \rightarrow 2 I^{-} \end{split}$$

A partir del volumen utilizado de  $Na_2S_2O_3$ , es posible obtener un valor inicial de n, el cual está relacionado con el contenido de oxígeno a través de la ecuación de neutralidad de carga.

Finalmente el contenido de oxígeno de la muestra se obtiene por iteración hasta converger en el valor del peso molecular  $P_M$ . En el caso de los compuestos del sistema La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub>, la relación para el contenido de oxígeno resulta:

2.(3 - 
$$\delta$$
) = (1 - x). 3 + x.2 + 2 + P<sub>M</sub>.N.V<sub>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.m<sup>-1</sup></sub>

donde  $V_{Na_2S_2O_3}$  es el volumen utilizado de solución de tiosulfato de normalidad N [5].

## 2.2.5 Conductividad eléctrica

Las medidas de conductividad eléctrica se realizaron por el método de cuatro puntas. El mismo consiste en medir la diferencia de potencial,  $\Delta V$ , entre dos electrodos internos de la muestra, mientras se aplica una corriente constante de 10  $\mu$ A – 10 mA. La resistencia

de la muestra se determina como R =  $\Delta V/I$ , y la conductividad se calcula a partir de la Ley de Ohm:

$$\sigma = LR^{-1}A^{-1} = 1/\rho$$

donde  $\sigma$  es la conductividad eléctrica del material, A y L son la sección transversal y la longitud entre los contactos de voltaje, respectivamente. La Figura 2.6 muestra la configuración experimental utilizada.



Figura 2.6: Dispositivo experimental para la medición de la conductividad eléctrica a cuatro puntas, en la figura se indican la sección transversal (A) y la longitud de la muestra (L).

#### 2.2.6 Dilatometría

La dilatometría es una técnica termodinámica que permite medir la expansión lineal de un material en función de la temperatura y determinar el coeficiente de expansión  $\alpha$ .

Como muestra la Figura 2.7b, la muestra se coloca en la parte superior de una varilla de cuarzo que se encuentra conectada a un transductor de desplazamiento inductivo, también conocido como LVDT. Este sistema es capaz de registrar los cambios de longitud de la muestra durante ciclos de calentamiento o enfriamiento. Los datos experimentales que se obtienen de las mediciones incluyen la expansión de la muestra, del porta muestra y de dos suplementos de alúmina que se utilizan para evitar la reacción de la muestra con el cuarzo. Para descontar estas contribuciones, se mide la expansión de una muestra patrón de alumina de dimensiones similares a la muestra en las mismas condiciones

obteniéndose una curva de referencia. Finalmente, la corrección consiste en descontar a los datos experimentales de la muestra, la curva de referencia [99].



Figura 2.7: a) Dilatómetro LINSEIS L75PT, b) muestra cilíndrica colocada sobre el pistón de cuarzo y c) detalle de la muestra con los suplementos de alúmina sobre el pistón de cuarzo.

#### 2.2.7 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La técnica de EIS consiste en aplicar un voltaje *V* (o una corriente *I*) de frecuencia  $\omega$  variable y analizar la respuesta de corriente *I* (o *V*) obteniendo así la impedancia *Z* de la celda en función de la frecuencia:

$$Z = V(\omega) / I(\omega) = Z' + i Z''$$

donde Z' y Z'' son las componentes real e imaginaria, respectivamente.

Mediante esta técnica es posible intentar separar y estudiar las distintas etapas que forman parte de la reducción de la reacción del oxígeno en el electrodo, siempre que los tiempos de relajación característicos ( $\tau_0 = \omega_0^{-1}$ ) de cada proceso difieran en, al menos, dos ordenes de magnitud [100]. Un desarrollo mas detallado acerca del fundamento de la espectroscopía de impedancia compleja es incluido en el apéndice B.

Las mediciones se realizaron sobre un dispositivo que permite controlar la temperatura y la atmósfera  $(pO_2)$  sobre tres celda simétricas (electrodo/electrolito/electrodo).

El dispositivo experimental se presenta en la Figura 2.8, en este dispositivo las celdas simétricas son colocadas sobre un porta muestra de alúmina con contactos de platino y

sujetadas por varillas de alúmina tensadas mediante resortes. El porta muestra se encuentra en el interior de un tubo de alúmina cerrado por el extremo por el que pueden circular gases con una atmósfera controlada. A su vez el tubo de alúmina que contiene el porta muestra constituye una jaula de Faraday debido a que en su exterior se encuentra depositada una capa de platino, esta capa permite disminuir el ruido de las mediciones experimentales. El tubo de alúmina junto con el porta muestra se encuentran en el interior de un horno que puede elevar su temperatura hasta 1100 °C. La adquisición de datos se llevó a cabo con un sistema Autolab PGSTAT-30 acoplado a un módulo FRA2 aplicando una señal sinusoidal de 10-50 mV de amplitud y un rango de frecuencias entre 1 MHz y  $10^{-3}$  Hz.

Los datos de impedancia obtenidos se analizaron utilizando el programa Z-view [101].



Figura 2.8: a) Dispositivo experimental para la medición de EIS, la imagen muestra el el horno, el potenciostato, el sistema de refrigeración del cabezal y el ordenador. b) horno con el tubo de alúmina en su interior. c) Porta muestras, con tres celdas simétricas.

# Capítulo 3

# Compuestos La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub>

## 3.1 Introducción

Recientemente, diversos grupos de investigación han enfocado su atención en las propiedades de alta temperatura de las fases perovskita de LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+ $\delta$ </sub> (Ln=La, Nd, Pr, Sm, Gd, Y) [58-60] como potenciales materiales de cátodo en IT-SOFC. Datos experimentales de curvas I-V [60] y permeabilidad de oxígeno [61], mostraron que la fase perovskita cúbica La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3- $\delta$ </sub> (Ln=La), exhibe los mayores valores de densidad de potencia por unidad de área y de permeabilidad de oxígeno a través de membranas cerámicas densas dentro de la serie LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+ $\delta$ </sub> (Ln=La, Nd, Pr, Sm, Gd, Y). Además, un estudio reciente mostró claramente que la concentración de vacancias de oxígeno en los compuestos GdBa<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5+ $\delta$ </sub> tiende a incrementarse a medida que se sustituye Sr<sup>2+</sup> por Ba<sup>2+</sup> de mayor radio iónico [64, 102]. Este efecto se observó también con la incorporación de Ba<sup>2+</sup> en la perovskita SrCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> para obtener el compuesto Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> (BSCF) el cual exhibe muy buen rendimiento como material de cátodo [26].

Basado en estos resultados, resulta de interés estudiar las propiedades de alta temperatura de la solución sólida  $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  (LBCX) y en particular de los materiales con contenido de Ba mayores a x = 0.5. Investigaciones previas se centraron en el compuesto  $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$  (LBC5)[75-84] mientras otros trabajos han estudiado la región de alto contenido de Ba (x  $\ge 0.5$ ). Por ejemplo, Ishihara et al. [95-96] exploraron la respuesta electroquímica de  $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  para  $0 \le x \le 1$  en celdas SOFC preparadas con LSGM dopado con Co. Los autores obtuvieron el mínimo sobrepotencial catódico para la composición de x = 0.6 a 600 °C. Por otro lado, Koyama et. al. [103] encontraron que la composición con x = 0.4 tiene la mejor compatibilidad química con el electrolito de BaCeO<sub>3</sub> en una celda SOFC.

Con la intención de incrementar el conocimiento en las propiedades de alta temperatura de los compuestos  $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  con  $0 \le x \le 1$ , en relación a su desempeño como cátodo en IT-SOFC, en este capítulo se estudiaron el diagrama de fases, la no-estequiométrica de oxígeno, la expansión térmica, la conductividad eléctrica y la resistencia de polarización como electrodo de los compuestos LBCX con el énfasis puesto en las composiciones con contenido de Ba  $x \ge 0.5$ .

## 3.2 Diagrama de fases

La Figura 3.1 muestra los difractogramas de rayos-X de las muestras LBCX obtenidas por SSR para x = 0 y  $0.5 \le x \le 1.0$ . Los difractogramas correspondientes a las muestras con  $0.1 \le x \le 0.4$  son omitidos para mayor claridad, debido a su similitud con el difractograma de la muestra con x = 0. Las estructuras cristalinas de las muestras con contenido de Ba entre  $0.0 \le x \le 0.7$  y x = 1.0 fueron refinadas satisfactoriamente usando una sola fase. En la Figura 3.1, se incluyen los datos experimentales, el difractograma resultante del ajuste de la estructura cristalina, la diferencia entre ambos y las posiciones de las reflexiones permitidas para las muestras mencionadas. La estructura cristalina de las muestras con  $0.0 \le x \le 0.4$  pudo ser refinada usando el grupo espacial romboédrico R-3c [104]. A medida que el contenido de Ba aumenta, la distorsión romboédrica disminuye y la simetría de la estructura cristalina se vuelve cúbica (SG Pm-3m) para muestras con x = 0.5-0.7. Este resultado está en concordancia con el trabajo de Lou et al. [104] y Cherepanov et al. [105], quienes reportaron la transición desde la simetría romboédrica a la cúbica para x ~ 0.35-0.45. En el caso de la estructura cristalina de la muestra con x = 1.0, se utilizó la fase hexagonal 12H (SG P  $6_3/mmc$ ) reportada por Jacobson y Hutchinson para BaCoO<sub>2.6</sub>[16] con parámetros de red a = 5.666 (1) Å y c =28.475 (1) À sin detectarse la presencia de fases secundarias. El análisis de patrones de XRD para las muestras con x = 0.8 y 0.9 sugiere que en estas composiciones coexisten mas de una fase. A continuación se describe con más detalle las fases presentes en los compuestos LBCX para x  $\ge$  0.5 a distintas temperaturas y atmósferas.

#### **3.2.1 LBC6 y LBC7**

El análisis de datos de rayos-X indica que la muestra La<sub>0.4</sub>Ba<sub>0.6</sub>COO<sub>3-8</sub> (LBC6) está compuesta de una sola fase, siendo su estructura cristalina de simetría cúbica con parámetro de red a = 3.917 (1) Å. El refinamiento de la estructura cristalina fue realizado con el grupo espacial *Pm-3m*, con La/Ba en la posición (0,0,0)(2a), Co en la posición ( $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ )(1b) y oxígeno en la posición (0,  $\frac{1}{2}$ ,  $\frac{1}{2}$ ) (3c) de la celda unidad. Como mencionamos anteriormente, la simetría de la estructura cristalina de las muestras LBC6 y LBC7 preparadas por SSR y enfriadas a 5 °C / min es cúbica. Sin embargo, pudo determinarse que la misma no es estable ante tratamientos térmicos posteriores a temperatura inferiores a T = 900 °C. Este resultado puede observarse en la Figura 3.2a para la muestra LBC6 donde se muestran los datos de rayos-X medidos a temperatura ambiente en el intervalo  $20 \le 2\theta \le 33^\circ$  para una muestra sintetizada por SSR a 1150 °C y posteriormente tratada térmicamente durante 6 h a temperaturas entre 400 y 1000 °C, en aire. En este caso se observó la aparición de una reflexión extra de muy baja intensidad luego del tratamiento térmico a 900 °C.

Este comportamiento es más evidente en el caso de la muestra LBC7. En la Figura 3.2b puede verse la presencia de reflexiones extras, a temperatura superiores a 600 °C, que corresponden a la formación de fases hexagonales, que también se observaron en las muestras con x = 0.8 y 0.9 en la Figura 3.1. Entre 600 y 800 °C las nuevas reflexiones corresponden a la fase hexagonal 2H (SG *P6<sub>3</sub>/mmc*) [106], mientras que entre 900 y 1000 °C corresponden a la fase 12H (SG *P6<sub>3</sub>/mmc*) [16]. Estas reflexiones alcanzan su máximo de intensidad a T = 900 °C y desaparecen a 1100 °C, indicando que la estructura cristalina se vuelve cúbica nuevamente.



Figura 3.1: Difractograma de rayos-X de las muestras  $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  con x = 0 y  $0.5 \le x \le 1.0$  tratadas térmicamente durante 12 h entre 1100 y 1200 °C, en aire y enfriadas a 5 °C/min. En la figura se indican los datos experimentales ( $\bigcirc$ ), el ajuste calculado (—), la posición de las reflexiones ( $\mid$ ), y la diferencia entre los datos experimentales y el difractograma calculado que fuera obtenido del análisis Rietveld.

La inestabilidad de la fase cúbica de la muestra LBC7 depende de la velocidad de enfriamiento desde los 1000 °C a temperatura ambiente. Las Figuras 3.3a y 3.3b muestran los datos de rayos-X de la muestra LBC7 tratada térmicamente a 1100 °C, en aire, y enfriada a 5 y 1 °C / min, mientras que las Figuras 3.3c y 3.3d muestras los rayos-X de muestras tratadas durante 10 días a 750 y 850 °C, en aire, respectivamente. Puede verse que cuando la velocidad de enfriamiento es rápida la muestra LBC7 retiene la fase cúbica (Figura 3.3a). Cuando se reduce la velocidad de enfriamiento a 1 °C / min (Figura 3.3b) se observa la segregación de la fase hexagonal. Básicamente, al reducir la velocidad de enfriamiento la muestra aumenta el contenido de oxígeno, incluyendo la transición a la fase hexagonal. Con los tratamientos térmicos a 750 °C y 850 °C durante 10 días se observa un incremento de la fracción de la fase hexagonal. Esto demuestra que la cinética hacia el equilibrio termodinámico de estas muestras requiere de tiempos extensos y que en equilibrio las muestras LBC6 y LBC7 consisten de una mezcla de al menos dos fases, una de simetría cúbica y otra de simetría hexagonal. Para el tratamiento a 750 °C (Figura 3.3c) se observa que la transición sucede hacia una fase hexagonal 2H, mientras que para el tratamiento a 850 °C (Figura 3.3d) la transición ocurre hacia una mezcla de 2H y 12H. Un comportamiento similar fue reportado recientemente para la fases perovskita  $Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  con x = 0.2 y 0.5 [38-43].



Figura 3.2: Patrones de XRD para las muestras a)  $La_{0.4}Ba_{0.6}CoO_{3-\delta}$  y b)  $La_{0.3}Ba_{0.7}CoO_{3-\delta}$  tratadas térmicamente en aire a varias temperaturas entre 400 y 1100 °C durante 6h. En el eje y se representó la raíz cuadrada de la intensidad para magnificar la presencia de reflexiones de baja intensidad.



Figura 3.3: Difractogramas de rayos X de LBC7 tratada térmicamente en aire a: a) 1150 °C por 4h y velocidad de enfriamiento de 1 °C / min, b) idem a) con enfriamiento a 5 °C / min, c) idem a) con un tratamiento extra a 750 °C por 10 días, en aire, d) idem a) con un tratamiento extra, en aire, a 850 °C por 10 días.

## 3.2.2 LBC8, LBC9 y LBC10

Los datos de rayos-X de la muestra LBC10 indican que la muestra es pura y la estructura cristalina es hexagonal 12H. En la literatura se han reportado una gran variedad de fases para el compuesto BaCoO<sub>3- $\delta$ </sub> debido a su gran no estequiométrica de oxígeno. Por ejemplo, si el valor  $\delta$  varía entre 0 y 0.2 la fase es hexagonal 2H [106], si  $\delta$  es 0.4 la fase resulta hexagonal 12H [16] y por último para valores de  $\delta \approx 0.8$  la fase transforma a una

perovskita de simetría cúbica (SG Pm-3m) [107]. El análisis de los patrones de difracción de las muestras LBC8 y LBC9 indica que las mismas no están constituidas por una sola fase, sin embargo no ha sido posible identificar todas las fases que coexisten en estas muestras. Para lograr identificar las fases presentes en LBC8 y LBC9, la muestra LBC8 fue tratada a 850 °C por 8 días en aire, para inducir la cristalización de las fases presentes. El análisis de los datos de rayos-X usando el método Rietveld muestra que la mezcla de fases está formada mayoritariamente por la fase hexagonal del tipo 12H, y una pequeña fracción de las fases hexagonal 2H y perovskita cúbica. A partir de estos resultados se deduce que en el equilibrio, las muestras con contenido de Ba en el rango  $0.6 \le x \le 0.9$ , consiste de una mezcla de fases. Cherepanov et al. [105] determinaron que el límite de solubilidad de Ba en los compuestos  $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  para obtener la fase cúbica es x = 0.8 para muestras tratadas térmicamente en aire a 1100 °C y luego enfriadas rápidamente en una placa fría de cobre. En este trabajo se obtuvieron muestras con simetría cúbica hasta x = 0.7. La diferencia entre ambos trabajos se debe a las distintas velocidades de enfriamiento utilizadas para ambos grupos de muestras lo cual modifica el contenido de oxígeno total de las muestras. Para confirmar este comportamiento se trataron térmicamente las muestras LBC8 y LBC9 a 1150 °C durante 48 h, en argón, para luego ser enfriadas a una velocidad de 5 °C / min. En la Figura 3.4 se incluyen los patrones de difracción de rayos-X de estas muestras. Los datos muestran que todos los picos corresponden a la fase cúbica perovskita. Por otro lado, cuando la muestra LBC8 es tratada en alta presión de oxígeno (p = 38 MPa) a T = 700 °C, se obtiene la fase hexagonal tipo 2H [106].

#### 3.2.3 LBC5

La muestra  $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$  (LBC5) sintetizada por SSR a 1150 °C, en aire, resultó ser pura con una estructura cristalina de simetría cúbica y celda unidad de parámetro de red a = 3.890 (1) Å. La estabilidad de la fase cúbica se verificó mediante un tratamiento a T = 750 °C, en aire, durante 10 días. Pudo observarse que la estructura cristalina mantuvo la simetría cúbica y su parámetro de red disminuyó a 3.887 (1) Å debido a la incorporación de oxígeno. Por otro lado cuando esta muestra se trata térmicamente en argón a T = 1150 °C durante 48 h y se enfría en la misma atmósfera se obtiene la fase doble perovskita LaBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub> [75-76, 81, 84]. En este caso los cationes de La/Ba se ordenan en capas a lo largo del eje c, dando lugar a una estructura cristalina tetragonal u ortorrómbica. En la Figura 3.5 se muestran los patrones de difracción de rayos-X de las muestras LBC5 sintetizada en argón a 1150 °C, por 48 h, con tratamientos extras a 600 °C y 1025 °C por 6 h, en aire. La muestra sintetizada en argón (Figura 3.5a) presenta una estructura cristalina ortorrómbica con parámetros de red a = 3.924 (1), b = 3.947 (1), y c = 7.692 (1) Å [81]. Luego del tratamiento térmico a 600 °C, en aire (Figura 3.5b), el contenido de oxígeno de la muestra aumenta, lo cual induce el cambio de la simetría de la estructura cristalina a tetragonal con parámetros de red de a = 3.907 (1) y c = 7.711 (1) Å [81]. El aumento de la simetría se debe al desordenamiento de las vacancias oxígeno [77]. Finalmente con el tratamiento adicional en aire a 1025 °C se recupera la simetría cúbica de LBC5 (Figura 3.5c) debido al desordenamiento de los cationes de Ba/La.



Figura 3.4: Patrones de rayos-X para las muestras LBC8 y LBC9 tratadas térmicamente a 1150 °C durante 24 h, en argón.



Figura 3.5: Patrones de difracción de la muestra LBC5 luego de los tratamientos térmicos: a) 1150 °C / 24 h en argón, b) idem a) con un tratamiento adicional a 600 °C durante 6 h en aire y c) idem b) con un tratamiento adicional a 1025 °C durante 6 h en aire.

## 3.2.4 BSCF y BCFN

Las muestras de BSCF y BCFN se sintetizaron por el método de SSR al igual que los compuestos LBCX para poder comparar y utilizar las propiedades de estos óxidos conductores mixtos como referencia. La estructura cristalina de las muestras BSCF y BCFN, después de un tratamiento térmico a 1100 °C / 24 h en aire, resultó ser cúbica. La misma fue refinada utilizando el grupo espacial de simetría *Pm-3m* con un parámetro de red de a = 3.9975 (5) Å y a = 4.0797 (5) Å para las muestras de BSCF y BCFN, respectivamente [26-27, 48-57].

En la Tabla 3.1 se detallan los parámetros de red, el volumen de la celda unidad, la temperatura de síntesis y la atmósfera utilizada en la síntesis de todos los compuestos puros descriptos en los párrafos anteriores.

Tabla 3.1: Temperatura de síntesis y atmósfera, grupo espacial de simetría, parámetro de red y						
volumen de la celda unidad normalizado por formula unidad para LBCX, BSCF y BCFN.						
X	Т	Grupo	a	b	С	V
	(° C)	espacial	(Å)	(Å)	(Å)	(Å <sup>3</sup> )
0.0	1200-aire	R-3c	5.441	5.441	13.089	55.94
0.1	1200-aire	R-3c	5.457	5.457	13.196	56.71
0.2	1200-aire	R-3c	5.466	5.466	13.278	57.24
0.3	1200-aire	R-3c	5.473	5.473	13.364	57.78
0.4	1200-aire	R-3c	5.483	5.483	13.416	58.22
0.5	1150-aire	Pm-3m	3.893	3.893	3.893	59.00
0.6	1150-aire	Pm-3m	3.916	3.916	3.916	60.08
0.7	1150-aire	Pm-3m	3.954	3.954	3.954	61.84
0.8	1150-argón	Pm-3m	4.026	4.026	4.026	65.25
0.9	1150-argón	Pm-3m	4.045	4.045	4.045	66.18
1.0	1050-argón	Pm-3m	4,072	4,072	4,072	67.52
1.0	950-aire	P6 <sub>3</sub> /mmc	5.662	5.662	28.474	65.88
BCFN	1100-aire	Pm-3m	4.079	4.079	4.079	67.86
BSCF	1100-aire	Pm-3m	3.997	3.997	3.997	63.89

Tabla 3.1: Temperatura de síntesis y atmósfera, grupo espacial de simetría, parámetro de red y volumen de la celda unidad normalizado por formula unidad para LBCX, BSCF y BCFN.

# 3.3 Contenido de oxígeno

La variación de la no-estequiométria de oxígeno en los compuestos  $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  ha sido determinada para las muestras con  $x \ge 0.5$ , en el rango de temperatura 100 < T < 900 °C. La Figura 3.6 muestra los datos experimentales para las muestras x = 0.5, 0.7 y 0.8 obtenidos a partir de mediciones termogravimetricas seguidas de una reducción de las muestras en 10% de H<sub>2</sub> a 950 °C. Para la muestra con x = 0.5, el contenido de oxígeno corresponde a la fase cúbica, dado que no se detectaron fases secundarias, mientras que

para los compuestos con x = 0.7 y 0.8 el contenido de oxígeno representa un valor promedio de las fases presentes debido a la coexistencia de las fases hexagonales y cúbicas. Todas las muestras exhiben un comportamiento similar, el contenido de oxígeno decrece con el aumento de temperatura lo cual indica que los átomos de oxígeno son removidos de la estructura cristalina. Los datos experimentales obtenidos para la muestra LBC5 coinciden con los que fueron reportados por Kim et al. [60]. A temperatura ambiente el valor  $\delta$  aumenta desde  $\delta$  = 0.06 a  $\delta$  = 0.15 a medida que el contenido de oxígeno total se obtuvo para la muestra x = 0.8 con un valor de 3- $\delta$  = 2.73. Finalmente, la variación del contenido de oxígeno entre 100 y 900 °C fue 0.21, 0.138 y 0.106 átomos de oxígeno total an estequiometría de oxígeno total de las muestras al mismo tiempo que reduce la variación del contenido total de oxígeno entre temperatura ambiente y 900 °C.



Figura 3.6: Contenido total de oxígeno en función de la temperatura, en aire, para las muestras La<sub>1-</sub>  $_xBa_xCoO_{3-\delta}$  con x = 0.5, 0.7 y 0.8.

## 3.4 Dilatometría

La expansión térmica total de los compuestos La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> fue determinada en el rango de temperatura 30 < T < 900 °C, en aire. Dos efectos contribuyen a la expansión total en estos óxidos de metales de transición: a) la expansión térmica, asociada a las vibraciones de los átomos en la red cristalina con la temperatura, y b) la expansión química, relacionada con las variaciones del contenido de oxígeno de la muestra [9]. De acuerdo con las mediciones termogravimétricas, la expansión química se vuelve significante a temperaturas mayores de T = 300-400 °C, cuando los átomos de oxígeno son removidos de la estructura cristalina. La Figura 3.7a muestra las curvas  $\Delta L/L_0$  vs. T para muestras con  $0.2 \le x \le 0.6$  donde  $\Delta L$  y L<sub>0</sub> representan la expansión lineal y la longitud inicial de la muestra, respectivamente. Las curvas  $\Delta L/L_0$  vs. T para la muestra x = 0.2 muestra una variación prácticamente lineal en todo el rango de temperatura, con un coeficiente de expansión lineal de 18.2 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> en el rango de temperatura entre 30 y 900 °C. A medida que el contenido de Ba aumenta desde x = 0.2 a 0.6,  $\alpha = L_0^{-1} \Delta L \Delta T^{-1}$ también aumenta hasta 26 x  $10^{-6}$  K<sup>-1</sup> debido a la contribución de la expansión guímica a temperaturas superiores a los 300-400 °C, lo cual queda expuesto por un incremento en la pendiente de la curva  $\Delta L/L_0$  vs. T. A temperaturas menores de 400 °C, donde se observa una leve variación en el contenido de oxígeno, la dilatación se debe únicamente a la contribución térmica. En esa región de temperaturas las curvas  $\Delta L/L_0$  vs. T se superponen resultando en un coeficiente de expansión constante de aproximadamente 18  $_{x}$  10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> para 0.2  $\leq$  x  $\leq$  0.6. En la Figura 3.7b se grafican las curvas  $\Delta$ L/L<sub>0</sub> vs. T para muestras con contenido de Ba  $x \ge 0.6$ . Para la muestra con x = 0.7, aún se observa un cambio en la pendiente por encima de 400 °C, lo cual indica la presencia de expansión química, aunque la expansión total es menor que la obtenida para la composición con x = 0.6. A medida que el valor nominal de Ba se incrementa, la contribución química desaparece, reduciendo el coeficiente de expansión, el cual alcanza para la muestra con x = 0.9 el valor mínimo  $16 \times 10^{-6} \text{ K}^{-6}$ . Este resultado se correlaciona con la variación de la no-estequiometría de oxígeno, que disminuye con el aumento del contenido de Ba debido al incremento de la fracción de fases hexagonales cuando x aumenta desde x = 0.6 hasta x = 0.8 y 0.9.

La Figura 3.8 ilustra la descripción previa de la variación del coeficiente de expansión con el contenido de Ba a diferentes rangos de temperatura. La reversibilidad de las medidas de expansión lineal fue evaluada a través de ciclos de enfriamiento y calentamiento para muestras con 0.6 < x < 0.9. Las curvas  $\Delta L/L_0$  vs. T para x entre 0.2 y 0.5 exhiben una pequeña separación durante un ciclo de temperatura. Este no es el caso de las muestras con x = 0.6 y 0.7 donde puede verse la presencia de histéresis en el rango de temperatura entre 300 y 600 °C (ver detalle en la Figura 3.7b). Este comportamiento está asociado con el hecho de que la velocidad de enfriamiento y calentamiento de 1 °C por minuto no es suficiente para asegurar el equilibrio durante el proceso de incorporación y remoción de oxígeno en estas muestras.



Figure 3.7: Variación del cambio de longitud relativo ( $\Delta L/L_0$ ) con la temperatura en aire para las muestras La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> con, a) x = 0.2, 0.4, 0.5, y 0.6 y b) x = 0.6, 0.7, 0.8, y 0.9. El detalle de la Figura 3.7b muestra la histéresis durante los ciclos de enfriamiento y calentamiento.

Finalmente se determinó el comportamiento de la expansión lineal con la temperatura de los materiales compuestos utilizados en la preparación de celdas simétricas para el estudio de la respuesta electroquímica. En todos los casos, los materiales compuestos fueron preparados mezclando los óxidos conductores mixtos y GDC en una proporción 1:1 en peso. La Figura 3.9 muestra las curvas  $\Delta L/L_0$  vs. T, para LBC6, el material compuesto de LBC6-GDC y GDC. Los valores de expansión total obtenidos para el rango de temperaturas entre 30 y 900 °C fueron 26 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> y 17 x 10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup> para LBC6 y LBC6-GDC, respectivamente, los cuales son similares a los valores reportados previamente en la literatura [55-58-70, 79]. Claramente, la incorporación de GDC para formar el material compuesto disminuye de manera significante la expansión total respecto a los valores obtenidos para la muestra LBC6 aunque resultan superiores a los valores de expansión para GDC. Un comportamiento similar ha sido encontrado para materiales compuestos preparados con cobaltitas otros LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub> у  $LnBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{6-\delta}$  con Ln = Pr, Nd, Sm y Gd mezclados con GDC o SDC [62, 67-70 79-80]. Adicionalmente la curva  $\Delta L/L_0$  vs. T para el material compuesto LBC-GDC, muestra la presencia de histéresis durante el ciclo de enfriamiento y calentamiento. Este comportamiento fue repetido en pastillas preparadas a temperaturas tan bajas como 900° C.



Figura 3.8: Variación del coeficiente de expansión α con el contenido de Ba en distintos rangos de temperatura



Figura 3.9: Variación del cambio de longitud relativo ( $\Delta L/L_0$ ) con la temperatura en aire para las muestras LBC6, LBC6-GDC y GDC.

La Figura 3.10 muestra las curvas  $\Delta L/L_0$  vs. T de los materiales compuestos de GDC con las muestras de los compuestos LBCX con x = 0.3, 0.5-0.9 y BSCF. Los valores de expansión total obtenidos para el rango de temperaturas entre 100 y 800 °C fueron aproximadamente 15 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> para 0.3  $\leq$  x  $\leq$  0.7 mientras que para x = 0.8 y 0.9 los valores fueron 13 y 10 x 10<sup>-6</sup>K<sup>-1</sup> respectivamente (ver Tabla 3.2). Al igual que en el caso del material compuesto LBC6-GDC, la curva  $\Delta L/L_0$  vs. T para los materiales compuestos LBC5-GDC y LBC7-GDC muestra la presencia de histéresis durante el ciclo de enfriamiento y calentamiento. En este caso las pastillas fueron preparadas a T = 900 °C durante 1h, en aire. Los datos de rayos-X obtenidos luego de la medición de dilatometría no revelan la presencia de fases secundarias producto de reactividad entre GDC y LBCX.



Figura 3.10: Variación del cambio de longitud relativo  $\Delta L/L_0$  con la temperatura en aire para los materiales compuestos de GDC con las muestras de los compuestos LBCX y BSCF. Las curvas se encuentran desplazadas respecto al origen para una mejor visualización.

Tabla 3.2: Coeficiente de expansión α entre 80-900 °C en aire para los compuestos LBCX , BSCF y BCFN									
Muestra	LBCX						BSCF	BCFN	
	0.2	0.4	0.5	0.6	0.7	0.8	8 0.9		
$\alpha$ ( x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )	18.47	22.56	25.83	27.27	22.83	17.1	.3 16.4	7 18.59	18.76
Coeficiente de expansión α entre 100-800 °C, en aire, para materiales compuestos utilizando GDC									
Muestra		LBCX						BSCF	
		0.3	0.5	0.6	0	.7	0.8	0.9	
α ( x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )		14.50	15.38	16.6	3 15	.30	13.50	10.43	15.22

Tabla 3.2: Coeficiente de expansión α entre 80-900 °C en aire para los compuestos LBCX , BSCF y BCFN

### 3.5 Conductividad eléctrica

La Figura 3.11 presenta las curvas de conductividad eléctrica en función de la temperatura, en aire, para LBCX con  $0.3 \le x \le 0.9$ . Los compuestos LBCX presentan conductividad mixta, siendo la conductividad de iones oxígeno aproximadamente 3 ordenes de magnitud menor que la conductividad electrónica [61]. Consecuentemente los datos experimentales mostrados en la Figura 3.11, corresponden, en buena aproximación, a la conductividad electrónica de los materiales. En todos los casos, las muestras con x  $\le$  0.7, para valores de T superiores a 400 °C, la conductividad eléctrica decae con el aumento de la temperatura. Este comportamiento esta correlacionado con el aumento de la concentración de vacancias de oxígeno para valores de T aproximadamente mayores a 400 °C. La creación de vacancias de oxígeno produce la reducción de los iones Co<sup>4+</sup> a Co<sup>3+</sup>. Este proceso puede ser descripto mediante reacciones químicas de defectos. Utilizando la notación de Kröger-Vink, si consideramos que los portadores son localizados, la ecuación resulta:

$$O_0^{x} + 2Co_{Co} \leftrightarrow V_0^{*} + 2Co_{Co}^{x} + \frac{1}{2}O_2 \uparrow$$

$$\tag{1}$$

donde  $O_0^x$  corresponde a los átomos de oxígeno en la estructura cristalina,  $Co_{Co}^x$  y  $Co_{Co}^{*}$  a los átomos de Co con estado de oxidación 3+ y 4+, respectivamente,  $V_0^{*}$  a una vacancia de oxígeno doblemente positiva respecto de la red y  $O_2$  representa el oxígeno removido de la estructura cristalina.

Por el contrario si los portadores de carga son considerados no localizados la ecuación de defectos resulta:

$$O_O^x + 2h^{\bullet} \leftrightarrow V_O^{\bullet \bullet} + \frac{1}{2} O_2 \uparrow \tag{2}$$

Donde h son los portadores de carga positivos o huecos. Es decir que el incremento de la concentración de vacancias con la temperatura reduce la concentración de huecos y por lo tanto la conductividad eléctrica. En este caso la conductividad eléctrica es de tipo p y viene dada por la relación:

$$\sigma \approx e \ p \ \mu_p \tag{3}$$

donde *p* es la concentración de huecos y  $\mu_p$  la movilidad. El mayor valor de  $\sigma$  se obtuvo para la muestra con x = 0.4 con un valor máximo de aproximadamente 3000 S/cm. Mientras que para x = 0.3, 0.5-0.6 el valor fue ~ 1000 S/cm a temperatura ambiente y ~ 200 S/cm a 900 °C. Por el contrario, para las muestras con x > 0.7 la conductividad eléctrica aumenta con la temperatura. Luego de obtener el valor máximo para x = 0.4 se observa que  $\sigma$  disminuye para las muestras con x > 0.4. La sustitución de La<sup>3+</sup> por Ba<sup>2+</sup> puede describirse según las siguientes reacciones:

$$BaCoO_3 \ LaCoO_3 \ Ba_{La}^{-1} + Co_{Co}^{-1} + 3 \ O_O^{-x}$$

$$\tag{4}$$

$$BaCoO_3 \ LaCoO_3 \ Ba_{La}^{\dagger} + h^{\bullet} + Co_{Co}^{\phantom{C}x} + 3 \ O_0^{\phantom{C}x}$$
(5)

Según los portadores que se generan sean localizados o no localizados. Al mismo tiempo la no-estequiometría de oxígeno es regulada por las ecuaciones (1) o (2) según el caso. Si suponemos que los portadores de carga son no localizados, la constante de equilibrio resulta:

$$[K_{II}] = \frac{[V_O^{\bullet\bullet}]pO_2^{1/2}}{[O_O^{x}][h^{\bullet}]}$$
(6)

Es decir que si la concentración de portadores aumenta, debido a la sustitución de  $La^{3+}$  por  $Ba^{2+}$ , el sistema tenderá a aumentar la concentración de vacancias para lograr el equilibrio. En este caso, la presencia de vacancias de oxígeno afecta la conductividad eléctrica del material. Por otra parte, el cation  $Ba^{2+}$  es de mayor tamaño que  $La^{3+}$ ,  $r_{La+3}^{XII} = 1.36\text{\AA} < r_{Ba+2}^{XII} = 1.61\text{\AA}$  [102] por lo que el reemplazo de  $La^{3+}$  por  $Ba^{2+}$  produce un incremento en el tamaño de la celda unidad, y una disminución de la covalencia del enlace B-O que disminuye la conductividad eléctrica del material.

Para las muestras con x > 0.6 se observa una discontinuidad en la variación de la conductividad eléctrica con la presencia de histéresis a T ~ 900 °C, en aire. La histéresis es más notoria cuanto mayor es el contenido de Ba. Diversos autores han reportado una perdida de oxígeno a T ~ 900 °C en muestras con alto contenido de bario y cobalto mediante experimentos de TGA [38-39, 44, 48, 53, 108]. El salto en el contenido de oxígeno ha sido asociado al cambio de estado de valencia del catión B, en este caso de  $Co^{3+}$  a  $Co^{2+}$  debido a la incorporación de Ba [48, 108]. Otros autores señalan la presencia de un cambio de fase, de la fase hexagonal a la fase cúbica [38]. Recordemos que la estructura cristalina del compuesto BaCoO<sub>3-δ</sub> con δ ~ 0.8 tiene simetría cúbica mientras que cuando  $\delta < 0.6$  la fase resulta hexagonal. Por lo tanto es de esperarse que a T ~ 900 °C, en aire, la fracción de fase hexagonal presente en estas muestras transforme a la fase

cúbica [38]. La Figura 3.12 muestra los patrones de difracción de rayos-X para la muestra de LBC7 obtenidos "in situ" en alta temperatura. Previamente, la muestra fue sintetizada



Figura 3.11: Conductividad eléctrica de los compuestos LBCX medida en aire.



Figura 3.12: Difractogramas de rayos-X ( $\lambda = 1.18$  Å) para la muestra LBC7 en el rango de temperatura entre 70-1000 °C. los datos experimentales fueron obtenidos en la línea D10B de difracción de rayos-x de alta temperatura del LNLS.

a 1150 °C y recocida a 750 °C durante 10 días en aire, los datos experimentales se obtuvieron incrementando la temperatura desde 20 a 1000 °C en aire. A 950 °C se puede observar como la fase hexagonal desaparece y se forma una fase cúbica. A partir de estos resultados se concluye que la histéresis observada en las medidas de conductividad eléctrica en las muestras con alto contenido de Ba esta asociado a la transformación de la fase hexagonal a la fase cúbica.

Finalmente, en la Figura 3.13 se muestra la variación de la conductividad eléctrica ( $\sigma$ ) con la temperatura para LBC6 y para el material compuesto de LBC6-GDC entre 30 y 900 °C, en aire. La mezcla de GDC y LBC6 reduce los valores de conductividad en todo el rango de temperatura respecto de los valores obtenidos para la muestra LBC6. La diferencia es remarcable a bajas temperaturas donde  $\sigma$  decrece aproximadamente 3 órdenes de magnitud. Por ejemplo a 100 °C, el valor de  $\sigma$  cambia desde 1200 S cm<sup>-1</sup> para LBC6 a 1 S cm<sup>-1</sup> para el material compuesto. Como ya vimos en los párrafos anteriores a medida que la temperatura crece, la conductividad eléctrica de LBC6 decrece, alcanzando un valor de 150 S cm<sup>-1</sup> a 900 °C. Simultáneamente, la conductividad eléctrica del material compuesto se incrementa, reduciendo la diferencia observada a bajas temperaturas. Resultados similares se observaron para materiales compuestos de LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+ $\delta$ </sub> (Ln = Pr, Gd) con SDC[68-69].



Figura 3.13: Conductividad eléctrica en función de la temperatura en aire para LBC6 y el material compuesto LBC6 + GDC.

## 3.6 Compatibilidad química de LBCX con GDC y Pt

Con el objeto de investigar la reactividad química entre los materiales de cátodo con el electrolito o los colectores de corriente de Pt, se utilizaron mezclas de LBCX con GDC o con negro de Pt en una relación 1:1 en peso. Las muestras fueron tratadas térmicamente entre 800-1100 °C durante 6 horas, en aire. La Figura 3.14 muestra los patrones de rayos-X de las mezclas de LBC6+GDC a 25 °C y luego de un tratamiento térmico a 1000 y 1100 °C. A 1000 °C todas las reflexiones corresponden a LBC6 y GDC, es decir que no se observan diferencias con el difractograma de la mezcla sin ningún tratamiento, lo cual indica que LBC6 es químicamente compatible con GDC por debajo de 1000 °C. Por otro lado, a 1100 °C se observan picos adicionales correspondientes a la formación de BaCeO<sub>3</sub> [109] y CoO. Debido a la formación de BaCeO<sub>3</sub>, el contenido de bario de la fase LBC6 tiende a decrecer y el contenido de Gd de la fase con GDC tiende a incrementarse.



Figura 3.14: Patrones de rayos-X de la mezcla La<sub>0.4</sub>Ba<sub>0.6</sub>CoO<sub>3.8</sub>-GDC a) sin tratamiento térmico, b) tratada térmicamente a 1000 °C y c) tratada térmicamente 1100 °C durante 6 h en aire.

Este comportamiento esta relacionado con el desplazamiento de las reflexiones de LBC6 hacia ángulos mayores y los de GDC hacia ángulos menores. La presencia de BaCeO<sub>3</sub> fue identificada por Kim et al. [64] y Gu et. al. [77] con mezclas de GdBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+ $\delta$ </sub>-Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> y La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3- $\delta$ </sub>-Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> tratadas a 1100 °C, respectivamente.

La Figura 3.15 muestra los patrones de difracción de rayos-X para la mezcla preparada con el compuesto LBC7 y tratada térmicamente a 900, 1000 y 1100 °C. A T = 1000 °C se observa la presencia de un pico pequeño sobre el lado derecho de la reflección principal del GDC ( $2\theta = 28.5^{\circ}$ ) que corresponde a la fase perovskita BaCeO<sub>3</sub>. A T = 1100 °C esta reflexión resulta tan intensa como la reflexión principal del GDC, indicando la coexistencia de CoO, GDC, BaCeO<sub>3</sub> y la fase perovskita cúbica de La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub>, esta última con el contenido de Ba menor al original. Un resultado similar se obtuvo para las muestras con x > 0.5 mezcladas con GDC y tratadas a 1100 °C cuyos patrones de difracción de rayos-X se presentan en la Figura 3.16. Puede verse que la fracción de BaCeO<sub>3</sub> aumenta con el incremento del contenido de Ba en los compuestos LBCX. En la Tabla 3.3, se muestran las fases presentes en las mezclas LBCX+GDC en el rango de temperaturas  $400 \le T \le 1000$  °C. Por otro lado, no se observó reactividad química de los compuestos  $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  con Pt hasta T = 1000 °C, en aire. A partir de estos resultados, las celdas simétricas utilizadas para el estudio de la respuesta electroquímica de LBCX como material de cátodo fueron preparadas a T = 1050 °C para valores de x entre 0 y 0.7 y a T = 900 °C para contenidos de Ba x = 0.8 y 0.9. Por otro lado, la compatibilidad química de BSCF con GDC y SDC ha sido estudiada por Wang et al. [27] reportando reactividad química a partir de 1000 °C [31]. De todas maneras, la estabilidad del material de cátodo fue monitoreada por difracción de rayos-X para las celdas antes y después de las mediciones de impedancia. La observación de estos datos indicó que la fase cúbica permanece estable durante estas mediciones.



Figura 3.15: Patrones de rayos-X con de la mezcla  $La_{0.3}Ba_{0.7}CoO_{3-\delta} + GDC$  a) sin tratamiento térmico b) calcinado a 900 °C, c) 1000 °C y, d) 1100 °C durante 6 h, en aire. En el eje de las abscisas se represento la raíz cuadrada de la intensida para amplificar las reflexiones de baja intensidad.



Figura 3.16: Patrones de rayos-X de la mezcla de LBCX + GDC tratada térmicamente a 1100 °C durante 6 h, en aire. a) LBC5 + GDC sin tratamiento térmico b) LBC5 + GDC, c) LBC6 + GDC d) LBC7 + GDC d) LBC8 + GDC. En el eje de las abscisas se represento la raíz cuadrada de la intensidad para amplificar las reflexiones de baja intensidad.

Ta	Tabla 3.3 Reactividad de los materiales LBCX y GDC						
r		Temperatura					
л	400 °C a 900 °C	1000 °C	1100 °C				
0.2							
0.5							
0.6	La <sub>1-x</sub> Ba <sub>x</sub> CoO <sub>3- δ</sub>		$La_{1-z}Ba_zCoO_{3-\delta} + GDC + CoO +$				
0.7	+ GDC	$La_{1-z}Ba_zCoO_{3-\delta}$ +	BaCeO <sub>3</sub>				
0.8		$GDC + CoO + BaCeO_3$					
0.9							

Tabla 3.3 Reactividad de los materiales LBCX y GDC

# 3.7 Respuesta Electroquímica

#### 3.7.1 Configuración de la celda simétrica

Durante la preparación de las celdas electroquímicas utilizando los materiales LBCX como electrodo y GDC como electrolito se detectaron problemas de adherencia debido a la gran diferencia entre los valores de los coeficientes de expansión de LBCX y GDC. Una de las opciones usualmente utilizadas para solucionar este problema es incrementar la temperatura de pegado del electrodo, aunque en este caso la reactividad química entre el electrodo y el electrolito limita la temperatura máxima que se puede utilizar. Para solucionar este inconveniente se introdujo una capa porosa de GDC no mayor a ~20 µm de espesor entre el electrodo y el electrolito debido a la superficie rugosa de la capa extra de GDC, la cual incrementa el número de puntos de contacto entre ambos materiales. Otra opción que permite reducir el problema de adherencia debido a las diferencias en los coeficientes de expansión es la introducción de una capa intermedia de material compuesto LBCX-GDC en una relación 1:1 en peso sobre la capa porosa de GDC. En la

Figura 3.17 se presenta el esquema para las 3 configuraciones de celdas simétricas usadas durante las mediciones de espectroscopía de impedancia. Estas configuraciones son:

A) LBCX poroso/GDC poroso/GDC denso/GDC poroso/LBCX poroso

B) Material compuesto de LBCX-GDC poroso/GDC poroso/GDC denso/GDC poroso/
 Material compuesto de LBCX-GDC poroso

C) LBCX poroso/ Material compuesto de LBCX-GDC poroso/GDC poroso/GDC denso/GDC poroso/ Material compuesto de LBCX-GDC poroso/ LBCX poroso



Figura 3.17: Configuraciones de celdas simétricas utilizadas en este capítulo.

El arreglo de la celda C es usualmente conocido como cátodo "graded" o cátodo con gradiente de composición y se ha usado para reducir la diferencia de expansión con la temperatura entre cobaltitas y electrolitos de zirconia estabilizada con itria (YSZ) o LSGM [31, 60]. La capa porosa de GDC es usualmente introducida entre YSZ y la cobaltita para evitar la reactividad química en la interfase de la cobaltita-YSZ [31].

## 3.7.2 Configuración óptima de la celda electroquímica

El uso de materiales compuestos como cátodo ha sido estudiado con anterioridad en diversos trabajos [27-28, 55, 62, 67-70, 80, 83, 86, 88-90]. En general, los resultados experimentales indican que el rendimiento del electrodo aumenta con el uso de estos materiales. Uno de los parámetros más importantes que afectan este tipo de electrodo es la relación en peso del conductor mixto y el electrolito, cuyo valor óptimo depende entre otros parámetros de la composición y la microestuctura, la cual es usualmente controlada con el método de síntesis [89]. Así es posible encontrar estudios previos sobre el rendimiento electroquímico de materiales compuestos usando distintas relaciones de peso [27, 55, 68-69, 77, 79, 88]. En particular Gu et al. [77] obtuvo que la relación óptima para

el material compuesto  $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta} - Sm_{0.2}Ce_{0.8}O_{1.9}$  es 1:1 en peso. En este caso el material  $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$  fue preparado por el método de reacción de estado sólido. Similarmente, Kim et al. [62] también encontraron que la relación óptima para el material compuesto  $SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$  - GDC es 1:1 en peso. Al igual que el caso anterior el material de catodo  $SmBa_{0.5}Sr_{0.5}Co_2O_{5+\delta}$  fue preparado por reacción de estado sólido. A partir de estos resultados, los materiales compuestos de LBCX-GDC utilizados en esta tesis fueron preparados utilizando la relación 1:1 en peso.

La Figura 3.18 muestra el diagrama de impedancia medido a 600 °C, en aire, para las 3 celdas preparadas con LBC6. El valor de  $R_p$  obtenido para cada electrodo fue de 0.140, 0.125 y 0.071  $\Omega$  cm<sup>2</sup> para las celdas A, B y C, respectivamente, mostrando que la configuración C que utiliza un electrodo con un gradiente de composición provee el menor valor de  $R_p$  para el rango de temperatura entre 400 y 700 °C. Para poder comparar estos valores con otros materiales de cátodo se midió una celda con la configuración C usando BSCF en lugar de LBC6 como electrodo. En este caso el valor de la resistencia de polarización fue de 0.065  $\Omega$  cm<sup>2</sup> a 600 °C.



Figura 3.18: Espectro de impedancia compleja para LBC6 en aire a 600 °C para las celdas A, B y C.

Este resultado indica que la incorporación del material compuesto LBCX-GDC en la configuración del cátodo mejora el rendimiento de la celda. Este material tiene algunas características en común con el material compuesto BSCF-SDC usado por Wang et al. [27]. Por ejemplo, como BSCF, LBC6 tiene simetría cúbica y elevada conductividad iónica de iones oxígeno, similar a lo observado en las dobles perovskita LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+8</sub> (Ln = Pr, Nd, Sm) [61], cuya estructura cristalina no es cúbica. Además como se verá mas adelante la microestructura del material LBCX-GDC muestra pequeñas partículas de GDC de 0.1-0.5  $\mu$ m adheridas sobre toda la superficie de los granos cerámicos de LBC6 cuyo diámetro es mayor a 1  $\mu$ m. Por otra parte, en el caso del electrodo LBC6 no se detectó reactividad química mediante difracción de rayos-X, por lo cual nuestros resultados no coinciden completamente con el modelo sugerido por Wang et al. [27], quien menciona que la presencia de una fase secundaria, producto de la reactividad entre BSCF y GDC en la interfase electrodo-electrolito mejora el rendimiento del electrodo.

Finalmente, la capa superior de LBC6 en la celda C probablemente ayuda a mejorar el contacto del cátodo con el colector de corriente (malla de Pt) como consecuencia de que en el rango de temperatura entre 20 y 900 °C, la conductividad eléctrica del compuesto LBC6 es más de un orden de magnitud mayor que la obtenida para el material compuesto (ver Figura 3.13). El efecto de la colección de corriente y el método de preparación del material de electrodo fue recientemente estudiado por Guo et al. [32]. Los autores mostraron que una capa de LaCoO<sub>3</sub> depositada sobre el cátodo de BSCF como colector de corriente reduce  $R_p$ . De manera similar, en nuestro caso, la última capa en la celda C mejoraría la colección de corriente de las celdas ayudando a reducir los valores de  $R_p$ .

La Figura 3.19 muestra un gráfico de Arrhenius de la resistencia de polarización de las celdas A, B y C preparadas con LBC6 y de la celda C preparada con BSCF como material de electrodo. La energía de activación ( $E_a$ ) de las curvas ln  $R_p$  vs. 1/T fueron 1.31, 1.22 y 1.24 eV para las celdas A, B y C preparados con LBC6, respectivamente. Sistemáticamente, los menores valores de  $R_p$  fue obtenidos con la celda C. Los valores de  $R_p$  a 600 °C fueron 0.071 y 0.065  $\Omega$ cm<sup>2</sup> para la celda C preparada con LBC6 y BSCF, respectivamente. Estos valores para cátodos producidos por el método de reacción de

estado sólido son comparables a los mejores reportados en la literatura para BSCF. Por ejemplo, Wang et al. [27] han reportado valores de 0.1 y 0.066  $\Omega$ cm<sup>2</sup>, a 600 °C para BSCF y el material compuesto de BSCF-GDC.



Figura 3.19: Diagrama de Arrhenius de la resistencia de polarización del electrodo LBC6, en la configuración de celda A, B y C y de BSCF en la configuración de celda C.

#### 3.7.3 Microscopía electrónica de barrido (SEM)

La Figura 3.20 muestra una imagen obtenida por SEM de la superficie y la sección transversal de dos celdas con la configuración C usando LBC6 y BSCF como material de electrodo. Las imágenes SEM mostraron que existe buena adherencia del electrodo y contacto continuo en la interfase electrodo-electrolito. Puede verse que el tamaño de los granos cerámicos de LBC6 y BSCF es mayor a 1  $\mu$ m, mientras que el tamaño de las partículas de GDC formando el material compuesto se encuentra entre 0.1 y 0.5  $\mu$ m. Es de notar que las partículas de GDC están localizadas en la superficie de los granos cerámicos de LBC6, como claramente se observa en la Figura 3.20c. El espesor de la capa porosa de GDC, del material compuesto LBC-GDC y de la cobaltita fueron estimados a partir de las imágenes SEM en 20, 40 y 25  $\mu$ m, respectivamente. La Figura 3.20a muestra la superficie de la capa porosa de LBC6 y BSCF donde pueden ser observadas algunas pequeñas fisuras.



Figura 3.20: Micrografía SEM de la celda C para LBC6 y BSCF luego de las medidas de impedancia: a) superficie de la celda, b) sección transversal y c) magnificación del material compuesto LBC6-GDC

#### 3.7.4 Respuesta electroquímica de los materiales LBCX

La respuesta electroquímica de los electrodos fue estudiada mediante mediciones de espectroscopía de impedancia en el rango de temperatura 400 < T < 700 °C en aire. Las Figuras 3.21-3.23 muestran la variación del diagrama de impedancia con la temperatura para las muestras x = 0.5, 0.7 y 0.8, respectivamente. El diagrama de impedancia de las muestras consiste típicamente de dos arcos referidos como de baja frecuencia (LF) y de alta frecuencia (HF) dependiendo del rango de frecuencia que describan. En el límite de alta frecuencia los valores de impedancia se vuelven positivos, lo que indica una contribución inductiva del instrumental de medición y de los cables. Además los datos de impedancia fueron ajustados usando el modelo de circuitos equivalentes compuesto por una inductancia L en serie con una contribución ohmica de la celda Rohm y dos elementos (R<sub>i</sub>, CPE) consistentes de una resistencia R<sub>i</sub> en paralelo con un elemento de fase constante  $CPE = 1/B(jw)^p$  donde B es una constante que no depende de la frecuencia y el parámetro p puede variar desde p = 1 para un capacitor puro, a p = -1 para una inductancia pura. Las Figuras 3.21-3.23 también muestran el circuito equivalente usado para el ajuste de los datos de impedancia como también el fiteo obtenido para cada temperatura (línea llena). En general la calidad de los ajustes usando un elemento Warburg (ver apendice B) en serie con un elemento R//CPE resultó inferior o similar al obtenido usando dos elementos R//CPE. Los arcos LF y HF reflejan los procesos que tienen lugar durante la reacción de reducción de oxígeno en el electrodo a una dada temperatura, en aire, que incluye la difusión de las moléculas de oxígeno a través de los poros del electrodo, la adsorción y disociación de la molécula de oxígeno, la incorporación de oxígeno en la superficie del electrodo, la difusión en la superficie o a través de la red cristalina de las distintas especies de oxígeno, y el intercambio de carga tanto en la interfase electrodo-electrolito, como en la interfase colector de corriente-electrodo. Del ajuste de los datos experimentales se observó que el valor de capacitancia CLF obtenido del ajuste del arco LF varía a medida que se incrementa la temperatura desde 1.1 a 7.7 F/cm<sup>2</sup> mientras que la frecuencia característica cambia desde 0.5 hasta 2 Hz. Como se verá en los Capítulos 4 y 5 mediante mediciones a distintas presiones parciales de oxígeno (pO<sub>2</sub>), estos valores de capacitancia y frecuencia son de esperarse para la difusión de O<sub>2</sub> a través de la fase porosa del electrodo. Por otro lado, los valores de capacitancia obtenidos del arco HF
varían desde 6.5 x 10<sup>-2</sup> hasta 1.6 x 10<sup>-1</sup> F/cm<sup>2</sup> mientras la frecuencia característica varía desde 25 hasta 2 x  $10^3$  Hz a medida que la temperatura cambia de 450 a 700 °C. Otros investigadores han reportado diagramas de impedancia formados por dos arcos en este rango de temperaturas cuando el electrodo consiste de un material compuesto preparado con una cobaltita y GDC. En particular, Dusastre y Kilner [88] reportaron un arco HF a T = 500 °C con una frecuencia característica del orden de 6 KHz y capacitancia de  $10^{-5}$  F/cm<sup>2</sup>. mientras que Murray et al. [110] midieron el arco HF a 750 °C con una frecuencia característica del orden de 1 KHz. En ambos casos el arco HF fue asignado a la trasferencia de iones O<sup>2-</sup> entre el electrodo y el electrolito. Los valores de frecuencia característica obtenidos en este trabajo para el arco HF para el electrodo con x = 0.7 aumentan con la temperatura, y su magnitud a 700 °C , f ~ 2 x  $10^3$  Hz, resulta comparable a los valores obtenidos en publicaciones previas [88]. De todas maneras los valores de capacitancia son aproximadamente 4 órdenes de magnitud más altos que aquellos esperados para transferencia de iones en la interfase electrodo-electrolito. Baumann et al. [111] encontraron que la introducción de GDC entre la capa del electrodo La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> y el electrodito de YSZ, preparado por deposición de láser pulsado, reduce la resistencia de polarización de transferencia de carga pero incrementa la capacitancia al menos por un orden de magnitud. En nuestro caso, si asignamos el arco HF al proceso de transferencia de iones en la interfase electrodo-electrolito, la introducción de una capa porosa de GDC puede explicar en parte el incremento en la capacitancia asociado a este arco.

En la Figura 3.24, se presentan los diagramas de espectroscopía de impedancia obtenidos para una celda con la configuración C a 600 °C para electrodos preparados con La<sub>1</sub>. <sub>x</sub>Ba<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> con x entre 0.2 y 0.9. Todos estos diagramas de impedancia están compuestos de dos arcos semejantes a los discutidos en las Figuras 3.21-3.23. La resistencia de polarización ( $R_p$ ) fue determinada por la relación  $R_p = R_{HF} + R_{LF}$ , donde  $R_{HF}$  y  $R_{LF}$  son las resistencias de polarización correspondientes a los procesos de alta y baja frecuencia obtenidos del fiteo de los diagramas de impedancia usando el circuito equivalente de la Figura 3.21.

La variación de R<sub>p</sub> con el contenido de Ba a 600 °C es ilustrado en la Figura 3.25. A medida que el contenido de Ba aumenta el valor de R<sub>p</sub> disminuye, alcanzando los valores mínimos para contenidos de Ba entre x = 0.4 y 0.7 con un valor de R<sub>p</sub> de ~ 0.065  $\Omega$ cm<sup>2</sup>. Para las muestras con x = 0.8 y 0.9, los valores de R<sub>p</sub> se incrementan.



Figura 3.21: Evolución del espectro de impedancia compleja con la temperatura ( $450 \le T \le 700^{\circ}$  C) para la configuración de celda C utilizando la muestra LBC5 en aire. La línea sólida corresponde al ajuste de los datos experimentales usando el circuito equivalente mostrado en la parte superior de la figura. En la figura se indica la frecuencia de los datos experimentales.



Figura 3.22: Evolución del espectro de impedancia compleja con la temperatura ( $450 \le T \le 700^{\circ}$  C) para la configuración de celda C utilizando la muestra LBC7 en aire. La línea sólida corresponde al ajuste de los datos experimentales usando el circuito equivalente mostrado en la parte superior de la figura. En la figura se indica el logaritmo de la frecuencia de los datos experimentales.



Figura 3.23: Evolución del espectro de impedancia compleja con la temperatura ( $450 \le T \le 700$  °C) para la configuración de celda C utilizando la muestra LBC8 en aire. La línea sólida corresponde al ajuste de los datos experimentales usando el circuito equivalente mostrado en la parte superior de la figura. En la figura se indica la frecuencia de los datos experimentales.



Figura 3.24: Variación del espectro de impedancia compleja con el contenido de Ba en aire a 600 °C

La curva de  $R_p$  vs. x obtenida en este trabajo resulta análoga a la reportada por Ishihara et al. [74-75] para la variación del sobrepotencial del cátodo en función del contenido de Ba en celdas SOFC unitarias. Los autores han asignado el alto rendimiento de los cátodos de los compuestos La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> a la combinación de la alta superficie activa para la disociación de la molécula de oxígeno y a la alta conductividad eléctrica de estos materiales. En nuestro caso, la utilización de material compuesto disminuye la resistencia de polarización, aunque la conductividad total del electrodo también disminuye. Este comportamiento indica que el electrolito que forma parte del material compuesto juega un rol fundamental en el comportamiento electroquímico que actualmente se encuentra en discusión. La Figura 3.25 incluye los valores de  $R_p$  (línea punteada) reportados en la literatura para electrodos preparados a partir de la mezcla de una cobaltita y un electrolito. Además, se incluye el resultado obtenido para la celda C preparada con BSCF. Puede observarse que los electrodos preparados con un gradiente de composición con los materiales LBCX con  $0.4 \le x \le 0.7$  tienen rendimientos comparables a los obtenidos utilizando BSCF con la misma configuración de electrodo.



Figura 3.25: Resistencia de polarización ( $R_p$ ) de los electrodos correspondientes a la celda simétrica C preparadas con los materiales  $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  en función del contenido de bario a 600 °C. Para comparación se incluyeron los valores  $R_p$  reportados por otros autores usando materiales compuestos como electrodo. A) 50% wt LaBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-\delta</sub> + 50% wt Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> [77], B) 70% wt PrBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-\delta</sub> + 30% wt Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> [69], C) 50% wt La<sub>0.2</sub>(Ba<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.6</sub>)<sub>0.8</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>6-\delta</sub> + 50% wt Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> [34], D) LaBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-\delta</sub> = 78], E) 50% wt SmBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub> + 50% wt Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>1.95</sub> [63], F) 50% wt Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> + 50% wt Gd<sub>0.1</sub>Ce<sub>0.9</sub>O<sub>1.95</sub>, preparada para este trabajo. G) 70% wt Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> + 30% wt Sm<sub>0.2</sub>Ce<sub>0.8</sub>O<sub>1.9</sub> [27].

La evolución de  $R_p$  con la temperatura en un ciclo de enfriamiento y calentamiento es mostrado en la Figura 3.26 en un diagrama de Arrhenius. Las energías de activación calculadas a partir de los datos experimentales son ~ 1 eV para electrodos preparados con  $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  y ~ 0.83 eV para electrodos preparados con BSCF. Como se observa en la Figura 3.26, la mayoría de los electrodos presentan un incremento del valor de R<sub>p</sub> a medida que la muestra es sometida a ciclos de calentamiento y enfriamiento.



Figura 3.26: Grafico de Arrhenius de la R<sub>p</sub> para las muestras de LBCX usando una celda tipo C en aire durante el ciclo de enfriado y calentamiento en el rango de temperatura de 400-700° C.

#### 3.8 Conclusiones

En este capítulo la solución sólida LBCX ha sido estudiada en relación a la estabilidad estructural, expansión térmica y química, conductividad eléctrica y la respuesta electroquímica para el uso como material de cátodo de IT-SOFC. Las muestras preparadas por SSR a 1100-1200 °C, en aire, y enfriadas a 5° C/ min resultaron ser

monofásicas para contenidos de Ba $0.0 \le x \le 0.7$  y x = 1.0. La simetría de la estructura cristalina resultó ser romboédrica para  $0.0 \le x \le 0.4$ , cúbica para  $0.5 \le x \le 0.7$  y hexagonal 12 H para x =1.0. La fase cúbica de las muestras con contenido de Ba $0.6 \le x$  $\leq 1.0$  resultaron ser metaestables para T < 1000 °C, en aire, presentando un mezcla de fases hexagonales 2H, 12H y cúbica. El coeficiente de expansión total  $\alpha$  de las muestras LBCX alcanza un máximo valor de 26 x  $10^{-6}$  K<sup>-1</sup> para x = 0.6 y un mínimo valor de 16 x  $10^{-6}$  K<sup>-1</sup> para x = 0.8 y 0.9. La disminución en el valor de  $\alpha$ , cuando el contenido de Ba varía desde x = 0.6 a x = 0.9, se debe a la reducción de la contribución de la expansión química producto de la mezcla de fases para las muestras de alto contenido de Ba. El material compuesto preparado con GDC y LBCX produce una disminución en el valor de  $\alpha$  que para x = 0.6 corresponde a un valor de 16 x 10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> mientras que para x = 0.9 el valor es 10 x  $10^{-6}$  K<sup>-1</sup>. La conductividad eléctrica  $\sigma$  presenta un valor máximo de aproximadamente 3000 S/cm a T = 400 °C para contenido de Ba x = 0.4. A medida que aumenta el contenido de Ba, σ disminuye alcanzando un valor de 50 S/cm a 400 °C para x = 0.8-0.9. Debido a problemas de adherencia entre los electrodos de LBCX y el electrolito de GDC se testearon tres configuraciones de electrodos utilizando LBC6 como electrodo. Las configuraciones de electrodo probadas fueron: a) capa porosa de GDC, b) material compuesto y c) gradiente de composición. El electrodo con gradiente de composición resultó tener el menor valor de resistencia de polarización y fue utilizado como electrodo para los materiales LBCX. Las mediciones de espectroscopía de impedancia compleja se realizaron utilizando celdas simétricas en el rango de temperaturas  $400 \le T \le 700$  °C, en aire. La variación de la resistencia de polarización con el contenido de Ba muestra un mínimo en el valor de  $R_p \sim 0.065-0.075 \ \Omega \ cm^2$  para  $0.4 \le$  $x \le 0.7$  a T = 600 °C, este valor de R<sub>p</sub> es comparable con los menores valores reportados en la literatura para materiales compuesto.

## **Capítulo 4**

# Estabilización de la fase perovskita cúbica en los compuestos $Ln_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (Ln = La, Nd)

#### 4.1 Introducción

En el capítulo anterior, se ha estudiado el diagrama de fases y la resistencia de polarización de los materiales de electrodo de la línea de composición La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> (LBCX) con énfasis en el contenido de Ba de  $0.5 \le x \le 1.0$ . En este caso la perovskita cúbica fue obtenida para  $0.5 \le x \le 0.7$ , aunque para x = 0.6 y 0.7, la perovskita ha mostrado ser metaestable en aire por debajo de T = 1000 °C transformando a una mezcla de una fase cúbica y fases hexagonales, similar a lo observado en Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> [38-43]. A pesar este de comportamiento, los valores de R<sub>p</sub> ~ 0.065-0.075  $\Omega$  cm<sup>2</sup> obtenidos a 600 °C, para los electrodos con contenido de Ba  $0.5 \le x \le 0.7$  y utilizando un cátodo con gradiente de composición son promisorios. La formación de la estructura cristalina con diferente simetría (cúbica, hexagonal, ortorrómbica, tetragonal o romboédrica) para compuestos de fórmula ABO<sub>3</sub> es usualmente explicada con el factor de tolerancia de Goldschmidt [10] dado por la ecuación:

$$t = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \tag{1}$$

donde  $r_A$ ,  $r_B$  y  $r_O$  son los radios iónicos tabulados por Shannon [102] para los cationes A, B y O, respectivamente.

En este capítulo, con el objetivo de estabilizar y obtener la fase perovskita cúbica, se describen los efectos de la sustitución de La por Nd en el sitio A y Co por Fe en el sitio B de los compuestos LBCX. En el caso de la sustitución de  $La^{3+}$  ( $r_{La+3}^{XII} = 1.36$ Å) por Nd<sup>3+</sup> ( $r_{Nd3+}^{XII} = 1.27$ Å) [102], el factor de tolerancia disminuye, mientras que, como veremos mas adelante, la sustitución de los cationes de Co por los de Fe tiende a aumentar el factor de tolerancia. Por lo tanto, ambas sustituciones permiten explorar la formación de la fase perovskita cúbica en función del parámetro *t* y estudiar la relación de fases,

expansión térmica, contenido de oxígeno y la resistencia de polarización como electrodo de estas fases.

#### 4.2 Estabilización de la perovskita cúbica

#### 4.2.1 Sustitución de La por Nd

Las muestras de los compuestos Nd<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>CoO<sub>3- $\delta}</sub> (NBCX) con x entre 0 y 1 se prepararon$ por SSR y se trataron térmicamente a 950 °C durante 20 h, con un tratamiento adicional a1150 °C por 24 h, en aire. Los difractogramas de rayos-X se presentan en las Figuras 4.1 $y 4.2 para los óxidos de los compuestos NBCX con x < 0.5 y x <math>\geq$  0.5, respectivamente. Los valores de x, para los cuales las muestras resultaron monofásicas, fueron x = 0 y 0.5. Para x = 0 se obtuvo la fase cúbica de NdCoO<sub>3- $\delta$ </sub> ( GS *Pm-3m*) mientras que para x = 0.5 la simetría de la estructura cristalina resultó tetragonal (GS *P4/mmm*) correspondiente a la doble perovskita donde los cationes de Nd y Ba se ordenan [45, 65]. En el rango de 0 < x < 0.5 (Figura 4.1) se observa la coexistencia de las dos fases con un aumento de la fracción de la fase tetragonal a medida que aumenta el contenido de Ba.</sub>



Figura 4.1: Difractograma de rayos-X para los compuestos NBCX con x entre 0 y 0.4. Las muestras fueron sintetizadas a 1150 °C durante 24 h, en aire.

En la Figura 4.2 se presentan los difractogramas de rayos-X correspondientes a las muestras con contenido de Ba  $0.5 \le x \le 0.9$ , en este caso se observa la presencia de la fase tetragonal coexistiendo con una fase hexagonal de BaCoO<sub>3- $\delta$ </sub> similar a la 12H (GS *P63/mmc*) [16]. A medida que la cantidad de Ba aumenta, la fracción de la fase hexagonal de BaCoO<sub>3- $\delta$ </sub> aumenta. Khalyavin et al. [112] y Gavrilova et al. [113] estudiaron los compuestos NBCX para x < 0.7 y 0.0  $\le$  x  $\le$  1.0, respectivamente. Khalyabin y colaboradores [41] reportaron que el límite de solubilidad de Ba es x = 0.3 con una temperatura de síntesis de 1200 °C en aire, mientras que los resultados de Gavrilova et al. [113] son similares a los obtenidos en esta Tesis.



Figura 4.2: Difractograma de rayos-X para los compuestos NBCX con x entre 0.5 y 0.9. Las muestras fueron sintetizadas a 1150 °C durante 24 h, en aire.

Finalmente, se intentó la síntesis de las perovskitas de composición  $Nd_{1-x}Ba_xCoO_{6-\delta}$  en una atmófera de argón. Este procedimiento ha sido reportado en el caso del compuesto  $BaCoO_{3-\delta}$  [107]. La Figura 4.3 muestra los difractogramas de rayos-X de las muestras preparadas a una temperatura de 1150 °C durante 48 h en argón. Nuevamente se observa la presencia de las dos fases, la doble perovskita de NdBaCo<sub>2</sub>O<sub>6- $\delta$ </sub> con simetría tetragonal coexistiendo con la fase perovskita cúbica de  $BaCoO_{3-\delta}$ . Como en el caso de las muestras tratadas en aire (Figura 4.2), a medida que aumenta el contenido de Ba, aumenta la presencia de la fase de  $BaCoO_{3-\delta}$  y disminuye la cantidad relativa de la fase doble perovskita.



Figura 4.3: Difractógrama de rayos-X para los compuestos NBCX con x entre 0.5 y 0.9 sintetizado a 1150 °C durante 48 h, en argón.

Los datos experimentales para los compuestos NBCX indican que no es posible obtener la fase perovskita con simetría cúbica mediante la sustitución de La por Nd

#### 4.2.2 Sustitución de Co por Fe

La relación de fases en las muestras de los compuestos  $La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  (LBCF) con alto contenido de Ba (x = 0.7, 0.8 y 0.9) y contenido de Fe en el rango  $0.0 \le y \le 0.6$  ha sido estudiada por medio de difracción de rayos-X. Los patrones de rayos-X de los materiales cerámicos fueron obtenidos después de que las muestras fueron tratadas térmicamente a 1100-1150 °C en aire, durante 24 horas y enfriadas a una velocidad de 1 °C / min hasta temperatura ambiente. Las Figuras 4.4-4.6 presentan los diagramas de difracción de rayos-X de las muestras de los compuestos LBCF con contenido de Fe 0.1  $\leq y \leq 0.6$  y contenido de Ba x = 0.7, 0.8 y 0.9, respectivamente.



Figure 4.4: Difractograma de rayos-X para las muestras  $La_{0.3}Ba_{0.7}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  con  $0.1 \le y \le 0.6$  después de un tratamiento térmico a T = 1100-1150 °C durante 24 h, en aire.

Los difractogramas de rayos-X de las muestras  $La_{0.3}Ba_{0.7}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  con contenido de Fe en el rango  $0.1 \le y \le 0.6$  (Figura 4.4), fueron indexados de acuerdo a la fase perovskita cúbica (SG *Pm-3m*). En el caso de los compuestos  $La_{0.2}Ba_{0.8}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ , el difractograma de rayos-X de la muestra con contenido de Fe y = 0.1 reproduce los datos que se obtuvieron para la muestra LBC8 (Figura 2.1). Las reflexiones corresponden mayoritariamente a la fase hexagonal 12 H (SG *P6<sub>3</sub>/mmc*) [16], la cual fue indicada en la Figura 4.5. Por otro lado los patrones de rayos-X de las muestras con contenido de Fe y  $\ge$ 0.2 corresponden a la estructura cúbica perovskita. En este caso no se observó ninguna reflexión perteneciente a alguna fase secundaria. Similarmente, en la Figura 4.6, para la muestra  $La_{0.1}Ba_{0.9}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ , se obtuvo una mezcla de fases para y = 0.1 y 0.2, mientras que para y  $\ge$  0.3 los datos de rayos-X corresponden a la perovskita cúbica.



Figure 4.5: Difractograma de rayos-X para las muestras  $La_{0.2}Ba_{0.8}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  con  $0.1 \le y \le 0.6$  después de un tratamiento térmico a T = 1100-1150 °C durante 24 h, en aire.

Con la idea de verificar la estabilidad de la fase cúbica obtenida mediante la sustitución de Co por Fe, las muestras monofásicas y estructura cristalina cúbica fueron tratadas térmicamente en aire a 750 °C durante 10 días. Los datos de rayos-X para el rango angular de  $20 \le 2\theta \le 50^\circ$  se muestran en la Figura 4.7, junto con los patrones de difracción de los compuestos BSCF y BCFN tratados térmicamente usando las mismas condiciones. La Figura 4.7a muestra los datos de difracción para BSCF. De acuerdo con reportes previos [38-43], se observa que la fase cúbica es metaestable ya que luego del tratamiento térmico la muestra transforma a una mezcla de la fase cúbica con una fase hexagonal 2H. La Figura 4.7b muestra el difractograma del compuesto BCFN. Inesperadamente se encontró que este material BCFN, que contiene Nb y el cual ha sido propuesto recientemente para aplicaciones electroquímicas de alta temperatura [48-57], también es inestable durante un tratamiento a 750 °C, en aire.



Figure 4.6: Difractograma de rayos-X para las muestras  $La_{0.1}Ba_{0.9}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  con  $0.1 \le y \le 0.6$  después de un tratamiento térmico a T = 1100-1150 °C durante 24 h, en aire.

La Figura 4.7b muestra claramente la presencia de reflexiones que indican la formación de fases secundarias en el compuesto BCFN. Las figuras 4.7c - 4.7f muestra los patrones de rayos-X de la muestra  $La_{0.1}Ba_{0.9}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  con  $0.3 \le y \le 0.6$ . En este caso, solamente la fase cúbica de la muestra con y = 0.6 se mantiene estable. A medida que el contenido de Ba decrece desde 0.9 a 0.7, el contenido de Fe necesario para evitar la formación de una fase secundaria durante el tratamiento a 750 °C decrece a y = 0.4 para x = 0.8 e y = 0.3 para x = 0.7 (ver Figura 4.7g-k).



Figura 4.7: Difractogramas de rayos-X de las muestras de los compuestos  $La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  después de un tratamiento térmico a 750 °C, en aire, durante 10 días. a) BSCF; b) BCFN; c-f) x = 0.9 e y = 0.3, 0.4, 0.5 y 0.6 y g-k) x= 0.7 e y = 0.0, 0.1, 0.2, 0.3 y 0.4.

#### 4.3 Sistema La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3-d</sub>

#### 4.3.1 Contenido de oxígeno y estructura cristalina

El contenido de oxígeno de las muestras de los compuestos LBCF con estructura perovskita de simetría cúbica fue determinado a temperatura ambiente utilizando la técnica de titulación iodométrica. La Figura 4.8 muestra la variación del contenido de oxígeno como función del contenido de Ba y Fe. Los símbolos sólidos corresponden a las perovskitas cúbicas enfriadas a 1° C/ min, mientras que los símbolos abiertos corresponden a las perovskitas que retienen la simetría cúbica y no segregan fases secundarias después de un tratamiento térmico a 750 °C, en aire, durante diez días. A medida que el contenido de Ba se incrementa de x = 0.7 a 0.9, el contenido de oxígeno de la muestra para un contenido de Fe fijo decrece para compensar la carga eléctrica debido a la sustitución de La<sup>3+</sup> por Ba<sup>2+</sup>. Por otro lado, a medida que el contenido de Fe aumenta

el contenido de oxígeno también aumenta, indicando que los cationes de Fe tienen la tendencia a estabilizar el estado de oxidación Fe<sup>4+</sup>. El estado de oxidación promedio de Fe y Co calculado a partir de neutralidad de carga y de los valores de contenido de oxígeno determinados por titulación iodométrica, es siempre mayor a 3+ para todas estas muestras. Finalmente, el valor de contenido de oxígeno de las muestras tratadas térmicamente a 750 °C durante 10 días resultan levemente mayores que los valores correspondientes a las muestras preparadas a 1150 °C y enfriadas a 1 °C /min.



Figura 4.8: Contenido de oxígeno  $(3 - \delta)$  de los compuestos LBCF como función del contenido de Ba y Fe para muestras con estructura perovskita cúbica. Símbolos sólidos corresponden a las muestras enfriadas a 1º C/min mientras que los símbolos abiertos corresponden a las muestras recocidas a 750 °C durante 10 días.

Como mencionamos en la introducción de este capítulo el valor del factor de tolerancia de Goldschmidt, ecuación (1), está correlacionado con la simetría de la fase perovskita, que puede resultar cúbica, hexagonal, romboédrica, tetragonal u ortorrómbica entre otras. La Figura 4.9 muestra la variación del factor de tolerancia con el contenido de Fe para los compuestos LBCF. El factor de tolerancia fue calculado aproximando los estados de oxidación de Co y Fe a 3+ y 4+ con la configuración de "high spin", respectivamente. Esta aproximación es consistente con el valor del contenido de oxígeno mostrado en la

Figura 4.8, la relación de neutralidad de carga y el hecho de que los estados de oxidación de Fe son mayores que los estados de oxidación de Co [114].



Figura 4.9. Variación del factor de tolerancia *t* como función del contenido de Fe y Ba para los compuestos  $La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ . Los cuadrados llenos indican las composiciones formadas por una mezcla de fases después del tratamiento térmico a T = 1100-1150 °C. Los cuadrados vacíos indican las muestras que exhiben una fase perovskita cúbica que transforma a una mezcla de fases después de un tratamiento térmico a 750 °C durante 10 días. Los círculos semillenos indican las composiciones que exhiben una fase perovskita cúbica estable luego de un tratamiento térmico a 750 °C durante 10 días.

Los símbolos sólidos indican aquellas muestras formadas por una mezcla de fases después del tratamiento inicial a 1100-1150 °C, mientras que los símbolos vacíos indican muestras metaestables, inicialmente con estructura cúbica, las cuales transforman a una mezcla de fases como consecuencia del tratamiento térmico a 750 °C, en aire, durante 10 días. Finalmente los símbolos semi-llenos muestran las composiciones con estructura cristalina perovskita cúbica estables aún luego del tratamiento térmico a 750 °C. En la Figura 4.9, se incluyen los datos experimentales correspondientes a las muestras con contenido de Ba x = 0.5 y 0.6 y contenido de Fe y = 0, BaCoO<sub>3- $\delta$ </sub> y BCFN. En esta figura queda definida una región para los valores del factor de tolerancia donde la estructura

cristalina es estable en el tiempo en los compuestos  $La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ . Puede observarse que a medida que el contenido de Ba aumenta desde x = 0.5 hasta x = 0.9 el factor de tolerancia que determina la estabilidad de la estructura perovskita cúbica aumenta desde 1.015 hasta 1.055, como consecuencia del mayor contenido de Fe necesario para estabilizar la fase cúbica.

La Figura 4.10 muestra la variación del parámetro de red a con el contenido de Fe. Mientras que en el caso de las muestras con x = 0.9, el parámetro de red claramente decrece con la sustitución de Co por Fe, para las muestras con x = 0.8 este comportamiento es menos evidente y para x = 0.7 el parámetro de red se mantiene aproximadamente constante. Finalmente, el parámetro de red a aumenta con el contenido de Ba para valores de contenido de Fe constante debido al aumento de no estequiometría de oxígeno y por lo tanto la disminución del estado de oxidación de los metales de transición. La disminución del parámetro de red a con la sustitución de Co por Fe ya fue reportada para las fases perovskita  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  con  $0 \le y \le 1.0$  [115] y  $BaCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  con  $0 \le y \le 1.0$  [115] [115] [115] [115] [115] [115] [115] [115] [115] [115] [115] [115] [115] [115] [115] [115] [115] [ <sub>v</sub>Fe<sub>v</sub>Nb<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> con 0  $\leq$  y  $\leq$  0.8 [47]. Las fases perovskita con Ba en el sitio A y Co en el sitio B exhiben una amplia noestequiometría de oxígeno, cuya carga es compensada reduciendo los cationes de Co al estado de oxidación 2+/3+ [47]. La incorporación de Fe reemplazando Co<sup>2+/3+</sup>reduce la concentración de vacancias de oxígeno, lo cual es compensado principalmente con el aumento del estado de oxidación del Co [47]. De esta manera, el radio iónico de los cationes de cobalto [102] y consecuentemente el parámetro de red de la perovskita, disminuye. La Figura 4.10 también muestra que el parámetro de red obtenido para las muestras tratadas térmicamente a 1100-1150°C son sistemáticamente mayor que los valores obtenidos para las muestras tratadas térmicamente durante 10 días a 750 °C en aire. Este comportamiento correlaciona con el mayor contenido de oxígeno de las muestras tratadas a 750 °C durante 10 días, en aire (ver Figura 4.8).



Figure 4.10: Variación del parámetro de red *a* como función del contenido de Fe y Ba para las fases con estructura cristalina perovskita cúbica.

#### 4.3.2 Expansión térmica y química

La expansión en volumen de los compuestos de La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> con estructura cristalina cúbica estable fueron estudiados en el rango de temperatura  $40 \le T \le 900$  °C, en aire, a través de experimentos de dilatometría. La Figura 4.11 muestra las curvas  $\Delta L/L_0$  vs. T para estas muestras durante el ciclo de calentamiento y enfriamiento.  $\Delta L$  representa la variación de la longitud de la muestra, mientras que L<sub>0</sub> es la longitud de la muestra a la temperatura de referencia de 40 °C. A medida que la temperatura aumenta  $\Delta L/L_0$  incrementa su valor de manera lineal con una pendiente determinada por el coeficiente de expansión  $\alpha = \Delta L/(\Delta T \times L_0)$  donde  $\Delta T$  es el rango de temperatura considerado. En todas las muestras estudiadas se observó un aumento de la pendiente a una temperatura entre 350 y 400 °C. Como mencionamos en el capítulo anterior esto se debe a que los átomos de oxígeno comienzan a ser removidos de la estructura cristalina, lo cual agrega una contribución a la expansión del muestra del material denominada expansión

química [9, 116]. Así, a bajas temperaturas la expansión total del material es consecuencia de la expansión térmica, mientras que a temperaturas mayores a T ~ 350-400 °C ambas contribuciones, la expansión térmica y química, son significantes lo cual causa el incremento en la pendiente de la curva  $\Delta L/L_0$  vs. T.



Figura 4.11: Cambio relativo de longitud de las muestras  $\Delta L/L_0$  como función de la temperatura para las fases cúbicas de los compuestos  $La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ . a) muestras con x = 0.3 e y = 0.4, 0.5 y 0.6; y b) muestras con x = 0.7, 0.8 y 0.9 e y = 0.6.

Durante el ciclo de enfriamiento y calentamiento se detectó la presencia de histéresis principalmente alrededor del valor de temperatura donde el valor de la pendiente de la curva  $\Delta L/L_0$  vs. T aumenta. Como fue discutido en el capítulo anterior, este efecto está

asociado a que la velocidad de enfriamiento utilizada de 1  $^{\circ}$ C / min no es lo suficientemente lenta para lograr el equilibrio termodinámico durante la medición.

Coeficiente de expansión, a, de los compuestos LBCF			
Muestra	$\alpha$ ( x 10 <sup>-6</sup> K <sup>-1</sup> )		
	40-300 °C	450-900 °C	40-900°C
$La_{0.3}Ba_{0.7}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$	12.05	30.41	24.7
$La_{0.3}Ba_{0.7}Co_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$	10.96	29.17	22.0
$La_{0.3}Ba_{0.7}Co_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$	10.16	27.6	20.3
$La_{0.2}Ba_{0.8}Co_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$	10.83	27.07	21.6
$La_{0.1}Ba_{0.9}Co_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$	10.14	26.53	20.5

Tabla 4.1. Coeficiente de expansión,  $\alpha = \Delta L/(L_0 \times \Delta T)$  para las muestras de los compuestos  $La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ 

#### 4.3.3 Respuesta electroquímica

La resistencia de polarización de los electrodos de los compuestos  $La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  con estructura cristalina cúbica ha sido estudiada por medio de medidas de espectroscopía de impedancia en el rango de temperatura  $450 \le T \le 750$  °C, en aire, usando celdas simétricas. El electrodo depositado sobre la pastilla densa de GDC consistió de 2 capas: una capa de GDC poroso, de aproximadamente 5 µm de espesor, depositada sobre la superficie del electrolito para evitar problemas de adherencia y una segunda capa porosa de la fase perovskita  $La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  de 30 µm de espesor depositado sobre la capa porosa de GDC. Esta configuración es similar a la denominada celda A en el capítulo anterior, aunque el espesor de la capa de GDC es menor al igual que la temperatura de pegado de la celda. La Figura 4.12 muestra la imagen SEM de la sección transversal del electrodo de la celda preparada con la perovskita cúbica  $La_{0.3}Ba_{0.7}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ . La imagen del cátodo revela la preparación de la celda se observó buena adhesión y conectividad entre el electrodo y el electrolito.



Figura 4.12: Micrografía SEM de las sección transversal de la celda simétrica de  $La_{0.3}Ba_{0.7}Co_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$ después de realizada la medición de impedancia compleja.

El comportamiento de los datos de impedancia en el rango de temperatura  $450 \le T \le 750^{\circ}$ C, en aire, fue similar para todos los materiales de electrodo. La Figura 4.13 muestra la variación de los espectros de impedancia con la temperatura para el electrodo de La<sub>0.3</sub>Ba<sub>0.7</sub>Co<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>O<sub>3-δ</sub>. De manera similar a lo observado en el capítulo anterior, la impedancia de la celda simétrica se vuelve positiva a alta frecuencia denotando el carácter inductivo de la contribución del equipo y los cables. Los datos de impedancia revelan, en este caso, la presencia de 3 arcos de impedancia en el plano de Nyquist cada uno asociado a diferentes procesos. A baja temperatura, T = 450 °C, se observan dos arcos de impedancia, un arco a baja frecuencia, llamado arco de frecuencia intermedia (IF), y un arco de alta frecuencia (HF). A medida que la temperatura crece, la resistencia de polarización asociada al arco IF decrece y la frecuencia característica se mueve hacia valores mayores superponiéndose con el arco de HF, el cual se vuelve despreciable. Un



Figure 4.13: Variación del diagrama de impedancia con la temperatura, en aire, para la muestra  $La_{0.3}Ba_{0.7}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ . La línea llena corresponde al fiteo de los datos experimentales usando el circuito equivalente mostrado en la parte superior. El logaritmo de la frecuencia es indicado en la figura.

tercer arco, que denominamos LF, claramente aparece sobre el lado de baja frecuencia. Este arco no es detectado a bajas temperaturas, donde es despreciable respecto de la contribución IF. Además, la resistencia de polarización  $R_{LF}$  muestra muy poca variación con la temperatura. Basado en estas observaciones el diagrama de impedancia fue reproducido con un circuito equivalente consistente de una resistencia en serie con una inductancia en paralelo con una resistencia y tres elementos R//CPE formado por una resistencia  $R_i$  en paralelo con un elemento de fase constante CPE =  $1/(B(j\omega)^p)$  (ver Figura 4.13).

El análisis de los datos experimentales obtenidos en aire muestra que los valores de capacitancia del arco de IF varía entre  $4 \times 10^{-3}$  y  $7 \times 10^{-2}$  F/cm<sup>2</sup> dependiendo de la composición química, pero para una dada composición se observa una pequeña variación con la temperatura. También, la frecuencia característica del arco IF se incrementa con la temperatura desde ~ $10^{-1}$  Hz a 450 °C a ~ $1.5 \times 10^{3}$  Hz a 750 °C indicando que el tiempo de relajación de este proceso es térmicamente activado.



Figura 4.14: Gráfica de Arrhenius de la resistencia de polarización de frecuencia intermedia para los electrodos de los compuestos La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub>en aire.

La Figura 4.14 muestra la gráfica de Arrhenius de la resistencia de polarización del arco intermedio (R<sub>IF</sub>) para los materiales de electrodo. El valor de energía de activación

calculado fluctúa entre 1.0 y 1.25 eV sin una clara tendencia. Por otro lado, la resistencia de polarización  $R_{LF}$  y la frecuencia característica del arco LF se mantienen casi sin cambio en aproximadamente 0.04  $\Omega$  cm<sup>2</sup> y 1 Hz, respectivamente, indicando que la composición química principalmente afecta el arco IF.

La Figura 4.15 muestra los espectros de impedancia a temperatura constante, 700 °C, para materiales de electrodo con diferente composición. Puede verse que la forma de los diagramas de impedancia es similar para todos los electrodos. Es de notar que el tamaño del arco LF se mantiene prácticamente constante, mientras la resistencia de polarización del arco IF tiende a incrementarse cuando el contenido de Fe ó Ba aumenta. Este comportamiento confirma que el mecanismo limitante correspondiente al arco IF es afectado por la composición química del electrodo.

La variación del espectro de impedancia con la presión parcial de oxígeno  $(pO_2)$  fue determinada a 700 °C para todos los electrodos en el rango 6.5 x  $10^{-4} \le pO_2 \le 1$  atm. La Figura 4.16 exhibe la evolución del diagrama de impedancia para el electrodo La<sub>0.3</sub>Ba<sub>0.7</sub>Co<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>O<sub>3-8</sub> con la pO<sub>2</sub>. Los valores de Z' de los espectros fueron modificados de tal manera que la intersección de los datos experimentales con el eje "x" ocurre en Z' = 0. El diagrama de impedancia en oxígeno puro ( $pO_2 = 1$  atm) consiste de un solo arco. A medida que la  $pO_2$  decrece, se observa un segundo arco en el rango de baja frecuencia. Luego de una mayor disminución de la  $pO_2$  ambos arcos de impedancia incrementan su tamaño. El comportamiento del arco de baja frecuencia LF es consistente con una contribución a la resistencia de polarización de la difusión de las moléculas de oxígeno a través de los poros del electrodo [117]. En oxígeno puro, la contribución LF desaparece dado que la pO<sub>2</sub> sobre la superficie del electrodo no varía. Por el contrario, cuando la pO<sub>2</sub> disminuye, pO<sub>2</sub> < 1 atm, durante la incorporación de oxígeno al electrodo se genera una zona de menor  $pO_2$  sobre la superficie a través de la cual deben difundir las moléculas de oxígeno para continuar con el proceso de reducción e incorporación de oxígeno al electrodo. Este proceso de difusión de O2 a través de los poros del electrodo es revelado por la contribución LF.



Figura 4.15: Espectros de impedancia compleja de los electrodos de los compuestos  $La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}a$ 700 °C, en aire. El logaritmo de la frecuencia es indicado en la figura.



Figura 4.16: Variación del diagrama de impedancia con la  $pO_2$  a 700 °C para el electrodo  $La_{0.3}Ba_{0.7}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{3\text{-}\delta}.$ 

La Figura 4.17 muestra la dependencia de la resistencia de polarización de las contribuciones IF y LF con la pO<sub>2</sub> a T = 700 °C para  $La_{0.3}Ba_{0.7}Co_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$ , el cual resulta un comportamiento típico de los materiales de electrodo de los compuestos LBCF. Usualmente, las curvas de log (R) vs. log (pO<sub>2</sub>/atm) son analizados usando la ley de potencia:

$$R = C_x \left( pO_2 \right)^n \tag{4.1}$$

donde *C* es una constante y *n* un exponente relacionado con el proceso limitante de la resistencia de polarización del electrodo [118-119]. Para la resistencia de polarización de baja frecuencia ( $R_{LF}$ ), el ajuste lineal de los datos experimentales tiene una pendiente de valor *n* ~ -1, el cual es consistente con un proceso controlado por difusión en la fase gaseosa de oxígeno en los poros del electrodo [120-122]. Esta conclusión es también apoyada por los valores de capacitancia en el rango entre 1.4 y 6 F/cm<sup>2</sup> y una débil

dependencia del arco de impedancia LF con la temperatura [77, 123]. En el caso de la resistencia de polarización IF, la misma se incrementa a medida que la pO<sub>2</sub> disminuye resultando en un valor de  $n \sim -0.28$  para la dependencia de R<sub>IF</sub> con log( pO<sub>2</sub> ). Este valor de n tiene signo contrario al que fuera reportado para la perovskita La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-8</sub> [121] donde la resistencia de polarización es controlada por la difusión de iones oxígeno en la red cristalina, sugiriendo que este no es el principal mecanismo controlando la resistencia de polarización de IF. Un valor del exponente n cerca de -0.25 ha sido asignado al proceso de transferencia de carga para la reducción del átomo adsorbido de oxígeno y su posterior incorporación al cátodo [124-125].



Figura 4.17. Variación de la resistencia de polarización  $R_p$  para el electrodo  $La_{0.3}Ba_{0.7}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{3.\delta}$  con la presión parcial de oxígeno (pO<sub>2</sub>). En el gráfico se incluyen las curvas log  $R_{IF}$  vs. log(pO<sub>2</sub>) y log  $R_{LF}$  vs log (pO<sub>2</sub>).

Con el objetivo de determinar la evolución de la resistencia de polarización para el electrodo  $La_{0.3}Ba_{0.7}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$  con el tiempo a temperatura constante y ante ciclos de temperatura, se registraron espectros de impedancia a T = 750 °C durante ~ 8 días y luego

de dos ciclos de enfriamiento y calentamiento a distinta velocidad entre 400 y 700 °C. El perfil de temperatura en el tiempo es mostrado en la Figura 4.18a. La celda se mantuvo a una temperatura constante de 750 °C durante 160 h, y luego fue ciclado dos veces ente 400 y 750 °C. La Figura 4.18b muestra la variación con el tiempo de la resistencia de polarización total R<sub>p</sub> y de las contribuciones R<sub>IF</sub> y R<sub>LF</sub>. Los datos obtenidos a partir de las mediciones de impedancia muestran que la resistencia R<sub>p</sub> se incrementa a una velocidad de 3 x  $10^{-4} \Omega$  cm<sup>2</sup> h <sup>-1</sup>. El arco correspondiente a la contribución LF no cambia con el tiempo mientras que la contribución IF a la resistencia total si aumenta. Luego de un periodo de 160 horas, la celda fue ciclada 2 veces entre temperaturas de 400 y 750 °C. Los datos de impedancia mostraron que R<sub>p</sub> aumenta después de cada ciclo debido al incremento del arco IF (puntos B y C en la Figura 4.18b). La Figura 4.18c muestra el espectro de impedancia correspondiente a los tiempos t = 0, 50, 155 y 180 hobservándose un incremento constante del valor R<sub>IF</sub>. Este comportamiento, usualmente observado en cobaltitas [78, 91], sugiere que el incremento de R<sub>p</sub> con el tiempo, después del ciclado en temperatura, puede estar relacionado a una continua degradación de la interfase electrodo-electrolito debido a la diferencia en los coeficientes de expansión térmica de estos materiales. Por otra parte, el aumento de R<sub>IF</sub> a temperatura constante tambien podría deberse a la presencia de reactividad localizada en la interfase electrodoelectrolito, lo cual no sería posible detectar por medio de difraccion de rayos-X aunque si es detectada a travéz de medidas de impedancia [126]. En este caso es necesario estudiar la evolución de RIF en función del tiempo a distintas temperaturas para poder definir el origen de las variaciones con el tiempo de RIF.

Finalmente, la Figura 4.19 muestra las gráficas de Arrhenius de la resistencia de polarización total ( $R_p$ ) obtenida para los electrodos  $La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ , con  $0.7 \le x \le 0.9$  y  $0.4 \le y \le 0.6$  en aire. En esta figura también se incluyen los datos obtenidos para el electrodo LBC6. Puede observarse que la incorporación de Fe incrementa la resistencia de polarización del material de electrodo en comparación con los electrodos libre de Fe. En todos los casos la configuración del electrodo es la misma. Para todos los electrodos pertenecientes al compuesto LBCF, la mínima resistencia de polarización fue obtenida para el material  $La_{0.3}Ba_{0.7}Co_{0.4}Fe_{0.6}O_{3-\delta}$ .



Figura 4.18: Variación de las resistencia de polarización con el tiempo. a) Temperatura de medición de la muestra en función del tiempo. b) Valor de  $R_p$ ,  $R_{IF}$  y  $R_{LF}$  como función del tiempo. c) diagramas del espectro de impedancia compleja a los tiempos t = 0, 50, 155 y 180 h, en aire.



Figura 4.19: Gráfica de Arrhenius de la resistencia de polarización total ( $R_p$ ) obtenida para el electrodo La<sub>1</sub>. <sub>x</sub>Ba<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub>, en aire. Se incluye el material LBC6 con la misma configuración de electrodo que las muestras de los compuestos LBCF.

#### 4.4 Conclusiones

En este capítulo se estudió el efecto de la sustitución de Co por Fe en la estructura cristalina y el como comportamiento electroquímico material de cátodo de los compuestos  $La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  para  $0.7 \le x \le 0.9$  y  $0.0 \le y \le 0.6$ . Se encontró que el reemplazo de Co por Fe estabiliza la fase perovskita cúbica en los compuestos La<sub>x</sub>Ba<sub>1-x</sub>CoO<sub>3-δ</sub>. El contenido de Fe necesario para estabilizar la fase perovskita cúbica se incrementa desde y = 0.3 hasta y = 0.6 a medida que el contenido de Ba se incrementa desde x = 0.7 hasta x = 0.9. La expansión total (térmica y química) de las muestras LBCF con fase perovskita cúbica disminuyen a medida que se reemplaza Co por Fe desde 24.7 x  $10^{-6}$  K<sup>-1</sup> para La<sub>0.3</sub>Ba<sub>0.7</sub>Co<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-8</sub> hasta 20.3 x  $10^{-6}$  K<sup>-1</sup> para La<sub>0.3</sub>Ba<sub>0.7</sub>Co<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>O<sub>3-8</sub>. Las medidas de impedancia compleja mostraron tres contribuciones a la resistencia de polarización del electrodo. A T ≥ 600 °C solo las contribuciones de frecuencia intermedia (IF) y baja (LF) resultan relevantes. A T = 700 °C La resistencia de polarización LF varía con la pO<sub>2</sub>, de acuerdo a la ley de potencias con un exponente n = -1, el cual se asocia a la difusión de oxígeno en fase gaseosa a través de los poros

del electrodo. El menor valor de resistencia de polarización total ( $R_p = 0.6 \ \Omega cm^2 \ a \ 600^\circ \ C$ ) se obtuvo para  $La_{0.3}Ba_{0.7}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ . Para este electrodo, la resistencia de polarización se incrementa lentamente con el tiempo a una velocidad de 3 x 10<sup>-4</sup>  $\Omega \ cm^2 \ h^{-1} \ a \ 750 \ ^\circ C$ , en aire. El aumento de  $R_p$  es causado por un incremento de la contribución IF ( $R_{IF}$ ), mientras que la contribución LF ( $R_{LF}$ ) se mantiene constante en el tiempo. Este comportamiento logró ser magnificado luego de someter a la celda a ciclados de temperatura, lo que sugiere que el incremento de  $R_{IF}$  y por lo tanto de  $R_p$  esta relacionado a una continúa degradación de la interfase electrodo-electrolito debido a la diferencia en los coeficientes de expansión o a la reactividad de estos materiales.

## Capítulo 5

# Relación de fases y propiedades electroquímicas de BSCF, BCFN y LBCX preparadas por el método de acetatos

#### 5.1 Introducción

Muchos de los materiales propuestos como material de cátodo en IT-SOFC son óxidos con estructura perovskita de fórmula ABO<sub>3</sub> que presentan Ba, La o Sr en el sitio A y Co y Fe en el sitio B. Ejemplos de estos compuestos son BaCo<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> (BCFN) [44-57], Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-8</sub> (BSCF) [24-37] y La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>CoO<sub>3-8</sub> (LBCX) [75-84]. Es sabido que algunos de estos compuestos no retienen la estructura cúbica perovskita y transforman a temperatura intermedia en aire a una mezcla de fases cúbicas y hexagonales. Así como vimos en el capítulo anterior, una muestra de BSCF obtenida a 1100 °C, por SSR se descompone a una mezcla de fases cúbica y hexagonal 2H a 750 °C, en aire [38-43]. Lo mismo ocurre para los compuestos LBCX con x > 0.5 (ver Capítulo 3). Ante este comportamiento se consideró de interés obtener los materiales LBCX con la relación de fases correspondientes al equilibrio en este rango de temperaturas para estudiar la respuesta electroquímica de los mismos. Una forma de lograr este objetivo es la utilización de los métodos químicos de vía húmeda para la preparación de las muestras. El método de acetatos en particular produce una mezcla homogénea de los cationes que constituyen la perovskita permitiendo disminuir la temperatura de síntesis de los materiales [5, 87]. Además este tipo de síntesis de baja temperatura no produce un crecimiento tan importante de los granos de la muestra en comparación con el método SSR, logrando muestras de mayor área específica.

En el desempeño como material de electrodo catódico en celdas IT-SOFC, se espera que los conductores mixtos con la fase perovskita cúbica tengan mejores propiedades respecto a otros materiales con estructura cristalina como las hexagonales para la reacción de reducción del oxígeno [1]. También se espera que el área específica del electrodo sea un parámetro de importancia ya que la reacción de reducción del oxígeno ocurre en la superficie de los conductores mixtos. En este capítulo se evaluaron las propiedades electroquímicas de las cobaltitas pertenecientes a los compuestos LBCX con  $x \ge 0.5$  preparados por el método de acetatos de manera de modificar la microestructura y evitar la evolución de las fases a
temperatura intermedia. El rendimiento catódico ha sido estudiado a través de medidas de impedancia compleja en celdas simétricas utilizando como electrolito GDC preparado por los métodos de combustión y spray pirólisis y en distintas configuraciones.

Finalmente el comportamiento electroquímico en función de la temperatura y de la  $pO_2$  de los compuestos LBCX es comparada con el correspondiente a los compuestos BSCF y BCFN.

### 5.2 Identificación de Fases de LBCX, BSCF y BCFN

Con el objetivo de identificar las fases presentes en el rango de temperatura intermedia (500  $\leq$  T  $\leq$  800 °C), se analizaron mediante difracción de rayos-X muestras de LBCX, BSCF y BCFN sintetizadas por el método químico de acetatos. La secuencia de tratamientos térmicos para la síntesis de las muestras incluye un tratamiento inicial en aire durante 24 h a 750° C. Luego se realizó un tratamiento térmico adicional a una temperatura de 800 °C durante 8h, en aire. El enfriamiento de la muestra se realizó a una velocidad de 5 °C/min, en aire. Con el mismo procedimiento se realizaron tratamientos térmicos a 900, 1000 y 1100 °C durante 8 h, en aire, para todas las composiciones.

# 5.2.1 Fases de temperatura intermedia de los compuestos $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ con $0.5 \le x \le 1.0$ preparadas por el método de acetatos

La Figura 5.1 presenta los difractogramas de las muestras La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>CoO<sub>3-8</sub> con  $0.5 \le x \le 1.0$ preparadas por el método de acetatos a una temperatura de 750°C durante un periodo de 24 h, en aire. En el gráfico, los símbolos cuadrados indican los picos correspondientes a la fase cúbica (Pm-3m) y con hexágonos los correspondientes a la fase hexagonal 2H (*P6<sub>3</sub>/mmc*) [105-106]. Las muestras con  $0.5 \le x \le 0.9$  presentan ambas fases, mientras que para x = 1.0 la única fase presente es la hexagonal 2H. De la Figura 5.1 puede observarse que a medida que aumenta el contenido de Ba, la cantidad de fase hexagonal 2H crece respecto a la cúbica siendo puramente hexagonal en x = 1.0. Tanto los parámetros de red de la fase hexagonal como los de la cúbica no varían notoriamente con la variación de la cantidad de Ba (ver Tabla 5.1). Los parámetros de red de la fase hexagonal fueron  $a = b \sim 5,60$  y  $c \sim 4.75$  Å mientras que para la fase cúbica el parámetro de red fue  $a \sim 3.85$  Å. Cuando la fase cúbica incrementa su contenido de Ba el parámetro de red aumenta y las reflexiones correspondientes se corren hacia ángulos menores. Así mismo cuando la fase hexagonal aumenta el contenido de La el parámetro de red disminuye y las reflexiones se corren hacia ángulos mayores.



Figura 5.1: Patrones de difracción de rayos-X de las muestras sintetizadas por el método de acetatos a 750 °C, durante 24 h, en aire de los compuestos  $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  con x = a) 0.5, b) 0.7, c) 0.8 y d) 1.0. Los símbolos cuadrados indican las reflexiones de la fase perovskita cúbica mientras que los hexágonos indican las reflexiones de la fase hexagonal 2H. Cada figura presenta los datos experimentales, el fiteo obtenido mediante el programa Fullprof y las diferencia entre ambos.

#### LBC5

La Figura 5.2 muestra los difractogramas obtenidos a temperatura ambiente de la muestra La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> (LBC5) tratada térmicamente a temperaturas entre 750 y 1100° C, en aire. Para el tratamiento a 750°C (Figura 5.2a) se observa que la muestra está compuesta de 2 fases: una fase cúbica y una hexagonal 2H. La Figura 5.2b muestra la misma muestra con tratamiento térmico adicional a 800°C, durante 8 h. Las intensidades relativas de las reflexiones correspondientes a la fase cúbica aumentaron su intensidad respecto de las reflexiones de la fase hexagonal 2H en comparación a la muestra tratada a 750°C. Se observa además que los picos correspondientes a la fase cúbica se desplazan hacia valores mayores de 2 $\theta$ , lo que implica un incremento del tamaño de la celda unidad debido a un mayor contenido de Ba en el sitio A de la perovskita. Es decir que con el incremento de la temperatura del tratamiento térmico, aumenta la solubilidad de Ba en la fase perovskita y por consiguiente la fracción de fase cúbica. Al aumentar el contenido de Ba en el sitio A también lo hace el parámetro de red dado que  $r_{Ba}^{XII}$  = 1.61 Å >  $r_{La}^{XII} = 1.36$  Å [102] desplazando el ángulo de las reflexiones hacia valores menores de 20. El difractograma de la muestra de LBC5 tratada a 750 °C, luego a 800 °C y más tarde a 900°C, en aire, se presenta en la Figura 5.2 c. Las posiciones de las reflexiones de la fase cúbica en este tratamiento no se modifican notoriamente respecto del tratamiento anterior. A esta temperatura se observó la aparición de reflexiones correspondientes a la fase hexagonal 12 H, posiblemente como consecuencia de la transformación de la fase hexagonal 2H a la 12H. Esta transformación se hace visible debido a la aparición de un pico en aproximadamente  $2\theta = 28.5^{\circ}$ correspondiente a la fase 12H [16]. La Figura 5.2 d muestra el difractograma de LBC5 con un tratamiento adicional a 1000 °C en aire. En este caso se observa una disminución importante de la fase 12 H y el corrimiento de las posiciones de las reflexiones de la fase cúbica hacia ángulos menores, indicando un incremento en el contenido de Ba en el sitio A de la perovskita cúbica. Se observan además algunos picos remanentes de la fase hexagonal 12 H. Finalmente, el patrón de difracción de la muestra LBC5 tratada térmicamente a 1100°C en aire indica una muestra monofásica correspondiente a la fase perovskita cúbica con parámetro de red a = 3.880 (1) Å. La Tabla 5.1 presenta las fracciones en peso de las distintas fases presentes en las muestras con  $0.5 \le x \le 1.0$  que fueron determinadas utilizando el método Rietveld. Los resultados obtenidos muestran que el porcentaje de fase 2H es siempre menor que el porcentaje de contenido de Ba. Los parámetros de red de la fase 2 H permanecen practicamente constantes, lo cual indica que la fase hexagonal no tiende a solubilizar  $La^{3+}$  en la estructura cristalina a T = 750 °C, en aire. Se

106

debe tener en cuenta además que el corrimiento hacia ángulos menores con el aumento de temperatura del tratamiento térmico se debe a la perdida de oxígeno de la red.

Tabla 5.1								
Porcentaje en peso de las fases cúbica, 2H y CoO, parámetros de red y Rwp del fiteo								
para La <sub>1-x</sub> Ba <sub>x</sub> CoO <sub>3-δ</sub>								
х	w% fase	w% fase	w% fase	Parámetro	Parámetro	Parámetro	Dum	
	Cúbica	Hexagonal	CoO	<i>a</i> cúbica	<i>a</i> 2H	<i>c</i> 2H	Кмр	
1	0.01	99.3	0.69	-	5.6036	4.7705	29	
0.9	13.28	86.13	0.59	3.8606	5.6076	4.7641	31	
0.8	26.95	72.58	0.48	3.8564	5.6084	4.7605	24	
0.7	36.7	62.66	0.63	3.8519	5.6032	4.756	22	
0.6	48.91	50.85	0.24	3.8511	5.6143	4.7612	23	
0.5	62.46	37.34	0.2	3.8509	5.6197	4.7623	22	

Tabla 5.1: Resultados del ajuste estrucutural de los datos de rayos-X de los compuestos La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>CoO<sub>3-δ</sub> para x entre 0.5 y 1. Las muestras fueron tratadas térmicamente a 750 °C, durante 24h, en aire.

#### LBC7

El comportamiento de LBC7 en función de los tratamientos térmicos es similar al descrito para la muestra LBC5 con la diferencia de que las fracciones de fase hexagonal 2H y 12H son mayores a T < 1100 °C.

#### LBC10

La Figura 5.3 muestra los difractogramas de rayos-X de la muestra BaCoO<sub>3-δ</sub> (LBC10) tratada térmicamente a temperaturas entre 750 y 950° C, en aire. Para el tratamiento a 750° C (Figura 5.3 a) pudo determinarse que la muestra está compuesta de una fase mayoritaria hexagonal 2H con una fracción minoritaria de óxido de cobalto y carbonato de Ba. La Figura 5.3b presenta la misma muestra con un tratamiento adicional a 800° C por 8 horas, en aire. Aquí se observa que las intensidad de la reflexión correspondientes al pico ubicado en  $2\theta = 32°$  de fase hexagonal 2H se desdobla en dos picos que se encuentran desplazados hacia ángulos 2 $\theta$  menores. Este desdoblamiento se repite para varias reflexiones ( $2\theta = 41.8$ , 53.5, 56.9°). Este difractograma pudo ser refinado satisfactoriamente proponiendo la presencia de dos fases hexagonales 2H, con parámetros de red de a = b = 5.599 (1) y c = 4.767 (1) Å (2H<sub>1</sub>) y a = b = 5.634 (1) y c = 4,766 (1) Å (2H<sub>2</sub>). El difractograma de la muestra LBC10 tratada a 750 °C, y finalmente a 900°C en



aire se presenta en la Figura 5.3 c. En este caso la estructura cristalina de la muestra fue ajustada con una sola fase hexagonal 2H cuyos parámetros de red a = b = 5.637 (1) Å y c = 4.763 (1) Å

Figura 5.2: Patrones de difracción de rayos-X de la muestra LBC5 sintetizada por el método de acetatos y tratada térmicamente: a) 750 ° C, durante 24 h, en aire, b) IDEM a) más un tratamiento a 800 °C, durante 8 h, c) IDEM b) más un tratamiento a 900 °C, durante 8 h, d) IDEM c ) más un tratamiento a 1000 °C, durante 8 h, e) IDEM d) más un tratamiento a 1100 °C, durante 8 h en aire. Los símbolos cuadrados, 2H y 12H indican laas reflexiones de la fase cúbica, hexagonal 2H y hexagonal 12H, respectivamente.



Figura 5.3: Patrones de difracción de rayos-X de la muestra LBC10 sintetizada por el método de acetatos y tratada térmicamente: a) 750 °C, durante 24 h, en aire, b) IDEM a) más un tratamiento a 800 °C, durante 8 h, c) IDEM b) más un tratamiento a 900 °C, durante 8 h, d) IDEM c) más un tratamiento a 950 °C, durante 8 h en aire. Cada figura presenta los datos experimentales, el fiteo obtenido mediante el programa Fullprof y la diferencia entre ambos.

corresponden a la fase  $2H_2$  de la muestra tratada a 800 °C. Es sabido que el compuesto BaCoO<sub>3-  $\delta$ </sub> presenta no estequeometría de oxígeno y que con el aumento de la temperatura tiende a liberar átomos de oxígeno de la red. Esta pérdida de oxígeno produce un aumento de tamaño de los parámetros de red de la celda unidad. Además se observa la aparición de algunos picos de la fase hexagonal 12H, cuyo contenido de oxígeno es de ~ 2.60 [16]. Esta transformación se hace visible debido a la aparición de un pico en aproximadamente  $2\theta = 28.5^{\circ}$  correspondiente a la fase 12H. La Figura 5.3d muestra el difractograma de LBC10 con un tratamiento posterior a 950°C, en aire. Este último tratamiento produce la transformación completa de a muestra a la fase hexagonal 12H. Cabe mencionar que dependiendo del contenido de oxígeno es posible encontrar distintas fases para el compuesto BaCoO<sub>3- $\delta$ </sub>. Así si  $\delta$  es 0.8, 0.4 o 0.0 la fase resulta cúbica (*Pm-3m*), hexagonal 12H o hexagonal 2H (*P6<sub>3</sub>/mmc*), respectivamente [16, 106, 107].

#### 5.2.2 BCFN

BCFN es un óxido actualmente muy investigado para su uso como cátodo en IT-SOFC [48-57]. Es posible obtener un material monofásico por el método de reacción de estado sólido con una temperatura de síntesis T = 1100 °C, utilizando como reactivo Nb<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Sin embargo, este óxido no es soluble en ácido por lo que no es posible preparar el compuesto BCFN por métodos químicos de vía húmeda. Para resolver este inconveniente se optó por utilizar un camino de síntesis alternativo. El procedimiento consiste en preparar el compuesto de interés utilizando SSR y luego disolver el material, en nuestro caso en ácido acético, para luego comenzar con los tratamientos térmicos a partir de la solución obtenida.

Siguiendo esta idea la muestra obtenida por reacción de estado sólido de BCFN se disolvió en ácido acético y se trato térmicamente a 750° C en aire. El compuesto BCFN así obtenido y su evolución con distintos tratamientos térmicos a 750, 800, 900, 1000 y 1100° C, en aire, se presentan en la Figura 5.4. La Figura 5.4a presenta los datos experimentales del difractograma del tratamiento en aire a 750° C. Las fases mayoritarias, que se identificaron son BaCoO<sub>3-δ</sub> (hexagonal 2H) y BaCo<sub>1-y-z</sub>Fe<sub>y</sub>Nb<sub>z</sub>O<sub>3-δ</sub> (Cúbica *Pm-3m*), mientras que BaFeO<sub>3</sub> (romboédrica) y carbonato de bario aparecen como fases minoritarias. Con el subsiguiente tratamiento a 800°C no se observaron mayores diferencias respecto del tratamiento a 750° C. El difractograma de la muestra de BCFN tratada a 750 y 800 °C mas un tratamiento adicional a 900° C en aire se presenta a en la Figura 5.4b. Se observa la formación de una fase cúbica mayoritaria de BCFN (SG *Pm-3m*), coexistiendo con una pequeña fracción de fases hexagonal 2H y BaFeO<sub>3-δ</sub>. La Figura 5.4c presenta el difractograma de la muestra BCFN tratada a 1000°C en aire por 12 h. Se

observa la presencia mayoritaria de la fase perovskita cúbica de BCFN con una fase minoritaria de BaFeO<sub>3</sub>. Finalmente la muestra tratada a 1100° C resulta monofásica con simetría cúbica y de parámetro de red a = 4.080 (1) Å.



Figura 5.4: Patrones de difracción de rayos-X de la muestra BCFN sintetizada por el método de acetatos y tratada térmicamente: a) 750 °C, durante 24 h, en aire, b) IDEM a) más un tratamiento a 800 °C durante 8 h, c) IDEM b) más un tratamiento a 900 °C por 8 h, d) IDEM c ) más un tratamiento a 1000 °C por 8 h, e) IDEM d) más un tratamiento a 1100 °C durante 8 h en aire. Los símbolos cuadrados, 2H, R y círculos representan la fase cúbica, hexagonal 2H, la perovskita BaFeO<sub>3</sub> y BaCoO<sub>3</sub>, respectivamente. La figura d) presenta además de los datos experimentales, el difractograma calculado y las diferencia entre ambos.

#### 5.2.3 BSCF

El compuesto  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  (BSCF) es un conductor mixto, que exhibe elevados valores de permeabilidad de oxígeno [1] y por lo tanto la conductividad de iones de oxígeno es elevada. Shao y Haile [26] reportaron en la revista *Nature* que el compuesto BSCF exhibe excelentes propiedades como material de cátodo para celdas IT-SOFC.

El compuesto BSCF ha sido investigado extensivamente en diversos trabajos [1, 24-37]. En esta Tesis usamos el compuesto BSCF como punto de referencia para el resto de los materiales. La muestra de BSCF fue preparada por el método de acetatos al igual que la muestras de los compuestos LBCX. Se partió de los reactivos BaCo<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub> y los acetatos de Co y Fe disueltos en ácido acético. Una vez disueltos, el solvente fue evaporado para luego tratar térmicamente el material resultante a 750, 800, 900, 1000 y 1100 ℃, en aire. La Figura 5.5 muestra los datos de difracción de rayos-X de la muestra BSCF luego de los tratamientos térmicos. La Figura 5.5a muestra el difractograma obtenido luego del tratamiento a 750° C en aire. En esta muestra coexisten mayoritariamente una fase de simetría hexagonal 2H (GS P63/mmc) y una fase de simetría cúbica (GS *Pm-3m*) ambas de composición  $Sr_xBa_{1-x}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  y la fase hexagonal 2H de composición BaCoO<sub>3-δ</sub>. Luego del tratamiento a 800 °C (Figura 5.5b) se observa una reducción de la fracción de la fase BaCoO3-6 y un desplazamiento de las reflexiones de la fase cúbica hacia ángulos menores indicando la incorporación de Ba en el sitio A y Co en el sitio B de la perovskita cúbica. Luego del tratamiento a 900 °C (Figura 5.5c), durante 6 h, más un tratamiento adicional a 1000 °C, durante 6h, la fase 2H de BaCoO<sub>3-8</sub> desaparece completamente mientras que la fase cúbica se vuelve mayoritaria. Adicionalmente se detectó una fracción minoritaria de una fase hexagonal 2H de composición  $Sr_xBa_{1-x}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ . A T  $\geq 1000^{\circ}$  C se obtuvo la fase cúbica de BSCF (Figura 5.5d). Siendo el parámetro de red a = 3.998 (1) Å para la muestra tratada térmicamente a 1100 °C.



Figura 5.5: Patrones de difracción de rayos-X de la muestra BSCF sintetizada por el método de acetatos y tratada térmicamente: a) 750 °C por 24 h en aire, b) IDEM a) más un tratamiento a 800 °C, durante 8 h, c) IDEM b) más un tratamiento a 900 °C, durante 8 h, más un tratamiento a 1000 °C, por 8 h, d) IDEM c) más un tratamiento a 1100 °C, durante 8 h en aire. Los símbolos cuadrados, 2H y círculos indican la fase cúbica, la fase hexagonal 2H BaCoO<sub>3-δ</sub> y un compuesto hexagonal de composición  $Sr_xBa_{1-x}Co_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ . La figura d) presenta los datos experimentales, el difractograma calculado y las diferencia entre ambos.

#### 5.3 Reactividad de las muestras preparadas por acetatos con GDC

La reactividad del material GDC con las distintas cobaltitas utilizadas en este estudio es de interés debido a que la formación de fases intermedias entre los compuestos puede afectar el rendimiento catódico y aumentar la resistencia de polarización [126]. En esta Tesis las medidas de espectroscopia de impedancia compleja se realizaron utilizando distintas configuraciones de celdas simétricas usando GDC como electrolito con el objetivo de investigar el desempeño como cátodo de IT-SOFC de los materiales LBCX, BCFN y BSCF preparados por el método de de acetatos. En todas las configuraciones el material de cátodo se encuentra en contacto con el electrolito. Adicionalmente, se estudió la temperatura óptima de pegado del electrodo al electrolito en el rango de temperaturas  $750 \le T \le 900$  °C, en aire, con pasos de temperatura de 50 °C sobre la celda simétrica. Para investigar la reactividad de estas cobaltitas con GDC se prepararon mezclas del material de electrodo y GDC en la relación 1:1 en peso. Los materiales mezclados fueron el material de electrodo obtenido por el método de acetatos a 750° C, en aire, por 24h y GDC comercial obtenido por spray pirólisis. Estas mezclas fueron recocidas a las temperaturas de 800, 900 y 1000° C por 8h. La reactividad entre los materiales fue analizada a partir de datos de difracción de rayos-X de las muestras obtenidas luego de cada tratamiento térmico.

#### 5.3.1 Reactividad de GDC con $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ con x = 0.5, 0.7 y 1.0

La reactividad de GDC con el compuesto  $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$  obtenida por reacción de estado sólido ya fue estudiada previamente en el Capítulo 3. En el caso de la muestra de  $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$  preparada por el método acetatos se observó que la formación de BaCeO<sub>3</sub> ocurre a temperaturas menores como ilustra la Figura 5.6. A 800° C (Figura 5.6a), no se observa la presencia de ninguna fase secundaria. Los datos de rayos-X correspondientes a la mezcla GDC-LBC5 calcinada a 800 y 900 °C, durante 8 h, se muestran en la Figura 5.6b donde tampoco se observa ninguna fase secundaria, a 1000 °C aparecen reflexiones correspondientes al compuesto BaCeO<sub>3</sub> y el corrimiento de los picos de la fase cúbica de LBC5 hacia ángulos mayores debido a la perdida de Ba en el sitio A. La formación de BaCeO<sub>3</sub> como producto de la reacción de LBC5 con GDC a menor temperatura se debe a diferencias en la microestructura de la muestra preparada por reacción de estado sólido [126].



Figura 5.6: Patrones de difracción de rayos-X de la muestra LBC5 sintetizadas por el método de acetatos y mezclada con GDC comercial obtenido por spray pirólisis tratada térmicamente: a) 800 °C, b) IDEM a) más un tratamiento a 900 °C por 8 h y c) IDEM b) más un tratamiento a 1000 °C por 8 h en aire. Los símbolos cuadrados, 2H, circulos, G y triangulos señalan de la fase cúbica de LBC5, las fases hexagonales 2H y 12 H, GDC y BaCeO<sub>3</sub>, , respectivamente.

Un comportamiento semejante se observó para  $La_{0.3}Ba_{0.7}CoO_{3-\delta}$ . Por otro lado el compuesto  $BaCoO_{3-\delta}$  no reacciona con GDC. Las Figuras 5.7a, b y c presentan los patrones de difracción de rayos-X de GDC con  $BaCoO_{3-\delta}$  tratadas térmicamente a 800, 900 y 1000 °C, durante 8 h, respectivamente.



Figura 5.7: Patrones de difracción de rayos-X de la muestra LBC10 sintetizadas por el método de acetatos y mezclada con GDC comercial obtenido por spray pirolisis en la relación 1:1 en peso tratada térmicamente: a) 800 °C, b) IDEM a) más un tratamiento a 900 °C por 8 h y c) IDEM b) más un tratamiento a 1000 °C por 8 h en aire. Los símbolos 2H, G y circulos indican las reflexiones las fases hexagonal 2H, GDC, hexagonal 12H.

#### 5.3.2 Reactividad de GDC con BSCF

La Figura 5.8 presenta los patrones de difracción de rayos-X de las mezclas de polvos de BSCF-GDC tratadas térmicamente a 800, 900 y 1000 °C, en aire, durante 6 h. Las Figuras 5.8a y 5.8b muestran los difractogramas de la mezcla sin tratamiento y con un tratamiento térmico a 800° C, en aire, respectivamente, donde no se observó reactividad. Las Figuras 5.8c y 5.8d muestran los patrones de rayos-X para tratamientos térmicos a 900 y 1000° C. En este caso se observa la formación de una fase secundaria de BaCeO<sub>3</sub> que aumenta su intensidad al aumentar la temperatura del tratamiento térmico. Las reflexiones correspondientes a la fase cúbica de BSCF se desplazan hacia ángulos 20 mayores. Este corrimiento es indicativo de una disminución en el tamaño de la celda unidad, debida a la pérdida de Ba en el sitio A de la perovskita cúbica [27] para la formación de BaCeO<sub>3</sub>.



Figura 5.8: Patrones de difracción de rayos-X de la muestra BSCF sintetizadas por el método de acetatos y mezclada con GDC comercial obtenido por spray pirólisis a) rayos-X de la muestra sin tratamiento térmico, b) muestra calcinada a 800 °C, c) IDEM b) más un tratamiento a 900 °C, durante 8 h y d) IDEM c) más un tratamiento a 1000 °C, durante 8 h, en aire. Los símbolos cuadrados, G y los triángulos indican las reflexiones de la fases cúbica de BSCF, GDC y BaCeO<sub>3</sub>, respectivamente.

#### 5.3.3 Reactividad de GDC con BaCo<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub>

La muestra de BCFN no reveló reactividad con GDC en los tratamientos térmicos a 800, 900 y 1000° C, en aire, durante 8 h. Los patrones de rayos-X de estos tratamientos se muestran en las Figuras 5.9a, b y c, respectivamente. Se observan en los difractogramas las mismas fases que fueron descriptas en las Figuras 5.4b, c y d, con el agregado de la fase de GDC.



Figura 5.9: Patrones de difracción de rayos-X de la muestra BCFN sintetizadas por el método de acetatos mezclada con GDC comercial obtenido por spray pirólisis tratada térmicamente: a) 800 °C, b) IDEM a) más un tratamiento a 900 °C, por 8 h y d) IDEM b) más un tratamiento a 1000 °C, por 8 h, en aire. Los símbolos cuadrados y la letra G indican las reflexiones de la fase cúbica de BCFN y GDC, respectivamente.

# 5.4 Respuesta electroquímica de las cobaltitas LBCX, BSCF y BCFN como material de cátodo en IT-SOFC

#### 5.4.1 Configuración de las celdas simétricas

Al igual que en los capítulos anteriores las celdas utilizadas en las mediciones de espectroscopia de impedancia compleja fueron celdas simétricas, cátodo/electrolito/cátodo y grillas de platino como colector de corriente. Los electrolitos utilizados fueron discos densos de  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$  (GDC) comercial preparado por spray pirólisis. Los materiales utilizados como cátodo son cobaltitas preparadas por el método de acetatos con un tratamiento térmico a 750 °C, durante 24h, en aire. En todos los casos se utilizaron cuatro configuraciones distintas de electrodos, las cuales se describen a continuación y se ilustran en la Figura 5.10.

Celda A: Electrodo simple

Capa de cobaltita / GDC denso / capa de cobaltita.

La capa de cobaltita es depositada mediante el método de spray. La temperatura del tratamiento de pegado para esta capa depende de la cobaltita y se discute mas adelante.

#### Celda B: Electrodo con capa porosa de GDC

Capa de cobaltita / capa porosa de GDC/ GDC denso/ capa porosa de GDC / capa de cobaltita.

La capa porosa de GDC fue depositada sobre la pastilla de GDC mediante el método de spray. La temperatura de pegado de esta capa es de 1300°C durante 1 h en aire. La capa de la cobaltita es similar a la de la celda A y su temperatura de pegado se discute mas adelante.

#### Celda C: Electrodo con gradiente de composición

Capa de cobaltita / capa de material compuesto / capa porosa de GDC/ GDC denso/ capa porosa de GDC / capa de material compuesto / capa de cobaltita.

La configuración de esta celda es equivalente a la celda C utilizada en el Capítulo 3. La capa de material compuesto y de cobaltita se tratan térmicamente juntas para lograr el armado de la celda y se describe mas adelante.

## Celda D: Electrodo con gradiente de composición preparado por combustión

Capa de cobaltita / capa de material compuesto / capa porosa de GDC/ GDC denso/ capa porosa de GDC / capa de material compuesto / capa de cobaltita.

Esta celda es similar a la celda C. La diferencia radica en que el GDC utilizado en las capas del material compuesto y porosa es producido por el método de combustión. Las temperaturas de armado de esta son similares a la de la celda C.



Figura 5.10: Esquema de las configuraciones de electrodo utilizadas

#### 5.4.2 Temperatura óptima de armado de las celdas

Una vez preparadas las celdas se buscó la temperatura óptima de pegado para cada uno de los compuestos y configuraciones usadas. La temperatura de pegado se refiere a la temperatura del último tratamiento térmico que termina de adherir la celda simétrica y evapora los materiales orgánicos de las pinturas de las capas del material compuesto y la cobaltita. Además produce el pegado del cátodo al electrolito. Los polvos de las cobaltitas usadas en la medición se prepararon por el método de acetatos con un tratamiento final de 750 °C, durante 24 h, en aire. Estos materiales así preparados presentan buena microestructura, con gran área específica y una mezcla de fases como se describió en la sección anterior. Si la temperatura de armado de la celda es superior a 750 °C es de esperarse que se produzcan cambios en la relación de las fases presentes en la muestra, eventualmente reactividad con el electrolito y también cambios microestructurales. Por lo general, se asume que para obtener valores de resistencia de polarización catódica óptimos es necesario que el material de cátodo tenga una buena microestructura, es decir gran área especifica para la reducción del oxígeno, no tener fases secundarias debido a la reacción entre la cobaltita y el material de electrolito y que la fase perovskita de los electrodos sea cúbica [1, 27]. Vale la pena mencionar que las medidas de impedancia compleja realizadas en celdas simétricas con electrodos pertenecientes a la serie LBCX, donde electrodos fueron preparados por SSR utilizando la configuración C, dieron como resultado valores para la resistencia de polarización de ~ 0.06  $\Omega$ cm<sup>2</sup> a 600 °C a pesar que el área especifica no fue optimizada o incluso los electrodos contienen una fracción de fases secundarias. Mas aún, algunos autores han señalado que en el caso de las fases perovskita, la reactividad con el material de electrolito puede ser beneficiosa. Por ejemplo K. Wang et al. [27] han reportado que en el caso de un electrodo preparado con un material compuesto usando BSCF y Ce<sub>0.9</sub>Sm<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> (SDC) y una temperatura de pegado de 1000 °C, en aire, la reactividad, que solo ocurre en la interfase entre BSCF y SDC, produce un efecto que no es perjudicial en el proceso de reducción del oxígeno. Los autores sugieren que la mejora se debe al aumento en el área específica del material compuesto respecto del material BSCF puro. También H. Gu et al. [77] utilizando un material compuesto formado por LBC5 y SDC indica la presencia de BaCeO<sub>3</sub>. Sin embargo este material es también usado como electrolito conductor de H<sup>+</sup>/O<sup>2-</sup>, por lo que los autores sugieren que puede mejorar la performance catódica [27].

En general la temperatura de armado o pegado de la celda para cobaltitas es de aproximadamente 1000 °C, en aire, durante 1h. Para el caso de las celdas utilizadas en este trabajo el procedimiento utilizado consistió en elevar la temperatura de la celda in situ en el

equipo de medición inicialmente hasta 750 °C durante 1h y luego disminuir la temperatura hasta 600 °C para determinar valor de la resistencia de polarización ( $R_p$ ). Este procedimiento se repitió utilizando intervalos de 50 °C entre 750 y 950 °C.

Las Figuras 5.11 a 5.15 muestran los diagramas de Nyquist de la espectroscopia de impedancia compleja obtenidos a 600 °C, en aire, luego del tratamiento de pegado a distintas temperaturas, para las cuatro configuraciones de electrodo usando LBC5, LBC7, LBC10, BCFN y BSCF como material de electrodo. La Figura 5.11 correspondiente al electrodo LBC5 muestra que independientemente de la configuración del electrodo y la temperatura de pegado, el diagrama se compone solo de dos arcos. El arco en el rango de baja frecuencia lo denominamos LF y el arco del lado de más alta frecuencia IF. En la figura se indica además la frecuencia característica de cada arco en forma aproximada. A partir de la evolución de los arcos de impedancia con la temperatura de pegado puede verse que la temperatura óptima es de 950 °C para la celda A y 900 °C para las celdas B, C y D. No se observaron grandes diferencias en R<sub>p</sub> para temperaturas de pegado próximas a la óptima, por ejemplo, para las celdas B y D se obtiene prácticamente el mismo valor de R<sub>p</sub> cuando el pegado se realiza a 850 °C que cuando se realiza a 900 °C. Se puede observar que R<sub>p</sub> disminuye principalmente debido a que la contribución del arco IF disminuye a medida que se incrementa la temperatura de pegado. En cambio, la contribución del arco LF se mantiene prácticamente constante. Un comportamiento similar se observa con la frecuencia característica correspondiente al arco IF que varía fuertemente mientras que la frecuencia característica del arco LF permanece constante. Por ejemplo para la celda B la frecuencia característica del arco IF disminuye su valor desde 15.2 x 10<sup>3</sup> hasta 230 Hz cuando la temperatura de pegado varía entre 750 y 950 °C, mientras que la frecuencia del arco LF disminuye su valor desde 2.3 a 1.5 Hz. Lo mismo sucede para las celdas A, C y D pero con valores levemente diferentes como se observa en la Figura 5.11. En el caso de la muestra LBC5, el menor valor de  $R_p$  se obtuvo para la configuración de celda D (  $R_p$  ~0.036  $\Omega$  cm²). De menor a mayor, el valor de  $R_p$  para las distintas celdas fue D < C < B < A.



Figura 5.11: Diagramas de Nyquist de a T = 600 °C en aire para las distintas temperaturas de pegado de las celdas simétricas A, B, C y D del material de electrodo LBC5.



Figura 5.12: Diagramas de Nyquist de a T = 600 °C en aire para las distintas temperaturas de pegado de las celdas simétricas A, B, C y D del material de electrodo LBC7.



Figura 5.13: Diagramas de Nyquist de a T = 600 °C en aire para las distintas temperaturas de pegado de las celdas simétricas A, B, C y D del material de electrodo LBC10.



Figura 5.14: Diagramas de Nyquist de a T = 600 °C en aire para las distintas temperaturas de pegado de las celdas simétricas A, B, C y D del material de electrodo BCFN.



Figura 5.15: Diagramas de Nyquist de a T = 600 °C en aire para las distintas temperaturas de pegado de las celdas simétricas A, B, C y D del material de electrodo BSCF.

Los resultados obtenidos para los materiales de electrodos LBC7, LBC10, BCFN y BSCF resultaron similares a lo descripto anteriormente para LBC5. La temperatura óptima de pegado es de alrededor de 850-900 °C para todas las configuraciones. En todos los casos, los electrodos con un gradiente de composición exhiben los valores de  $R_p$  mas bajos. Vale la pena mencionar que no existe una diferencia importante entre los valores de  $R_p$  para los diferentes electrodos. Esta diferencia tampoco resulta importante cuando se comparan las distintas configuraciones de las celdas, sobre todo entre las configuraciones B, C y D.

Como ya se mencionó para los compuestos LBCX y LBCF, resulta difícil asociar claramente el arco de frecuencia intermedia a un proceso. Las mediciones de  $R_{IF}$  en función del tiempo (Figura 4.18) sugieren un proceso limitado por la incorporación de iones entre el electrodo y el electrolito, mientras que las mediciones de  $R_{IF}$  en función de la pO<sub>2</sub> (Figura 4.17) sugieren un proceso limitado por la reducción del átomo adsorbido de oxígeno y su posterior incorporación al cátodo. Los datos experimentales obtenidos durante la optimización de la temperatura de pegado de los electrodos permiten suponer que una adherencia óptima reduce la resistencia de polarización debido a la incorporación de iones entre el electrodo y el electrolito. Como se menciona en la Tabla 3.2 del Capítulo 3 los valores de los coeficientes de expansión de estas cobaltitas es de aproximadamente,  $25 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$  mientras que el valor de expansión del GDC es de  $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ . Esta diferencia en los valores del TEC induce problemas de adherencia entre el electrodo y el electrolito. El uso de la capa porosa, material compuesto y material de cátodo con gradiente de composición tiene por objetivo reducir las diferencias de TEC. La Tabla 5.2 presenta los valores mínimos de  $R_p$ , correspondientes a la temperatura óptima de pegado (como intersección de los arcos con el eje Z') para todas las configuraciones y muestras utilizadas.

Tabla 5.2								
$R_p a 600 \ ^{\circ}C en aire (\Omega cm^2)$								
Calda	Muestra							
Celua	LBC5	LBC7	LBC10	BCFN	BSCF			
А	0.057	0.193	0.383	0.131	0.050			
В	0.037	0.063	0.117	0.091	0.043			
С	0.050	0.069	0.068	0117	0.039			
D	0.036	0.047	0.093	0.067	0.046			

Tabla 5.2: Valores de la resistencia de polarización para la temperatura óptima de pegado a 600 °C para LBC5, LBC7, LBC10, BCFN y BSCF en las configuraciones de electrodo A, B, C y D.

#### 5.4.3 Micrografías SEM de las celdas utilizadas

La morfología de los electrodos utilizados en las distintas configuraciones de celdas simétricas fue determinada mediante el uso de microscopía de barrido electrónico (SEM). Las Figuras 5.16 a 5.18 muestran las micrografías SEM con aumentos de 120, 850 y 1850x de las cuatro configuraciones de electrodos para LBC7, BSCF y BCFN, respectivamente. Adicionalmente la Figura 5.19 presenta las micrografías de las muestras LBC5 y LBC10 con distintos aumentos. Las imágenes corresponden a la sección transversal de la celda, las cuales fueron obtenidas una vez finalizada la medición de espectroscopía de impedancia. La Figura 5.16, correspondiente al electrodo LBC7 con aumento 120x, muestra la uniformidad del espesor tanto del electrodo como del electrolito denso de GDC. De estas primeras 4 imágenes, se puede ver que no hay delaminación del electrodo en ninguna de las configuraciones. En las imágenes con aumento 850x se indican las capas correspondientes a las cobaltitas, el material compuesto y la capa de GDC poroso. En este aumento puede observarse también que no existe delaminación, que existe contacto continuo y buen enlace entre el electrodo y el electrolito denso. Finalmente en las imágenes con aumento de 1850x puede observarse la microestructura y los espesores de las distintas capas. Se observa en la Figura 5.16 que todas las capas de la muestra LBC7, en las cuatro configuraciones, presenta partículas de tamaño micrométrico (1-7 µm). Si bien la muestra originalmente, con el tratamiento a 750 °C en aire, presenta un tamaño de partícula nanométrico, luego del pegado a 900 °C el tamaño de partícula aumenta fuertemente reduciendo el área específica de los electrodos. Similar comportamiento fue observado con los otros materiales de electrodo, para todas las configuraciones (Figura 5.17 a 5.19), debido a que la temperatura de pegado óptima se determinó cercana a 900 °C. En la Figura 5.20 se comparan las microestructuras antes y después del pegado del electrodo para la cobaltita LBC7, donde puede verse claramente el crecimiento de los granos cerámicos. Es interesante observar que el mínimo valor de R<sub>p</sub> fue obtenido luego del tratamiento de pegado a T = 900 °C y por consiguiente del crecimiento de los granos cerámicos del electrodo. Este resultado indica fuertemente la importancia de lograr una óptima conectividad entre las partículas del electrodo con el electrolito. Recordemos que los datos de impedancia muestran que el arco que más diminuye con el aumento de la temperatura de pegado (Figura 5.14) es el denominado IF, mientras que el arco LF, varía levemente su valor. El mismo comportamiento se obtuvo para los restantes materiales de electrodos estudiados. Por otro lado, los granos cerámicos del GDC en la capa porosa y el material compuesto presentan partículas sub-micrometrícas del orden de 0.1 a 0.5 µm. En la Tabla 5.3 se incluye un listado de los espesores de todas las capas en todas las configuraciones de electrodos utilizados.



Figura 5.16: Micrografías SEM con aumentos de 120, 850 y 1850x de las configuraciones de electrodo A, B, C y D medidas para LBC7.



Figura 5.17: Micrografías SEM con aumentos de 120, 850 y 1850x de las configuraciones de electrodo A, B, C y D medidas para BSCF.



Figura 5.18: Micrografías SEM con aumentos de 120, 850 y 1850x de las configuraciones de electrodo A, B, C y D medidas para BCFN.



Figura 5.19: Micrografías SEM con aumentos de 120, 850 y 1850x de las configuraciones de electrodo A, B, C y D medidas para LBC5 y LBC10.



Figura 5.20: Micrografías SEM de la microestructura de las muestra LBC7 tratada térmicamente a distintas temperaturas a) 750 °C, en aire, durante 24 h y b) 750 °C / 24 h + 800 °C / 1 h + 850 °C / 1h + 900° C / 1h, en aire.

Tabla 5.3								
Espesores de las capas del electrodo (µm)								
Celda	Carra	Muestra						
	Capa	LBC5	LBC7	LBC10	BCFN	BSCF		
А	Cobaltita	50	20	65	55	20		
В	Cobaltita	35	35	85	-	20		
	GDC	15	7	7	-	5		
С	Cobaltita	-	15	40	15	15		
	Mat.Compuesto	-	25	40	35	10		
	GDC	-	5	7	5	5		
D	Cobaltita	20	10	-	15	10		
	Mat.Compuesto	40	30	-	30	20		
	GDC	10	5	-	5	5		

Tabla 5.3: Espesores de las distintas capas de los electrodos de LBC5, LBC7, LBC10, BCFN y BSCF en las configuraciones A, B, C y D extraídos de las micrografías SEM.

#### 5.4.4 Medidas Electroquímicas

El estudio de las propiedades electroquímicas de los distintos materiales de electrodo se llevó a cabo a través de medidas espectroscopia de impedancia electroquímica. Se utilizaron dos procedimientos de medición:

- a) Variación de la temperatura en aire en el rango  $400 \le T \le 900$  °C, utilizando intervalos de 50 °C y manteniendo la pO<sub>2</sub> = 0.209 atm constante. En algunos casos, para celdas de muy baja resistencia, las medidas se realizaron en el rango de temperatura  $300 \le T \le 950$  °C
- b) A temperatura constante, T = 600 °C, variando la pO<sub>2</sub> entre 5 x 10<sup>-4</sup> y 1 atm. En algunos casos las mediciones se realizaron adicionalmente a T = 400 °C y T = 850 °C.

#### 5.4.4.1 Dependencia con la Temperatura

Las Figuras 5.21-23 presentan los diagramas de impedancia obtenidos entre 400 y 900 °C para la celda D con la cobaltita LBC5, la celda C con BSCF y la celda B con LBC10, respectivamente. De las figuras se puede observar que en el rango de alta temperatura predomina una contribución de baja frecuencia, LF, cuya frecuencia característica es ~ 1-5 Hz. A temperaturas intermedias, entre 500 y 700 °C aproximadamente, se observan dos arcos: el de baja frecuencia (LF) y uno que denominamos de frecuencia intermedia, IF, cuya frecuencia característica varía entre  $10^2$  y  $10^4$  Hz. A temperaturas menores que 500 °C se observa la aparición de un arco de alta frecuencia, HF, cuya frecuencia característica es mayor que  $10^4$  Hz. La presencia de los tres arcos en las medidas de impedancia se pudo observar para las cuatro configuraciones y para cada una de las cobaltitas utilizadas como electrodos. Teniendo esto presente, en el ajuste de los datos de impedancia se utilizaron los circuitos equivalentes de la Figura 5.24. Estos circuitos consisten de una resistencia (R<sub>c</sub>) en paralelo con una inductancia (L<sub>c</sub>), ambos elementos representan a los cables del equipo, en serie con una resistencia R<sub>e</sub>, correspondiente a la resistencia del electrolito, que a su vez se encuentra en serie con dos o tres elementos R//CPE dependiendo de la temperatura (ver Figura 5.24). Cada uno de estos elementos de resistencia en paralelo con una capacitancia representa una de las contribuciones identificadas como HF, IF y LF. El arco HF solo aparece en algunas celdas como corrección a la contribución IF o como consecuencia de procesos que tienen lugar en el electrolito.



Figura 5.21: Diagramas de impedancia en el espacio complejo a diversas temperaturas entre 400 y 900 °C, para la cobaltita LBC5 en la configuración de electrodo D.



Figura 5.22: Diagramas de impedancia en el espacio complejo a diversas temperaturas entre 400 y 900 °C, para la cobaltita BSCF en la configuración de electrodo C.



Figura 5.23: Diagramas de impedancia en el espacio complejo a diversas temperaturas entre 400 y 900 °C, para la cobaltita LBC10 en la configuración de celda B.



Figura 5.24: Circuito equivalente utilizado en los ajustes de impedancia para a) T < 550 °C y b) T > 550 °C.

Las Figuras 5.25a-d muestran los gráficos de Arrhenius de R<sub>p</sub>, R<sub>IF</sub> y R<sub>LF</sub> para las celdas A y B, de la muestra LBC5, correspondientes a las celdas pegadas a 750 °C y 950 °C, en aire. Las medidas de impedancia se realizaron durante el enfriamiento de la celda cada 50 °C. Cada punto del gráfico corresponde al valor de las resistencias obtenidas del ajuste para cada temperatura utilizando el circuito equivalente de la Figura 5.24b. Los datos obtenidos muestran que R<sub>p</sub> es mayor para las celdas pegadas a 750 °C que en el caso de las pegadas a 950 °C. El valor de R<sub>p</sub> se obtuvo de la suma de las resistencias de polarización correspondientes a las contribuciones HF, IF y LF. En la Figura 5.25 puede observarse que a bajas temperaturas el valor de R<sub>p</sub> queda determinado por el valor de R<sub>IF</sub>, mientras que en el rango de alta temperatura R<sub>p</sub> ~ R<sub>LF</sub>. También se observa que el valor de R<sub>LF</sub> es prácticamente independiente de la temperatura, mientras que R<sub>IF</sub> depende fuertemente de T. Esto se cumple independientemente de la celda y de la temperatura de pegado. Mas aún el valor de R<sub>LF</sub> es prácticamente el mismo para las celdas A y B y no depende de la temperatura de pegado. En el arco R<sub>IF</sub>, no se observan diferencias importantes entre los valores obtenidos para las celdas A y B cuando la temperatura de pegado es la misma. Si por el contrario se comparan los valores de R<sub>IF</sub> obtenidos para la misma configuración de electrodo pero distintas temperaturas de pegado, se observa que  $R_{IF}$ disminuye casi un orden de magnitud cuando la temperatura de pegado aumenta. Por otro lado, dado que en el rango de alta temperatura  $R_{LF} \sim R_p$ , no se observan diferencias en los valores de R<sub>p</sub> obtenidos para las celdas A o B, pegadas a 730 o 950 °C. En cambio en el rango de baja temperatura R<sub>IF</sub> ~ R<sub>p</sub> por lo que en este caso se observó una diferencia de un orden de magnitud en el valor de R<sub>p</sub> como consecuencia de la temperatura de pegado. Es evidente que la temperatura de armado de la celda es un parámetro importante a la hora de obtener un valor pequeño de R<sub>p</sub>.


Figura 5.25: Gráficos de Arrhenius de la  $R_{p}$ ,  $R_{IF}$  y  $R_{LF}$  para las a) celda A con electrodo de LBC5 pegada a 730 °C, b) celda B con electrodo de LBC5 pegada a 730 °C, c) celda A con electrodo de LBC5 pegada a 950 °C y d) celda A con electrodo de LBC5 pegada a 950 °C, en aire, durante una hora y medidas descendiendo la temperatura de a 50 °C.



Figura 5.26: Gráficos de Arrhenius de R<sub>p</sub>, R<sub>HF</sub>, R<sub>IF</sub> y R<sub>LF</sub> obtenidos para las celdas A, B, C y D utilizando LBC5 como electrodo.



Figura 5.27: Gráficos de Arrhenius de R<sub>p</sub>, R<sub>HF</sub>, R<sub>IF</sub> y R<sub>LF</sub> obtenidos para las celdas A, B, C y D utilizando LBC7 como electrodo.



Figura 5.28: Gráficos de Arrhenius de R<sub>p</sub>, R<sub>HF</sub>, R<sub>IF</sub> y R<sub>LF</sub> obtenidos para las celdas A, B, C y D utilizando LBC10 como electrodo.



Figura 5.29: Gráficos de Arrhenius de R<sub>p</sub>, R<sub>HF</sub>, R<sub>IF</sub> y R<sub>LF</sub> obtenidos para las celdas A, B, C y D utilizando BCFN como electrodo.



Figura 5.30: Gráficos de Arrhenius de R<sub>p</sub>, R<sub>HF</sub>, R<sub>IF</sub> y R<sub>LF</sub> obtenidos para las celdas A, B, C y D utilizando BSCF como electrodo.

Las Figuras 5.26-30 presentan los gráficos de Arrhenius correspondiente a los valores de  $R_p$ ,  $R_{HF}$ ,  $R_{IF}$  y  $R_{LF}$  obtenidos para los materiales de electrodo LBC5, LBC7, LBC10, BSCF y BCFN, respectivamente y para las cuatro configuraciones preparadas utilizando la temperatura de armado óptima. En estas figuras se incluyen los ajustes lineales para los valores de la resistencia de polarización de los procesos involucrados que permiten la obtención de la energía de activación de cada uno de ellos. La Tabla 5.4 resume la energía de activación de estos procesos.

Tabla 5.4								
Energías de activación en aire (eV)								
Celda	Proceso	Muestra						
		LBC5	LBC7	LBC10	BCFN	BSCF		
А	HF	-	2.19	1.23	1.28	1.59		
	IF	0.97	1.03	1.42	0.98	0.49		
	LF	-0.00	-0.02	-0.02	-0.2	0.00		
В	HF	-	1.33	1.45	1.09	2.84		
	IF	0.99	1.09	1.20	0.85	0.68		
	LF	-0.01	-0.05	-0.05	-0.03	-4E-3		
С	HF	0.52	1.95	1.55	0.79	1.29		
	IF	1.3	1.08	1.16	1.06	1.13		
	LF	-0.02	-0.03	0.02	0.08	2E-4		
D	HF	1.02	0.98	-	0.92	-		
	IF	1.157	1.16	1.47	0.794	0.95		
	LF	-0.00	-0.04	0.04	0.06	-0.05		

Tabla 5.4: Valores la energía de activación para los electrodos de LBC5, LBC7, LBC10, BCFN y BSCF en las configuraciones de electrodo A, B, C y D.

# Proceso de baja frecuencia (LF)

En todos los casos el valor de  $R_{LF}$  aumenta levemente con la temperatura, es prácticamente independiente de la configuración del electrodo, de la cobaltita utilizada y de la temperatura de armado de la celda (ver Figura 5.25). Adicionalmente, como  $R_{LF}$  es independiente de la temperatura de armado de las celdas, entonces resulta independiente de la microestructura de las cobaltitas y de la fase presente en estas, las cuales dependen fuertemente de la temperatura de pegado de la celda. La frecuencia característica de este proceso es del orden de 1 a 3 Hz, su valor de capacitancia se encuentra entre 1.5 y 8.75 F/cm<sup>2</sup> (ver Tabla 5.5). El valor de  $R_{LF}$  a T = 600 °C se encuentra entre aproximadamente 0.022-0.034  $\Omega$  cm<sup>2</sup> para todas las celdas estudiadas como muestra la Tabla 5.6. Como se verá más adelante este proceso sólo depende fuertemente de la presión parcial de oxígeno.

Tabla 5.5							
	Valor de capacitancia para el proceso de LF a 750 °C (F/cm <sup>2</sup> )						
Celdas	Muestra						
	LBC5	LBC7	LBC10	BCFN	BSCF		
А	7.45	3.05	4.91	3.08	4.53		
В	8.75	2.89	3.87	3.97	4.08		
С	2.81	3.03	3.09	1.49	.4.54		
D	4.50	2.77	1.75	2.96	2.67		

Tabla 5.5: Valor de capacitancia para el proceso LF a 750 °C de los electrodos de LBC5, LBC7, LBC10, BCFN y BSCF en las configuraciones de electrodo A, B, C y D.

Tabla 5.6							
Valor de R <sub>LF</sub> para el proceso de LF a 600 °C (Ωcm <sup>2</sup> )							
Celdas	Muestra						
	LBC5	LBC7	LBC10	BCFN	BSCF		
А	0.023	0.024	0.026	0.033	0.022		
В	0026	0.024	0.028	0.032	0.028		
C	0.032	0.023	0.029	0.034	0.022		
D	0.025	0.034	0.032	0.034	0.026		

Tabla 5.6: Valor de la resistencia de polarización para el proceso LF a 600 °C de los electrodos de LBC5, LBC7, LBC10, BCFN y BSCF en las configuraciones de electrodo A, B, C y D.

Proceso de frecuencia intermedia (IF)

Las Figuras 5.26 a 5.30 muestran que en todos los casos el valor de R<sub>IF</sub> depende de la temperatura, de la configuración del electrodo y como se vió anteriormente de la temperatura de pegado de la celda (ver Figuras 5.11 a 5.15). El valor R<sub>IF</sub> desciende rápidamente con el aumento de la temperatura. Los menores valores de R<sub>IF</sub>, en general, se obtuvieron para las celdas C y D que corresponden a electrodos con un gradiente de composición. Por el contrario los mayores valores se obtuvieron, en todos los casos, en la celda A. Según la configuración del electrodo el valor de R<sub>IF</sub> disminuye aproximadamente en el siguiente orden de las celdas A > B > C > D. En la Tabla 5.7 se listan los valores de R<sub>IF</sub> obtenidos a 400 °C. Puede verse que para las celdas C y D los valores obtenidos varían entre 1.7 y 3.5  $\Omega$  cm<sup>2</sup> para las distintas cobaltitas a excepción del compuesto BCFN que exhibe valores hasta ~ 3 veces superiores. Los valores de energía de activación para este proceso se determinó entre de 0.7 y 1.4 eV mientras que la frecuencia característica varía desde ~ 10 Hz para temperaturas próximas a 400 °C hasta 200-2000 Hz a 600 °C. Los valores obtenidos son listados en la Tabla 5.8 para las temperaturas de 400 y 600 °C. Como se verá mas adelante este proceso también depende de la presión parcial de oxígeno.

Tabla 5.7							
Valor de R <sub>IF</sub> para el proceso IF a 400 °C (Ωcm <sup>2</sup> )							
Celdas			Muestra				
	LBC5	LBC7	LBC10	BCFN	BSCF		
А	6.04	16.9	150	10.75	8.80		
В	2.76	6.97	14	5.89	3.92		
C	-	2.20	_	10.4	2.83		
D	1.69	3.45	_	5.56	2.89		

Tabla 5.7: Valor de la resistencia de polarización para el proceso IF a 400 °C de los electrodos de LBC5, LBC7, LBC10, BCFN y BSCF en las configuraciones de celda simétrica A, B, C y D.

Tabla 5.8								
Valor de capacitancia para el proceso IF a 400 °C (F/cm <sup>2</sup> )								
Celdas	Muestra							
	LBC5	LBC7	LBC10	BCFN	BSCF			
А	0.10	0.02	0.01	0.12	1.11			
В	1.93	0.03	0.01	0.01	1.03			
С	-	0.08	-	0.01	0.08			
D	0.02	0.02	-	0.02	0.02			
	Valor de capacitancia para el proceso IF a 600 °C (F/cm <sup>2</sup> )							
Celdas	Muestra							
	LBC5	LBC7	LBC10	BCFN	BSCF			
А	0.24	0.03	0.08	0.02	0.01			
В	0.01	0.05	0.06	0.01	0.37			
С	0.17	0.05	0.02	0.01	0.16			
D	0.05	0.02	0.00	-	0.04			

Tabla 5.8: Valor de capacitancia para el proceso IF a 400 y 600 °C de los electrodos de LBC5, LBC7, LBC10, BCFN y BSCF en las configuraciones de celda simétrica A, B, C y D.

#### Proceso de alta frecuencia (HF)

Los valores de  $R_{HF}$  obtenidos del ajuste de los datos de impedancia muestran que los mismos varían con la temperatura y la configuración del electrodo. El valor de  $R_{HF}$  disminuye con el aumento de la temperatura. Este arco de HF se incluyó en los ajustes como una corrección al arco de frecuencia intermedia en el rango de bajas temperaturas. Se lo puede asociar a procesos propios del electrolito y a la incorporación de iones entre el eléctrodo y electrolito [5].

#### 5.4.4.2 Dependencia con la presión parcial de oxígeno

Para los distintos materiales de electrodo se determinó la variación de los espectros de impedancia compleja en función de la pO<sub>2</sub> en el rango 4 x 10<sup>-4</sup> < pO<sub>2</sub> < 1 atm. A modo de ejemplo, en las Figuras 5.31a-b y 5.32a-b se muestran los diagramas de Nyquist para distintas presiones parciales de oxígeno a 600 °C para LBC5 y BCFN con la configuración de celda D y B, respectivamente. En ambos casos se observa que para pO<sub>2</sub> = 1 atm de O<sub>2</sub> el espectro se compone sólo de un arco, el cual corresponde al proceso IF. A medida que la pO<sub>2</sub> decrece se puede observar la aparición de un segundo arco que corresponde al proceso LF. En este caso ambos arcos aumentan su tamaño aunque la contribución LF crece más rápido que el arco IF con la disminución de la pO<sub>2</sub>.



Figura 5.31: Diagramas de Nyquist para distintos valores de pO<sub>2</sub>. Los valores de pO<sub>2</sub> varían entre a)  $4 \times 10^{-4} \le pO_2 \le 2 \times 10^{-2} \text{ y b}$ )  $2 \times 10^{-2} \le pO_2 \le 1$  atm a 600 °C para LBC5 con la configuración de electrodo D.



Figura 5.32: Diagramas de Nyquist para distintos valores de pO<sub>2</sub>. Los valores de pO<sub>2</sub> varian entre a) 4 x  $10^{-4} \le pO_2 \le 2 x 10^{-2} y b$ ) 2 x  $10^{-2} \le pO_2 \le 1$  atm a 600 °C para BCFN en la configuración de electrodo B.

Las Figuras 5.33-37 muestran la variación de las resistencias de polarización de las distintas contribuciones ( $R_p$ ,  $R_{LF}$  y  $R_{IF}$ ) con la pO<sub>2</sub> a T = 600 °C para los materiales LBC5, LBC7, LBC10, BCFN y BSCF en las 4 configuraciones de electrodos. Los valores de  $R_p$ ,  $R_{LF}$  y  $R_{IF}$  se obtuvieron a partir del ajuste de los datos experimentales de impedancia con el circuito equivalente que se muestra en la Figura 5.24b. Comúnmente los gráficos ln (R) vs ln ( $pO_2$ ) son analizados usando la ley de potencias:

$$R = C x \left( p O_2 \right)^n \tag{4.1}$$

donde *C* es una constante y *n* un exponente relacionado con el proceso limitante en la polarización del electrodo [118-119, 121]. Los valores de *n* obtenidos del ajuste lineal de las curvas  $\ln(R)$  vs.  $\ln(pO_2)$  son tabulados en las Tablas 5.9 y 5.10.



Figura 5.33: Variación de  $R_p$ ,  $R_{HF}$  y  $R_{IF}$  con la pO<sub>2</sub> a T = 600 °C para las celdas A, B, C y D preparadas con LBC5.



Figura 5.34: Variación de  $R_p$ ,  $R_{HF}$  y  $R_{IF}$  con la pO<sub>2</sub> a T = 600 °C para las celdas A, B, C y D preparadas con LBC7.



Figura 5.35: Variación de  $R_p$ ,  $R_{HF}$  y  $R_{IF}$  con la pO<sub>2</sub> a T = 600 °C para las celdas A, B, C y D preparadas con LBC10.



Figura 5.36: Variación de  $R_p$ ,  $R_{HF}$  y  $R_{IF}$  con la pO<sub>2</sub> a T = 600 °C para las celdas A, B, C y D preparadas con BCFN.



Figura 5.37: Variación de  $R_p$ ,  $R_{HF}$  y  $R_{IF}$  con la pO<sub>2</sub> a T = 600 °C para las celdas A, B, C y D preparadas con BSCF.

Tabla 5.9							
Valor del parámetro <i>n</i> para el proceso LF a 600 °C							
Celdas	Muestra						
	LBC5	LBC7	LBC10	BCFN	BSCF		
А	-1.08	-0.84	-1.00	-1.03	-1.17		
В	-1.05	-1.01	-0.91	-1.02	-0.97		
С	-1.01	-1.04	-0.93	-0.75	-1.06		
D	-0.98	-1.11	-0.73	-0.97	-0.97		

Tabla 5.9: Valor pendiente "n" para el proceso LF a 600 °C de los electrodos de LBC5, LBC7, LBC10, BCFN y BSCF en las configuraciones de electrodo A, B, C y D.

Tabla 5.10							
Valor del parámetro <i>n</i> para el proceso IF a 600 °C							
Celdas	Muestra						
	LBC5	LBC7	LBC10	BCFN	BSCF		
А	-0.16	-0.08	-0.20	-0.45	-0.07		
В	-0.23	-0.27	-0.35	-0.38	-0.10		
С	-0.37	-0.24	-0.43	-0.48	-0.30		
D	-0.48	-0.22	-0.51	-0.71	-0.42		

Tabla 5.10: Valor del parámetro n para el proceso IF a 600 °C de los electrodos de LBC5, LBC7, LBC10, BCFN y BSCF en las configuraciones de electrodo A, B, C y D.

#### Proceso de baja frecuencia

El valor del exponente *n* que se obtuvo para el proceso de baja frecuencia a T = 600 °C resultó cercano a -1 para todas las cobaltitas y todas las configuraciones de electrodos utilizados. Los valores de *n* están tabulados en la Tabla 5.9. Este valor es consistente con un proceso limitado por la difusión de oxígeno gaseoso a través de los poros del electrodo [5, 120-122]. Otra característica particular de este proceso son los valores de capacitancia en el rango de 1.5 a 8 F/cm<sup>2</sup> y la baja dependencia con la temperatura del valor R<sub>LF</sub>.

La contribución LF puede apreciarse en los diagramas de Nyquist desde 500 °C hasta 950 °C sin que varíe notoriamente su valor de frecuencia característica ~ 1.5 y 3.5 Hz. Como vimos anteriormente, la resistencia de este proceso aumenta muy levemente con la temperatura. Mas aún el arco LF no parece depender de la microestructura de la muestra ya que es independiente de la temperatura utilizada para el armado de la celda, ya sea a 750 °C ó 950 °C. Los valores de resistencia, capacidad y frecuencia característica para la contribución LF son semejantes en todas las configuraciones de celdas y para las cobaltitas utilizadas como electrodo. Teniendo esto presente el proceso LF sólo depende de la  $pO_2$  y es prácticamente independiente del

electrodo, la microestructura y la temperatura. A partir de estos resultados podemos afirmar que el proceso LF corresponde a la difusión gaseosa de  $O_2$  en los poros del electrodo.

### Proceso de frecuencia intermedia

Los valores del exponente n extraídos de los gráficos ln (R) vs. ln ( $pO_2$ ) para el proceso de frecuencia intermedia medido a 600 °C se encuentran tabulados en la Tabla 5.10 para todas las celdas simétricas y cobaltitas utilizadas. Es interesante observar que el exponente n depende del tipo de celda y también del material de electrodo. Como se mencionó anteriormente para el proceso IF los valores de capacitancia dependen de la temperatura, siendo a 600 °C del orden de los 10<sup>-1</sup> - 10<sup>-2</sup> F/cm<sup>2</sup>. Este valor de capacitancia se asocia a distintos procesos que tienen lugar durante la reducción del oxígeno en el electrodo, como la adsorción molecular, disociación, reducción, incorporación al cátodo y difusión a través de la superficie o la red cristalina hasta el electrolito [5]. Por otro lado como se mostró en el Capítulo 4 de esta Tesis para la serie LBCF, el arco IF varía con el ciclado en temperatura aumentando el valor de la resistencia de polarización. Este comportamiento de R<sub>IF</sub> fue asociado a las diferencias en el valor de los coeficientes de expansión del material de electrodo y el electrolito. De esta manera, durante un ciclado térmico se estaría afectando las regiones de contacto electrodo/electrolito, lo cual se traduce en un aumento de R<sub>IF</sub>, mientras que el aumento de R<sub>IF</sub> a temperatura constante podría deberse a la aparición de fases secundarias producto de la reactividad en la interfase electrodo y el electrolito [126]. Es decir que el arco de impedancia IF reflejaría el comportamiento, tanto de los procesos relacionados con la reducción y difusión de oxígeno como la incorporación de iones en la interfase electrodo electrolito. Los valores del exponente n obtenidos del ajuste de datos experimentales a 600 °C varían entre 0 y -0.5. Diversos autores [5, 80] señalan que si  $n \approx$ 0 el proceso corresponde a incorporación de iones entre el electrodo y el electrolito, si  $n \approx -0.25$ el proceso es limitado por la transferencia de carga para la reducción del átomo adsorbido de oxígeno y su posterior incorporación al cátodo. Finalmente un valor de  $n \approx -0.5$  es asociado a la disociación de la molécula en la superficie del electrodo.

Por ejemplo, si se observan los valores de *n* para la muestra LBC5 (ver Tabla 5.10) en las distintas configuraciones de electrodo, puede verse que el valor más cercano a cero corresponde a la celda A. Para las celdas, el exponente *n* disminuye en el orden A > B > C > D. En general, el mismo comportamiento se observa para las muestras LBC7, LBC10, BCFN y BSCF.

La celda A, a diferencia de lo que sucede con las celdas B, C y D, presenta una interfase electrodo-electrolito bien definida, con menor cantidad de puntos de contacto entre el electrolito

(GDC) y la cobaltita utilizada como electrodo, dado que la superficie es plana. Esta geometría de la celda sería la responsable de que los valores del exponente *n* sean próximos a  $n \approx 0$  indicando que el proceso IF a 600 °C está limitado por la incorporación de iones entre el electrodo y el electrolito.

La celda B incorpora una capa porosa de GDC, dando lugar a una interfase electrodo-electrolito algo menos definida que en la celda A pero mas definida que en las celdas C y D cuya configuración corresponde a un gradiente de composiciones. Debido a la mayor cantidad de puntos de contacto electrodo-electrolito y la mejor adherencia en la celda B, el proceso de incorporación de iones en la interfase electrodo electrolito disminuye su contribución relativa en el valor de R<sub>IF</sub>, incrementando la importancia de los procesos relacionados con la reducción y difusión de los átomos de oxígeno. Es por eso que los procesos de frecuencia intermedia no presentan una dependencia única con la pO<sub>2</sub> y el valor de exponente *n* se desplaza de 0 a -0.5 cuando aumentan los puntos de contacto que dependen la interfase electrodo-electrolito.

Las celdas C y D presentan un electrodo con gradiente de composición. Es sabido que la incorporación de un material compuesto electrodo/electrolito disminuye el valor de R<sub>p</sub> debido a varios factores discutidos en el Capítulo 3. Por otro lado, la conductividad electrónica del material compuesto disminuye notablemente respecto de los valores que exhiben las cobaltitas [69], mientras que la conductividad iónica disminuye o aumenta según si la cobaltita tiene mayor o menor conductividad de iones de oxígeno que el GDC. Por ejemplo, Pang et al. [80] señala que en el caso del material compuesto preparado con GDC y LBC5, el electrolito GDC tiene mayor conductividad iónica que el compuesto LBC5. Por otro lado, Wang et al. [27] señala que en el caso del material compuesto SDC / BSCF, la conductividad iónica de BSCF es mayor que la del SDC y por lo tanto la mejora en el valor de R<sub>p</sub> respecto a lo obtenido para la cobaltita BSCF se debe a un aumento del área específica puesto que los tamaños de partículas de SDC son menores que los de BSCF [26-27]. Valores elevados de conductividad iónica han sido reportados para los óxidos con cobalto en el sitio B de la perovskita, en particular para BSCF y LBC5 [26, 61, 95-96]. Independientemente de la conductividad iónica de la cobaltita, la conductividad electrónica del material compuesto disminuye respecto de la cobaltita pura [69].

Los valores de *n* entre -0.25 y -0.5 observados en las celdas con gradiente de composición se pueden apreciar debido a la disminución en la resistencia del proceso de incorporación de iones entre el electrodo y el electrolito. Así en las celdas C y D los procesos de IF están limitados por la disociación de la molécula de oxígeno a oxígeno atómico y la transferencia de carga para la reducción del átomo absorbido de oxígeno seguido de la incorporación al cátodo.

#### 5.4.4.3 Dependencia con la $pO_2$ a distintas temperaturas

Las variaciones de las resistencias de polarización R<sub>p</sub>, R<sub>IF</sub> y R<sub>LF</sub> con la presión parcial de oxígeno a 450, 600 y 850 °C para la cobaltita BSCF se presentan en las Figuras 5.38a-c, para el caso de la celda simétrica D. Los datos experimentales graficados en la Figura 5.38 se obtuvieron a partir de los ajustes realizados con el circuito equivalente de la Figura 5.24b. En la Figura 5.38 se muestran los valores de n para los procesos LF e IF. El valor del exponente nobtenido para el proceso LF a distintas temperaturas, se mantuvo próximo a -1. Este resultado confirma que el proceso LF depende débilmente de la temperatura. Por otro lado el valor de n para el proceso IF varía desde -0.21 a -0.85 a medida que aumenta la temperatura. La resistencia de polarización R<sub>IF</sub> es fuertemente dependiente de la temperatura y su valor a 850 °C resulta despreciable en comparación con los valores de R<sub>LF</sub>, independientemente del valor de pO<sub>2</sub>. A temperaturas intermedias, T = 600 °C, ambas contribuciones son relevantes en el rango de alta pO<sub>2</sub>. Por el contrario, en el rango de bajos valores de pO<sub>2</sub> sólo la contribución LF es importante. A bajas temperaturas, T = 450 °C,  $R_{IF}$  es dos ordenes de magnitud superior a  $R_{LF}$ , en el rango de alta pO<sub>2</sub>, aunque a medida que disminuye la pO<sub>2</sub>, los valores de R<sub>LF</sub> resultan del orden de R<sub>IF</sub>. La variación del exponente n desde n = -0.21 a T = 450 °C hasta n = -0.85 a T = 850 °C indica que la etapa limitante correspondiente a la contribución IF varía marcadamente con la temperatura. En este caso, para el electrodo BSCF con la configuración D, el valor del exponente  $n \sim -0.21$  sugiere que la etapa limitante corresponde a la incorporación del átomo de oxígeno al electrodo [5], mientras que a T = 600 °C con  $n \sim -0.42$ , como mencionamos anteriormente, la etapa limitante seria la adsorción disociativa de la molécula de oxígeno. Finalmente el valor de alta temperatura n = -0.85, puede estar asociado a una convolución de los procesos anteriores mas la difusión gaseosa de la molécula de oxígeno en los poros del electrodo.



Figura 5.38: Variación de  $R_p$ ,  $R_{HF}$  y  $R_{IF}$  en función de pO<sub>2</sub> para BSCF en la configuración de electrodo D a) 450 °C, b) 600 °C y 850 °C.

# 5.5 Comparación entre LBCX, BSCF y BCFN

La Figura 5.39 presenta el gráfico de Arrhenius del valor de la resistencia de polarización,  $R_p$ , de los electrodos LBC5, LBC7, LBC10, BCFN y BSCF para las cuatro configuraciones de electrodos utilizadas, A, B, C y D. En todos los casos, se observó que independientemente del material de electrodo y de la celda utilizada, el valor de  $R_p$  disminuye fuertemente con el aumento de la temperatura para valores de T < 700 °C, mientras que el valor de  $R_p$  resulta prácticamente constante a T > 700 °C. El valor de  $R_p$  es determinado a bajas temperaturas por el valor de la resistencia de polarización de los procesos IF y HF, mientras que a T > 700 °C el proceso determinante es LF el cuál resulta prácticamente constante con la temperatura. Puede verse que el cambio de pendiente de la curva log R vs 1/T para la celda A tiene lugar a una temperatura mayor respecto de las celdas B, C y D. Esto se debe a que los valores de Rp de la celda A son mayores, debido a que el proceso IF-HF puede estar asociado principalmente a la incorporación de iones entre el electrodo y el electrolito. Además, los valores de R<sub>p</sub> de la celda A presentan el mayor grado de dispersión sobre todo en el rango de baja temperatura para los distintos materiales de electrodos.

La incorporación de la capa porosa de GDC o el diseño de un cátodo con gradiente de composición se utilizan por diversos motivos, el más relevante es mejorar la adherencia entre el electrodo y el electrolito debido a la diferencia de los coeficientes de expansión entre ambos. La celda A, cuya configuración es la más simple, presenta una pobre adherencia entre el electrodo y electrolito respecto a las otras configuraciones de electrodo utilizadas.

En la comparación de los distintos electrodos estudiados en la Figura 5.39 se observa que salvo en el caso de la celda C, la cobaltita LBC10 exhibe uno de los valores mas elevados de  $R_p$ . Mientras que LBC5 y BSCF exhiben sistemáticamente los menores valores de  $R_p$  para las distintas configuraciones. No se observaron grandes diferencias en los valores de la resistencia de polarización y su comportamiento en función de la temperatura para los electrodos B, C y D. Finalmente podemos mencionar que la variación del valor de la resistencia de polarización para la serie LBCX, sigue el orden LBC5 < LBC7 < LBC10.



Figura 5.39: Grafico de Arrhenius del valor de Rp de las cobaltitas LBC5, LBC7, LBC10, BCFN y BSCF en las cuatro celdas utilizadas: A, B, C y D.

#### 5.5.1 BSCF

El compuesto BSCF ha sido propuesto por primera vez como material de cátodo de una celda SOFC por Shao y Haile [26]. Desde entonces se han reportado un gran número de trabajos con diversos resultados. Por ejemplo Liu et al. [30] obtuvieron un valor de potencia por unidad de área de 1300 mW/cm<sup>2</sup> utilizando BSCF en una IT-SOFC ánodo soportado con electrolito de GDC y una temperatura de pegado del cátodo de 950 °C. Además, se obtuvo un valor de R<sub>p</sub> de 0.03  $\Omega$ cm<sup>2</sup> a 600 °C, en aire, que es algo menor que el valor 0.05  $\Omega$ cm<sup>2</sup> obtenido por Shao y Haile et al. [26]. Wang et al. [27] estudiaron la respuesta electroquímica del material compuesto formado por 50% BSCF + 50% SDC, obteniendo valores de R<sub>p</sub> de 0.1 y 0.064  $\Omega$  cm<sup>2</sup> para BSCF y BSCF+SDC. La temperatura óptima de pegado fue 1000 °C, en aire. Los autores reportaron reactividad entre BSCF y SDC a partir de datos de rayos-X y micrografías SEM. Sin embargo, los autores sostienen que los productos de la reactividad química no afectan el rendimiento del material compuesto como cátodo. Por el contrario, los autores sugieren que los valores de R<sub>p</sub> mejoran debido a la mayor conectividad entre BSCF y SDC en el material compuesto reduciendo la resistencia interfacial.

En esta Tesis, el material BSCF ha sido sintetizado mediante el método de los acetatos a una temperatura de 750 °C, en aire. Los valores de Rp obtenidos a 600 °C, en aire, fueron 0.050, 0.043, 0.039 y 0.046  $\Omega$  cm<sup>2</sup> para las celdas A, B, C y D, respectivamente. Como ya mencionamos en la sección 5.3, se detectó reactividad entre BSCF y GDC (Figura 5.8) observándose la presencia de BaCeO<sub>3</sub> como producto de la reactividad entre el electrodo y el electrolito a partir de los 900 °C. El tratamiento óptimo de pegado que se utilizó para las celdas con BSCF fue T = 850-900 °C por 1 h, en aire. Por lo tanto es de esperarse la presencia de BaCeO<sub>3</sub> en la región de contacto entre BSCF y GDC. BaCeO3 es un conductor iónico de H<sup>+</sup> y O<sup>2-</sup> utilizado como electrolito [103]. Diversos autores han señalado su presencia en la región del cátodo [27, 77]. Sin embargo, de acuerdo a lo indicado por Wang et al.[27] la presencia de BaCeO<sub>3</sub> no parece deteriorar el rendimiento catódico en ninguna de las celdas utilizadas en esta Tesis. En las micrografías SEM (Figura 5.17) se observa que los granos cerámicos de GDC tienen menor tamaño que los de BSCF, se ubican en la superficie de BSCF produciendo una extensión del área específica para la reacción de reducción del oxígeno [27]. En los trabajos antes mencionados y en este

estudio el tamaño de partícula de BSCF es del orden de los micrones, mostrando buena interconectividad entre si y con el GDC (Figura 5.17). Los datos obtenidos en este trabajo muestran que la reactividad y el tamaño de partícula de BSCF, al contrario de lo esperado, no impide obtener valores de  $R_p$  entre los más bajos ya reportados.

# 5.5.2 LBC5

La perovskita La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> fue estudiada originalmente como electrodo catódico para celdas SOFC por Ishihara et al. [95-96] como parte de la solución sólida La<sub>1</sub>- $_xBa_xCoO_{3-\delta}$  con  $0 \le x \le 1$ . Los autores mediante medidas de conductividad eléctrica, sobrepotencial del cátodo y contenido de <sup>18</sup>O en la fase gaseosa como función del tiempo de reacción, determinaron que el rendimiento como cátodo de los compuestos LaCoO<sub>3</sub>-BaCoO<sub>3-δ</sub>, es superior para las composiciones intermedias debido a la elevada conductividad eléctrica y a la alta actividad catalítica para la reducción del oxígeno en la superficie del electrodo. El valor de potencia obtenido mediante la medición de curvas de corriente-voltaje fue de 124 mW/cm² para  $La_{0.4}Ba_{0.6}CoO_{3-\delta}$  a 600 °C en una celda soportada por un electrolito de LSGM. Por otro lado, Kim et al. [60] determinaron que dentro de la serie de compuestos doble perovskita LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>6</sub>- $_{\delta}$  con Ln = La, Nd, Pr, Sm, Gd, la mayor potencia se obtiene cuando Ln = La. Simultáneamente, Amin et al [59] y Gu et al. [77] midieron las propiedades electroquímicas del compuesto LBC5 y del material compuesto LBC5+SDC, obteniendo valores de  $R_p \sim 0.26$  y 0.16  $\Omega$  cm<sup>2</sup> a 600 °C, respectivamente. Posteriormente, Amin et al [79] y Pang et al.[80] estudiaron el comportamiento de electrodos de materiales compuestos preparados con LBC5 y GDC obteniendo valores de Rp de 0.06 y 0.12  $\Omega$  cm<sup>2</sup> a 600 °C, respectivamente. Li et al.[82] estudiaron la respuesta electroquímica de un electrodo con gradiente de composición utilizando LBC5 y SDC. Los autores obtuvieron valores de  $R_p$  de 0.88  $\Omega$   $cm^2$  a 600 °C. Por otro lado, Pang et al.[81] fueron los primeros en medir la respuesta electroquímica como cátodo de la doble perovskita LBC5 con estructura tetragonal, obteniendo un valor de  $0.15 \ \Omega \ cm^2$  a 650 °C. En otro trabajo, Pang et al.[84] estudiaron electrodos de LBC5 con defectos de Ba y estructura tetragonal. El mejor rendimiento lo obtuvieron para una concentración de defectos del 10% con un valor de  $R_p$  de 0.118  $\Omega$  cm² a 600 °C. Choi et al.[83] obtuvieron valores de potencia de 943 y 1254 mW/cm<sup>2</sup> a 600 °C, para

electrodos preparados con LBC5 y LaBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> (LBSC) con estructura cristalina tetragonal, formando un material compuesto con GDC. Para la resistencia de polarización se obtuvo un valor de Rp ~ 0.121  $\Omega$  cm<sup>2</sup> a 600 °C.

Los valores de  $R_p$  obtenidos en esta Tesis para el material de electrodo LBC5 preparado por el método químico de acetatos resultaron 0.057, 0.037, 0.050 y 0.036  $\Omega$  cm<sup>2</sup> a 600 °C, en aire, para las celdas A, B, C y D, respectivamente. En las celdas estudiadas, no se observó reactividad entre LBC5 y GDC, para una temperatura óptima de pegado de ~ 900 °C. En estas celdas y debido a la temperatura de pegado el tamaño de los granos cerámicos resulto micrométrico. Finalmente, la conductividad eléctrica de esta muestra es un orden de magnitud más grande que la de BSCF pero los valores de  $R_p$  no presentan mayor diferencia. Además, la simetría de la estructura cristalina para ambas composiciones es cúbica a 900 °C.

#### 5.5.3 BCFN

El compuesto BaCo<sub>0.7</sub>Fe<sub>0.2</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> fue reportado por primera vez por Harada et al.[47] como un óxido con dopaje efectivo para estabilizar la estructura cúbica de la cobaltita BaCoO<sub>3- $\delta$ </sub>, la cual a temperatura ambiente presenta distintas fases hexagonales dependiendo del contenido de oxígeno. Es por ello que este material fue estudiado como potencial membrana de permeabilidad de oxígeno por diversos autores [44-47] modificando la fracción de Co, Fe y Nb en el sitio B de la perovskita. Posteriormente, Zhu et al.[45] han propuesto este material como cátodo para celdas IT-SOFC. Estos autores reportaron un valor de R<sub>p</sub> de 0.13  $\Omega$  cm<sup>2</sup> a 600 °C utilizando SDC como electrolito. Liu et al. [56] estudiaron recientemente la respuesta catódica de BCFN con una deficiencia del 10 % de átomos de Ba en el sitio A de la perovskita obteniendo un valor de R<sub>p</sub> de 0.046  $\Omega$  cm<sup>2</sup> a 600 °C utilizando GDC como electrolito. Otros trabajos estudiaron las propiedades electroquímicas de BCFN como material de cátodo utilizando un material compuesto con SDC [53-55], variando el contenido de Co y Fe en el sitio B y la deficiencia de Ba en el sitio A [48, 52].

Al igual que los distintos materiales estudiados en esta Tesis el compuesto BCFN es una cobaltita con alto contenido de Ba, a la cual, los dopajes de Fe y Nb estabilizan la fase cúbica. Los valores de resistencia de polarización obtenidos para las celdas A, B, C y D fueron 0.131, 0.091, 0.117 y 0.067  $\Omega$  cm<sup>2</sup> a 600 °C, en aire, respectivamente. Estos valores de R<sub>p</sub> se encuentran entre los menores valores reportados para BCFN.

#### 5.5.4 LBC7 y LBC10

Los compuestos La<sub>0,3</sub>Ba<sub>0,7</sub>CoO<sub>3-δ</sub> y BaCoO<sub>3-δ</sub> han sido estudiados como materiales de cátodo para celda IT-SOFC por Ishihara et al. [95-96]. Estos trabajos mostraron que para la solución sólida  $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  con  $0 \le x \le 1$ , el mejor rendimiento como material de cátodo correspondió a x = 0.6. Medidas de impedancia compleja sobre los mismo compuestos, incluidas en el Capítulo 3, muestran que los menores valores de  $R_p$  corresponden a valores de x en el rango  $0.5 \le x \le 0.7$ . Para la muestra x = 0.7 se obtuvo un valor de  $R_p$  de 0.06  $\Omega$  cm<sup>2</sup>, a 600 °C utilizando material preparado por SSR y una configuración de electrodo con gradiente de composición. Vale la pena mencionar que el compuesto LBC7 en equilibrio a T  $\leq$  900 °C está formado por una mezcla de dos fases, una perovskita cúbica y una fase hexagonal. Aunque diversos autores han señalado que las propiedades electroquímicas para la reducción del oxígeno de la fase hexagonal no son apropiadas los resultados obtenidos en esta tesis indican que la presencia de la fase hexagonal no afecta de manera determinante el rendimiento del material LBC7. La inestabilidad de la fase cúbica a temperaturas intermedias también ha sido reportada en la perovskita BSCF [38-39]. Los valores de  $R_{\text{p}}$  obtenidos utilizando los electrodos LBC7 fueron  $~0.193,\,0.063,\,0.069$  y 0.047  $\Omega$ cm<sup>2</sup> para las celdas A, B, C y D, respectivamente en aire, a 600 °C. Estos valores son semejantes a los mejores valores obtenidos con los materiales BSCF, LBC5 y BCFN. Por su parte BaCoO<sub>3-δ</sub> (LBC10) es una cobaltita que presenta gran no estequiométrica de oxígeno y distintas estructuras cristalinas según valor de  $\delta$ . En el caso del material LBC10 si  $3 - \delta = 2.23$  la estructura cristalina es cúbica [107], mientras que si  $3 - \delta$ = 2.6 la simetría de la estructura cristalina cambia a una hexagonal 12 H y a hexagonal 2H si  $3 - \delta > 2.8$  [16, 106, 107].

Si bien los datos reportados por Ishihara et al. [95, 96] y los obtenidos en el Capítulo 3 de esta Tesis indican que los materiales LBCX con contenido de Ba en el rango 0.5  $\leq x \leq 0.7$ , exhiben las mejores valores de resistencia de polarización resulta de interés evaluar el rendimiento electroquímico de la composición BaCoO<sub>3-δ</sub>, dado que este compuesto, sólo presenta fases hexagonales sintetizado por el método de acetatos. Los valores de R<sub>p</sub> que se obtuvieron para LBC10 son 0.383, 0.117, 0.068 y 0.093  $\Omega$  cm<sup>2</sup> para las celdas A, B, C y D, respectivamente, en aire, a 600 °C. Si bien estos valores muestran que el rendimiento del compuesto LBC10 es inferior a otras composiciones, los valores obtenidos de  $R_p$  no exhiben una gran diferencia respecto de los valores de  $R_p$  obtenidos para LBC5, LBC7, BSCF y BCFN.

Finalmente, otras cobaltitas intensamente estudiadas son  $Sm_{0.5}Sr_{0.5}CoO_{3-\delta}$  [86], La<sub>0.6</sub> $Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  [87] y LnSm<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-\delta</sub> [62-63, 83] con valores de R<sub>p</sub> de 0.4, 0.05 y 0.16  $\Omega$  cm<sup>2</sup> a 600 °C, en aire, respectivamente.

# **5.6 Conclusiones**

En este capítulo se sintetizaron las cobaltitas de los compuestos LBCX con  $0.5 \le x \le$  1.0, BSCF y BCFN mediante el método de acetatos. Los fases presentes en los materiales LBCX luego del tratamiento térmico a 750 °C fueron la perovskita cúbica (SG *Pm-3m*) y la fase hexagonal 2H (SG *P6<sub>3</sub>/mmc*) en distintas proporciones dependiendo del contenido de Ba. Para LBC5 y LBC7 la fracción de fase cúbica aumenta a medida que la temperatura del tratamiento térmico aumenta, mientras que la fase hexagonal 2H transiciona a la fase hexagonal 12H a T = 900 °C. La fase 12H desaparece a T = 1100 °C resultando las muestras LBC5 y LBC7 monofásicas con estructura perovskita cúbica.

BaCoO<sub>3- $\delta$ </sub> luego del tratamiento térmico a 750 °C presenta una única fase hexagonal 2H, la cual evoluciona con el tratamiento térmico a 800 °C a una mezcla de dos fases 2H de distinto parámetro de red. Luego del tratamiento térmico a 900 °C se observan reflexiones de la fase hexagonal 12H. Finalmente mediante un tratamiento térmico a 950 °C, durante 6 h, en aire, se tiene la fase única hexagonal 12H.

Tanto BCFN como BSCF presentan una variedad de fases después del tratamiento térmico a 750 °C que evolucionan a la perovskita cúbica a T > 900 °C. En el caso del compuesto BSCF tratamientos térmicos a T  $\geq$  1000 °C incrementan el parámetro de red de la fase cúbica debido al menor contenido de oxígeno.

El análisis de la reactividad entre las cobaltitas y GDC indican que LBC5 reacciona con GDC a partir de 1000 °C formando BaCeO<sub>3</sub>. Lo mismo ocurre para LBC7, mientras que para LBC10 no se observó reactividad hasta 1000 °C. BSCF reaccionó con GDC a partir de los 900 °C formando BaCeO<sub>3</sub>. Por su parte BCFN no mostró reactividad en las temperaturas estudiadas.

La evaluación de las propiedades electroquímicas y el rendimiento catódico de los materiales de electrodo se realizó utilizando cuatro configuraciones de electrodo:

•*Celda A: Electrodo simple* 

Capa de cobaltita / GDC denso / capa de cobaltita

•Celda B: Electrodo con capa porosa de GDC

Capa de cobaltita+ capa porosa de GDC/ GDC denso/ capa porosa de GDC + capa de cobaltita.

•*Celda C: Cátodo con gradiente de composición con GDC preparado por el método de spray pirolisis* 

Capa de cobaltita + capa de material compuesto + capa porosa de GDC/ GDC denso/ capa porosa de GDC + capa de material compuesto + capa de cobaltita.

•*Celda D: Cátodo con gradiente de composición con GDC preparado por el método de combustión* 

Capa de cobaltita + capa de material compuesto + capa porosa de GDC/ GDC denso/ capa porosa de GDC + capa de material compuesto + capa de cobaltita

Se determinó la temperatura óptima de pegado de los electrodos cuyo valor resultó T  $\approx 850-900$  °C. Las celdas obtenidas a la temperatura óptima de pegado se midieron en función de la temperatura, en aire, entre 400 y 900 °C y en función de la pO<sub>2</sub> a 600 °C. Los espectros de impedancia obtenidos en todos los casos estan compuestos de tres arcos correspondientes a los procesos de alta (HF), intermedia (IF) y baja (LF) frecuencia. La resistencia asociada a los procesos HF y IF disminuye al aumentar la temperatura con una energía de activación entre 2 y 1 eV para el proceso HF y del orden de 1 eV para el proceso IF. El proceso LF no mostró mayor dependencia con la temperatura. El valor de la resistencia total de polarización depende a bajas temperaturas (< 600 °C) del valor de la resistencia del proceso HF-IF ( $R_p \approx R_{IF}$ ) mientras que a T > 600 °C  $R_p \approx R_{LF}$ .

El arco de impedancia LF prácticamente no varía con la temperatura, el material de electrodo y configuración de la celda. Este comportamiento junto con el valor de la pendiente de las curvas  $\ln(R_{LF})$  vs  $\ln(pO_2)$ ,  $n \sim -1$  indican que este arco corresponde a la difusión gaseosa del O<sub>2</sub> a través de los poros de los electrodos.

En el caso del arco IF, el valor de la pendiente de los datos  $ln(R_{IF})$  vs  $ln(pO_2)$  varían desde ~ 0 hasta -0.5 según la celda. Los valores próximos a 0 corresponden a la celda

A independientemente del material utilizado y disminuyen según la celda siguiendo el orden A > B > C > D. Valores de *n* próximos a cero se asocian a la incorporación de iones entre el electrodo y el electrolito, mientras que valores de -0.25 a la transferencia de carga en la superficie para la disociación de la molécula de O<sub>2</sub>, y valores de  $n \approx$  -0.5 son asociados a la disociación de la molécula de oxígeno sobre la superficie del electrodo. Este resultado indica una evolución del proceso limitante correspondiente al arco IF desde la incorporación de iones electrodo-electrolito hasta la disociación de la molécula de oxígeno en la superficie del electrodo con la configuración de la celda

Los valores obtenidos de  $R_p$  para BSCF y LBC5 en las configuraciones de electrodo B, C y D se encuentran entre los más bajos reportados en la literatura actual. Los mejores valores de  $R_p$  fueron 0.036 y 0.039  $\Omega$  cm<sup>2</sup> a 600 °C en aire para LBC5 en la celda D y BSCF en la celda C, respectivamente. Los valores de BCFN son semejantes que los reportados en la literatura [50-57], con un valor de  $R_p$  de 0.067  $\Omega$ cm<sup>2</sup> a 600 °C en la celda B. El mejor valor a T = 600 °C para el material LBC7 se obtuvo con la celda D, siendo  $R_p = 0.047 \Omega$  cm<sup>2</sup>. Finalmente, el valor de  $R_p$  obtenido para LBC10 a 600 °C resultó  $R_p = 0.068 \Omega$  cm<sup>2</sup> para la celda C a 600 °C.

# Capítulo 6

# **Conclusiones Generales**

En esta Tesis se ha realizado el estudio de las propiedades de alta temperatura de los sistemas La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>CoO<sub>3- $\delta$ </sub> (LBCX) con  $0.0 \le x \le 1.0$  y La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> (LBCF) con  $0.7 \le x \le 0.9$  y  $0.0 \le y \le 0.6$  para su uso como material de cátodo en IT-SOFC. Los resultados obtenidos son comparados con las cobaltitas BSCF y BCFN. El interés de este trabajo ha sido focalizado en las muestras con alto contenido de Ba y de estructura cristalina con simetría cúbica. El estudio fue llevado a cabo mediante experimentos de difracción de rayos-X, termogravimetría, dilatometría, titulación iodométrica, resistividad eléctrica y espectroscopía de impedancia compleja.

# $6.1 \operatorname{La}_{1-x} \operatorname{Ba}_{x} \operatorname{CoO}_{3-\delta}$

Las muestras con contenido de Ba x < 0.5 resultaron monofásicas con una estructura cristalina de simetría romboédrica (*R-3c*), con  $0.5 \le x \le 0.7$  la estructura cristalina de las muestra corresponde a una perovskita cúbica (*Pm-3m*) y con x = 1.0 la estructura resultante es de simetría hexagonal 12H (*P6<sub>3</sub>/mmc*). Mientras que las muestras con contenido de Ba x = 0.8 y 0.9 exhibe la coexistencia de al menos dos fase cuando son preparadas en aire, resultan monofásicas con la estructura perovskita cúbica (*Pm-3m*) cuando son tratadas térmicamente en argón a T = 1100-1150 °C.

Las muestras con x = 0.6 - 0.9 mostraron ser metaestables a temperaturas  $T \le 900$  °C, en aire. La estructura cristalina transforma desde la simetría cúbica a una hexagonal 2H o 12H según la temperatura del tratamiento térmico.

El valor del coeficiente de expansión  $\alpha$  de las muestras LBCX aumenta con el contenido de Ba desde un valor de 18 x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> para x = 0.2 hasta un valor máximo de 26 x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> para x = 0.6. Para contenidos de Ba x  $\ge$  0.6 la contribución química de la expansión tiende a desaparecer y no se observa en las muestras con x = 0.8 y 0.9. Por otra parte los materiales compuestos formados por mezclas de las cobaltitas del sistema LBCX y el electrolito GDC exhiben valores del coeficientes  $\alpha$  menores a los

de la cobaltita pura. El valor mínimo de  $\alpha$  obtenido para las mezclas fue 10 x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> para x = 0.9 y un valor máximo de 16 x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> para la mezcla con x = 0.6.

Las conductividad eléctrica de las muestras pertenecientes al sistema LBCX mostraron que el mayor valor de  $\sigma$  corresponde a la muestra con x = 0.4 con un valor de aproximadamente 3000 S/cm, mientras que para x = 0.3, 0.5-0.6 el valor fue ~ 1000 S/cm a temperatura ambiente y ~ 200 S/cm a 900 °C. Luego de obtener el valor máximo para x = 0.4 se observa que  $\sigma$  disminuye para las muestras con x > 0.4.

Durante la medida de espectroscopia se detectaron problemas de adherencia entre los materiales de electrodo y electrolito que fueron solucionadas mediante la incorporación de una capa porosa intermedia de GDC. La menor resistencia de polarización se obtuvo con electrodos con un gradiente de composición. Esta configuración de electrodo consiste de 3 capas: una capa porosa de GDC depositada sobre el electrolito denso, seguida de una capa porosa de material compuesto mezcla de los materiales LBCX y GDC y una capa porosa final de la cobaltita LBCX. Los valores mínimos de resistencia de polarización ( $R_p$ ) se obtuvo en aire a 600 °C fue ~ 0.065  $\Omega$  cm2 para x = 0.7. Este valor de  $R_p$  es semejante al que se obtiene utilizando la configuración de electrodo con gradiente de composición con el material BSCF.

# 6.2 La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3-δ</sub>

El sistema LBCF estudiado en esta tesis surge del reemplazo de Co por Fe en el sitio B de la perovskita con el objetivo de estabilizar la estructura cristalina con simetría cúbica del sistema LBCX con alto contenido de Ba a T < 900 °C. El contenido mínimo de Fe necesario para estabilizar la fase perovskita cúbica aumenta de un valor y = 0.3 hasta y = 0.6 cuando el contenido de Ba aumenta desde x = 0.7 hasta x = 0.9. El contenido de oxígeno (3-  $\delta$ ) de las perovskitas cúbicas fue determinado a temperatura ambiente utilizando la técnica de titulación iodométrica. A medida que el contenido de Ba se incrementa desde x = 0.7 hasta 0.9, el contenido de oxígeno para un contenido de Fe fijo decrece para compensar la carga eléctrica debido a la sustitución de La<sup>3+</sup> por Ba<sup>2+</sup>. Por otro lado, a medida que el contenido de Fe aumenta, el contenido de oxígeno también aumenta, indicando la estabilización del estado oxidación de mayor valencia de Fe, en este caso Fe<sup>4+</sup>.

El coeficiente de expansión  $\alpha$  de las muestras estables del sistema LBCF, como en el sistema LBCX, presenta 2 contribuciones: la expansión térmica y la expansión química. A bajas temperaturas el valor de  $\alpha$  varía entre 10 y 12 x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>, mientras que en el rango de alta temperatura entre 26.5 y 30 x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> resultando en un valor promedio entre 20.3 x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup> para La<sub>0.3</sub>Ba<sub>0.7</sub>Co<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.6</sub>O<sub>3-8</sub> y de 24.7 x10<sup>-6</sup> K<sup>-1</sup>para La<sub>0.3</sub>Ba<sub>0.7</sub>Co<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-8</sub>. La sustitución de Co por Fe claramente reduce la expansión de las muestras en todo el rango de temperatura, mientras el reemplazo de La por Ba no muestra una tendencia clara en los valores del coeficiente de expansión. Por otro lado, como se discutió mas arriba, la sustitución de Co por Fe reduce la concentración de vacancias de oxígeno, y por lo tanto la contribución a la expansión química.

La respuesta electroquímica de las muestras estables del sistema LBCF fue evaluada utilizando celdas simétricas con una configuración consistente en una capa porosa de GDC depositada sobre el electrolito denso de GDC y una capa porosa final de la cobaltita. Los datos de impedancia revelan la presencia de tres arcos de impedancia en el plano de Nyquist asociados a diferentes procesos que según su frecuencia se denominan de alta frecuencia (HF), de frecuencia intermedia (IF) y de baja frecuencia (LF). Medidas en función de la pO<sub>2</sub> permitieron asignar el proceso LF a la difusión de O<sub>2</sub> a través de los poros del electrodo. Por su parte el arco IF tiende a incrementarse cuando el contenido de Fe ó Ba aumentan. Este comportamiento confirma que el mecanismo limitante correspondiente al arco IF es afectado por la composición química del electrodo.

La resistencia total de polarización  $R_p$  muestra un aumento sostenido en funcion del tiempo a T = 750 °C y del efecto de dos ciclos de enfriamiento / calentamiento a distinta velocidad entre 400 y 750 °C para el electrodo de La<sub>0.3</sub>Ba<sub>0.7</sub>Co<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub>. Los datos obtenidos muestran que  $R_p$  se incrementa a una velocidad de 3 x 10<sup>-4</sup>  $\Omega$  cm<sup>2</sup> h <sup>-1</sup>. El arco correspondiente a la contribución LF no cambia con el tiempo mientras que la contribución aumenta. El incremento de  $R_p$  con el tiempo y luego del ciclado en temperatura sugiere que el mismo puede estar relacionado a un continua degradación de la interfase electrodo-electrolito debido a la reactividad y a la

diferencia en los coeficientes de expansión de estos materiales. Finalmente el menor valor de resistencia de polarización total ( $R_p = 0.6 \ \Omega cm^2 \ a \ 600 \ ^\circ C$ ) se obtuvo para el electrodo La<sub>0.3</sub>Ba<sub>0.7</sub>Co<sub>0.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>3-8</sub>.

# 6.3 Muestras preparadas por el método de acetatos a temperatura intermedia

Se sinterizaron las cobaltitas del sistema LBCX con x  $0.5 \le x \le 1.0$ , BSCF y BCFN mediante el método de acetatos. Las fases presentes para LBCX consisten de la fase cúbica (Pm-3m) y 2H hexagonal (P63mmc) luego del tratamiento térmico a 750 °C, mientras que BaCoO<sub>3- $\delta$ </sub> presenta una única fase hexagonal 2H, la cual evoluciona con la temperatura a una fase hexagonal 12H.

BSCF y BCFN presentan una variedad de fases después del tratamiento térmico a 750 °C, que convergen a una mayoritaria fase cúbica luego del tratamiento a 900 °C.

La respuesta electroquímica se estudió utilizando cuatro configuraciones de electrodo:

•*Celda A: Electrodo simple* 

Capa de cobaltita / GDC denso / capa de cobaltita

•Celda B: Electrodo con capa porosa de GDC

Capa de cobaltita+ capa porosa de GDC/ GDC denso/ capa porosa de GDC + capa de cobaltita.

•*Celda C: Cátodo con gradiente de composición con GDC preparado por el método de síntesis de spray pirolisis* 

Capa de cobaltita + capa de material compuesto + capa porosa de GDC/ GDC denso/ capa porosa de GDC + capa de material compuesto + capa de cobaltita.

•*Celda D: Cátodo con gradiente de composición con GDC preparado por el método de síntesis de combustión* 

Esta celda es similar a la celda C pero con el material GDC obtenido por el método de combustión.

Pudo determinarse que la temperatura óptima de pegado de los electrodos, se encuentra entre 850 y 900 °C. Las medidas de impedancia se realizaron en función de la temperatura, en aire, entre 400 y 900 °C y en función de la  $pO_2$  a T = 600 °C. En todos los casos el espectro obtenido consiste de tres arcos: alta, intermedia y baja

frecuencia. El valor de la resistencia total de polarización queda determinado a bajas temperaturas (< 600 °C) por el valor de la resistencia del proceso HF-IF, mientras que para valores T > 600 °C por el proceso LF.

De las medidas de impedancia en función de la pO<sub>2</sub> a 600 °C se determinó que el valor de la pendiente de las curvas ln R vs. ln pO<sub>2</sub> es n = -1 para R<sub>LF</sub> y varía entre 0 y 0.5 para R<sub>IF</sub>. El valor  $n \approx -1$  para la pendiente de la curva ln R<sub>LF</sub> vs ln pO<sub>2</sub>, junto con la poca variación de R<sub>LF</sub> con la temperatura, confirma que el arco de baja frecuencia corresponde al proceso de oxígeno gaseoso a través de los poros del electrodo. En el caso de R<sub>IF</sub>, los valores del parámetro n varían sistemáticamente entre 0 y -0.5 para un mismo compuesto, cuando la configuración de la celda varía desde la celda A hasta la celda D.

Este resultado indica que el proceso limitante en la reacción de reducción del oxígeno varía desde la intercambio de carga en la interfase electrodo-electrolito ( $n \approx 0$ ) hasta la disociación de la molécula de O2 en oxigeno atómico cuando n = -0.5. Este resultado se correlaciona con el aumento de la superficie de la interfase electrodo-electrolito a medida que la configuración de la celda varía desde la celda A hasta la celda D.

Los valores obtenidos de  $R_p$  en este capítulo para BSCF y LBC5 en las configuraciones de electrodo B, C y D se encuentran entre los más bajos reportados en la literatura actual. Los mejores valores de  $R_p$  fueron 0.036 y 0.039  $\Omega$  cm<sup>2</sup> a 600 °C, en aire, para LBC5 en la celda D y BSCF en la celda C, respectivamente.

# 6.4 Consideraciones finales y perspectivas a futuro

A lo largo de esta Tesis se ha podido llevar adelante un estudio sistemático sobre la relación de fases y de las propiedades de alta temperatura, en particular electroquímicas, del sistema (La,Ba)(Co,Fe)O<sub>3</sub>, con el objetivo de identificar su potencial como material de cátodo en celdas IT-SOFC. Es así que en el caso del sistema LBCX pudo determinarse un mínimo en la resistencia de polarización para el proceso de reducción del oxígeno cuando el contenido de Ba es  $0.4 \le x \le 0.8$ . Para estos estudios se utilizaron electrodos formando un gradiente de composición y GDC como material de electrolito. Los valores obtenidos resultan comparables a los más bajos reportados en la literatura [26-27, 30, 55-56], lo cual es indicativo del potencial de estos materiales. En particular, el compuesto LBC5 ha llamado recientemente la atención [75-84] debido a que se encuentra al final de la serie de las dobles
perovskitas  $LnBaCo_2O_{3-\delta}$  (Ln = La, Gd, Nd, Pr, Y, etc) [58-74], y como han mostraron Manthiran y colaboradores [60-61] exhibe los valores de conductividad eléctrica, permebilidad de oxígeno y potencia en celdas IT-SOFC más elevados de la serie. Recordemos que cuando se busca un óxido con conductividad mixta como material de cátodo, las medidas de permeabilidad de oxígeno son un indicador de los valores de conductividad iónica de los mismos. En este sentido Ghadimi et al. [127] y Ali et al. [128] reportaron que en el sistema Ba<sub>x</sub>Sr<sub>1-x</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> los valores de permeabilidad de oxígeno aumentan cuando el contenido de Ba aumenta, es decir la presencia de Ba estaría favoreciendo la conductividad iónica de los materiales como consecuencia del aumento de la noestequiometría de oxígeno, lo cual, sin embargo, favorece las presencia de transformaciones estructurales debido al ordenamiento de los átomos de oxígeno. Por otro lado, el reemplazo de Co por Fe, si bien produce la estabilización de la estructura perovskita cúbica, como vimos en esta Tesis, también aumenta la resistencia de polarización catódica. Por lo que los materiales con alto contenido de Ba y Co resultan de interés para ser utilizados como electrodo catódico en las celdas SOFC, siempre y cuando puedan controlarse los efectos adversos. En particular, en el Capítulo 5 de esta Tesis se realizó una comparación del rendimiento como cátodos de distintos materiales con alto contenido de Ba y Co, como son las muestras LBCX con x = 0.5, 0.7 y 1.0, BSCF y BCFN. La comparación no solo se limitó a la composición química sino también a la configuración y microestructura de los electrodos. Los resultados mostraron que la resistencia de polarización presenta dependencia principalmente con la configuración, mientras que las variaciones en el rendimiento de los electrodos no son tan evidentes cuando se modifica la microestructura o la composición de los materiales utilizados. En particular, los electrodos BSCF y LBC5 presentan los menores valores de resistencia de polarización cuando se utiliza un electrodo con gradiente de composición. Sin embargo, la diferencia en los valores de R<sub>p</sub> con las muestras LBC7, LBC10 y BCFN no resulta determinante y es menor a lo esperado, en particular con la muestra LBC10, cuya estructura cristalina es una hexagonal y de la cual no se esperan valores elevados de conductividad iónica.

Finalmente, es posible pensar que aún existen posibilidades de optimizar el rendimiento del electrodo para el sistema LBCX ( $x \ge 0.5$ ) utilizando siempre un gradiente de composiciones en el diseño del mismo aunque incorporando cobaltitas

con deficiencia en el sitio A o incluso el compuesto  $BaCeO_3$  como uno de los componentes para mejorar la cinética de reducción de oxígeno en el cátodo [1, 52, 56, 71, 84]. También es posible explorar el rendimiento electroquímico de nuevas composiciones, en particular los efectos de la sustitución de Co por Nb en la línea de composición LBCX.

# Apéndice A

# Parámetros de las estructuras cristalinas perovskita, 2H y 12H.

A.1 Estructura cristalina cúbica	
	-

	LaCoO	3 Grupo	espacial <i>P</i>	Pm-3m	
Átomo	Sitio	Х	У	Z	N
La	1a	0	0	0	1
Co	1b	0.5	0.5	0.5	1
0	3c	0	0.5	0.5	1



## A.2 Estructura cristalina hexagonal 2H

	BaCoO3	Grupo es	spacial P6	3/mmc	
Átomo	Sitio	Х	у	Z	Ν
Ba	2d	1/3	2/3	3⁄4	1
Со	2a	0	0	0	1
0	бh	0.1482	-0.1482	1/4	1



## A.3 Estructura cristalina hexagonal 12H

	BaCoO	2.6 Grupo	espacial I	P6₃/mmc	
Átomo	Sitio	Х	У	Z	Ν
Ba(1)	2a	0	0	0	0.5
Ba(2)	4f	2/3	1/3	0.0950	1.0
Ba(3)	4f	1/3	2/3	0.1758	1.0
Ba(4)	2d	2/3	1/3	1⁄4	0.5
Co(1)	4f	1/3	2/3	0.0581	1.0
Co(2)	4e	0	0	0.1226	1.0
Co(3)	4e	0	0	0.2072	1.0
O(1)	4f	1/3	2/3	-0.0042	0.88
O(2)	12k	0.1647	0.3294	0.0811	2.81
O(3)	12k	0.8572	0.7144	0.1663	2.75
O(4)	6h	0.1513	0.3026	1/2	1.53



# **Apéndice B**

# **B.1 Fundamentos de la técnica de espectroscopía de impedancia compleja**

La impedancia de un circuito eléctrico se define como el cociente entre el potencial aplicado al mismo y la corriente resultante. En el caso la técnica de espectroscopía de impedancia compleja, la misma consiste en la aplicación de un potencial eléctrico senoidal de frecuencia variable a una celda electroquímica que contiene el material de interés y medir la corriente resultante para cada frecuencia. En muchos materiales y sistemas electroquímicos la impedancia varía con la frecuencia del potencial aplicado en una forma que está relacionada con las propiedades de dichos materiales. Esto se debe a la estructura física del material, a los procesos electroquímicos que tienen lugar, o a una combinación de ambos. La información de interés electroquímico se obtiene tanto de los valores de impedancia real y compleja como de la diferencia de fase entre la excitación y la respuesta del sistema.

La corriente resultante tiene la misma frecuencia que el potencial aplicado pero diferente magnitud y fase [100]:

$$Z_0 = \frac{E_0}{I_0}$$
 (Ec.2.1)

donde  $E_0$  es el potencial electrico,  $I_0$  es la intensidadde la corriente,  $\omega$  es la frecuencia y  $\phi$  es el cambio de fase. De este modo, la impedancia puede expresarse en función de una magnitud  $Z_0$  y un cambio de fase  $\phi$ .

Al ser la impedancia un número complejo, se puede representar tanto en coordenadas cartesianas como polares. De la parte real Z' se puede calcular la conductancia G y de la parte imaginaria Z'' la capacitancia C. La relación entre la forma polar y la forma cartesiana se puede observar a partir de las siguientes expresiones [100]:

$$Z = a\cos(\phi) + b\sin(\phi)i = Z' + Z''i = \frac{1}{G} - \frac{i}{\omega C}$$
 (Ec.2.2)

$$\left|Z\right| = \sqrt{a^2 + b^2} \tag{Ec.2.3}$$

$$\phi = \tan^{-1}(\frac{b}{a}) \tag{Ec.2.4}$$

Existen dos formas de representar gráficamente los resultados de impedancia obtenidos de un experimento de EIC:

1) Diagrama de Nyquist, donde se representa la parte imaginaria multiplicada por -1 (-Z''), en el ejej de las coordenadas y la parte real (Z') en el eje de las abcisas. Es el sistema de representación más utilizado y la información que se obtiene de él se basa en la forma que adoptan los espectros (Figura B.1a).

2) Diagramas de Bode, donde se representan el logaritmo del módulo de la impedancia (log |Z|) y el cambio de fase ( $\phi$ ) en función del logaritmo de la frecuencia ( $log \omega$ ). La información que se obtiene de este tipo de representación va encaminada sobretodo al comportamiento en función de la frecuencia (Figura B.1b).



Figura B.1: a) Diagrama de Nyquist y b) diagama de Bode [1].

La interpretación del espectro de impedancias requiere la selección de un modelo eléctrico apropiado que se ajuste a los datos experimentales. A través del modelo, las medidas obtenidas utilizando esta técnica proporcionan información relacionada con la resistencia de la celda, la resistencia y la capacitancia de distintos procesos de polarización. La resistencia de la celda se obtiene a altas frecuencias y los datos adquiridos a bajas frecuencias dan información de la cinética de la reacción. Según el

modelo que se proponga y la forma de proponerlo, se puede obtener información de los parámetros característicos del mismo.

Los datos experimentales pueden ajustarse mediante circuitos eléctricos cuya respuesta es equivalente al comportamiento de los datos experimentales. Por ejemplo asumiendo una celda simétrica consistente de un electrolito denso con un electrodo en cada una de sus caras, el circuito equivalente representado en la Figura B.2 es usualmente utilizado para ajustar los datos experimentales de distintos procesos, por ejemplo la transferencia de carga en una interfase. En este caso, la función de transferencia teórica,  $Z(\omega)$ , correspondiente a la celda simétrica se representa mediante una combinación en paralelo de una resistencia  $R_p$  y una capacitancia  $C_p$ , ambas en serie con otra resistencia  $R_s$ :



Figura B.2: Circuito equivalente.

 $R_s$  representa la resistencia del electrolito, cuyo valor se puede calcular realizando un barrido a altas frecuencias,  $R_p$  es el término de la resistencia a la transferencia de carga. La capacitancia de la doble capa ( $C_p$ ) está relacionada con las interacciones que tienen lugar en la interfase electrodo/electrolito. Además,  $\omega = 2\pi f$  es la frecuencia en rad/s (siendo f la frecuencia en Hz).

Para sistemas más complejos se pueden proponer circuitos equivalentes más complicados. De todos modos, es conveniente realizar siempre una primera aproximación del comportamiento electroquímico del sistema utilizando circuitos básicos.

En el caso del diagrama de Nyquist, cada punto representa el valor de impedancia a una frecuencia. Los datos a bajas frecuencias se encuentran en la parte derecha del diagrama, mientras que los datos a frecuencias altas están a la izquierda del mismo. En muchos sistemas reales el plano complejo de impedancias contiene, en vez de un semicírculo, un arco de círculo con el centro por debajo del eje real, lo cual ha sido a inhomogeneidades presentes en el sólido [100]. Para tener en cuenta el desfasaje independiente de la frecuencia entre el potencial alterno y su respuesta en corriente, se emplea un elemento de fase constante (CPE). La impedancia de este elemento se define como:

$$Z(\omega) = Z_0 (i\omega)^{-p}$$
 (Ec.2.6)

Donde Zo es el CPE,  $\omega$  es la frecuencia angular en rad/s y p es el coeficiente de idealidad. Dependiendo de p, el CPE puede representar una resistencia (p = 0), una capacitancia (p = 1), una inductancia (p = -1) o una impedancia de un proceso difusivo para p = 0.5.

En particular la impedancia denominada de Warburg se obtiene como solución de la ecuación de difusión unidimensional de una partícula. Si L es el espesor efectivo de difusión y D el coeficiente de difusión efectivo, la impedancia de un elemento de Warburg esta dada por la ecuación:

$$Z(\omega) = \frac{R \tanh([i\omega L^2 / D]^p)}{[i\omega L^2 / D]^p} = \frac{R \tanh([i\omega RC]^p)}{[i\omega RC]^p}$$
(Ec. 2.7)

En la Figura B.3 se grafica el diagrama de Nyquist de la impedancia de Warburg. La forma de este arco de impedancia en el rango de alta frecuencia resulta una recta con una pendiente de 45° si el valor de  $p \sim 0.5$  [5].



Figura B.3: Diagrama de Nyquist del elemento Warburg.

Finalmente la utilización de los diagramas de Bode (Figura B.1b) permite detectar las regiones que son dominadas por elementos resistivos tales como  $R_s$  (resistencia del electrolito) y  $R_p$  (resistencia de polarización de polarización del electrodo), en las que se observa una pendiente nula, y las regiones dominadas por los elementos capacitivos, caracterizadas por una pendiente de valor -1. En el caso ideal, mediante la observación de la curva generada por el cambio de fase y log(f), se determina el valor de la frecuencia,  $f_{max}$ , donde el cambio de fase entre los elementos resistivos y capacitivos es máximo.

Debido a la elevada cantidad de información que es posible obtener y la elevada sensibilidad que presentan las mediciones a variaciones en el entorno, del equipo o del sistema estudiado, esta técnica requiere la realización de ensayos en condiciones muy controladas.

#### C.1 Publicaciones

lournal of

Applied

Crystallography ISSN 1600-5767

Received 3 May 2013

Accepted 14 November 2013

research papers

# Effect of cationic order-disorder on the transport properties of LaBaCo<sub>2</sub>O<sub>6- $\delta$ </sub> and La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3- $\delta$ </sub> perovskites

Diana Garcés,<sup>a</sup> Cristian F. Setevich,<sup>b</sup> Alberto Caneiro,<sup>c</sup> Gabriel Julio Cuello<sup>d</sup> and Liliana Mogni<sup>c</sup>\*

<sup>a</sup>Centro Atómico Bariloche, Instituto Balseiro–CNEA, Avenida Bustillo 9500, San Carlos de Bariloche, Rio Negro, 8400, Argentina, <sup>b</sup>Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur, Instituto de Física del Sur, Avenida Alem 1253, Bahia Blanca, Buenos Alres, 8000, Argentina, <sup>c</sup>Centro Atómico Bariloche, Instituto Balseiro–CNEA–CONICET, Avenida Bustillo 9500, San Carlos de Bariloche, Rio Negro, 8400, Argentina, and <sup>d</sup>Diffraction Group, Institut Laue–Langevin, 6 rue Jules Horowitz, BP 156, Grenoble, Isère, 38000, France. Correspondence e-mail: mogni@cab.cnea.gov.ar

A-site cationic ordered LaBaCo<sub>2</sub>O<sub>6- $\delta$ </sub> and disordered La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3- $\delta$ </sub> perovskite phases were obtained by solid state reaction. Their structural properties were studied at room temperature and 673 K, by combining powder diffraction techniques, X-ray diffraction and neutron powder diffraction with an independent determination of the oxygen content of the samples by thermogravimetry.  $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$  exhibits cubic symmetry with cations randomly distributed, whereas  $LaBaCo_2O_{6-\delta}$  shows tetragonal symmetry with the  $La^{3\scriptscriptstyle +}$  and  $Ba^{2\scriptscriptstyle +}$  ions distributed in alternating layers. The diffraction data were analyzed using the Rietveld method and different structural and microstructural models. Bond valence and Fourier methods were used to determine bond distances and neutron/electron density maps. LaBaCo\_2O\_{6-\delta} exhibits a higher concentration of oxygen vacancies than  $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta},$ because the O atom is weakly bonded to the LaO layers. The anisotropic atomic displacement and the neutron density distribution suggest a two-dimensional O-migration path for  $LaBaCo_2O_{6-\delta}$  and a three-dimensional path for La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-8</sub>. The mechanism of electrical conductivity is *via* electron holes with high mobilities  $(\mu^{\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-4}} = 2.49 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1} \text{ and } \mu^{\text{LaBa}_{0.5}\text{CoO}_{5-4}} =$ 1.48 cm<sup>2</sup> V<sup>-1</sup> s<sup>-1</sup> at room temperature) and low activation energy ( $E_a^{LaBaCo_2O_{6-3}} = 0.019 \text{ eV}$  and  $E_a^{La_{a_3}Ba_{a_3}CoO_{3-4}} = 0.030 \text{ eV}$ ). It has also been found that the higher electronic and ionic conductivities in  $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$  compared to those in  $LaBaCo_2O_{6-\delta}$  are due to the higher dimensionality of transport and to greater overlapping between the Co 3d and O 2p orbitals.

© 2014 International Union of Crystallography

#### 1. Introduction

In the past few years, cobaltites with perovskite structure and the related layered perovskites have been proposed as materials for high- and intermediate-temperature electrochemical devices.

This kind of material is attractive because of the presence of mixed ionic and electronic conductivities. The use of cobaltites with mixed conductivity as oxygen electrodes allows the oxygen reaction zone to be increased beyond the triple phase boundary, gas/electronic conductor/ionic conductor, to a gas/mixed conductor interface. Thus,  $(La,Sr)CoO_{3-\delta}$  (Teraoka *et al.*, 1988; Tai *et al.*, 1995),  $(Ba,Sr)CoO_{3-\delta}$  (Zhou *et al.*, 2009) and  $(La,Ba)CoO_{3-\delta}$  (Ishihara *et al.*, 2002; Setevich *et al.*, 2012) perovskites have been proposed for replacing the traditional pure electronic conductor as cathode in solid oxide fuel cells (SOFCs), owing to their low electrode polarization resistance

and their high power density. Furthermore, the surface exchange properties together with their high oxygen ionic conductivity make these materials suitable as oxygen exchange membranes (Petric *et al.*, 2000).

In the same way as perovskites are attractive for electrochemical application, the layered perovskites  $LnBaCo_2O_{6-\delta}$ (Ln = lanthanide) are also interesting for this kind of application. These materials also show high rates of oxygen surface exchange (Tarancón *et al.*, 2007) and diffusivity (Kim *et al.*, 2009), which combined with their high electrical conductivity (Zhang *et al.*, 2008; Kim *et al.*, 2008) make them potential materials for oxygen separation membranes (Kim *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2008) and intermediate-temperature SOFC cathode materials (Zhang *et al.*, 2008; Pang, Jiang, Li, Su *et al.*, 2012). The cationic ordering in  $LnBaCo_2O_{6-\delta}$  layered perovskite oxides takes place because of the large difference

J. Appl. Cryst. (2014). 47, 325-334

doi:10.1107/S1600576713031233 325

#### INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY XXX (2013) 1-6



# Available online at www.sciencedirect.com ScienceDirect



journal homepage: www.elsevier.com/locate/he

# Effects of the electrode configuration, phase relationship and microstructure on the polarization resistance of $La_{0.3}Ba_{0.7}CoO_{3-\delta}$ as cathode material for IT-SOFC

### C. Setevich<sup>*a,b*</sup>, F. Prado<sup>*a,\**</sup>, D.Z. de Florio<sup>*c*</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur and Instituto de Física del Sur, CONICET, Av. L. N. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina

<sup>b</sup> Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Bustillo 9500, 8400 S. C. de Bariloche, Argentina

<sup>c</sup> Universidade Federal do ABC, Santo André, SP 09210-170, Brazil

#### ARTICLE INFO

#### Article history: Received 17 October 2013 Accepted 5 December 2013 Available online xxx

Keywords: Oxide mixed conductors Cobaltites Cubic perovskite Graded cathode Impedance spectroscopy

#### ABSTRACT

The polarization resistance of $La_{0.3}Ba_{0.7}CoO_{3-\delta}$ (LBC7) as cathode material was studied by
impedance spectroscopy measurements in the temperature range of 450 $\leq$ T $\leq$ 750 °C, in
air, on samples prepared by the solid state reaction (SSR) method and a wet chemical (WC)
route, using symmetrical cells with single-layer and graded composition electrodes. While
the LBC7 sample prepared by the SSR method and cooled at a rate of 10 $^\circ$ C/min turned out
to be single phase with cubic symmetry, the sample prepared by the WC route is a mixture
of the cubic phase and the 2H hexagonal phase. The lowest polarization resistance at
600 °C, Rp $\sim$ 0.06 $\Omega$ cm², was obtained for the graded composition electrodes. Our results
suggest that the electrode configuration is a key factor in order to reduce the polarization
resistance of the LBC7 electrode material.

Copyright © 2014, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

#### 1. Introduction

The development of intermediate solid oxide fuel cells (IT-SOFC) requires the finding of an appropriate assemblage of materials able to reduce the working temperature of this electrochemical device at the temperature range 500  $\leq$  T  $\leq$  800 °C. In particular, perovskite oxides exhibiting oxide ion and electronic conductivity, simultaneously, have been proposed as cathode materials. These compounds reduce the polarization resistance values of the cathode by

increasing the area where the oxygen reduction reaction takes place from the triple phase boundary (gas-electrode-electrolyte) to the whole surface of the electrode [1,2]. Among the perovskite oxides, the solid solutions Ba<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3-\delta</sub>, La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3-\delta</sub> and La<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>1-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>3-\delta</sub> [2–5] have been extensively investigated as cathode materials due to their low polarization resistance values. In particular, Shao and Haile [6] have reported a very promising performance of the cubic perovskite Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-\delta</sub> (BSCF) in a cell prepared with Ce<sub>0.9</sub>Sm<sub>0.1</sub>O<sub>2-\delta</sub> (SDC) as electrolyte (Rp = 0.05  $\Omega$  cm<sup>2</sup> at 600 °C). However, several studies [7,8] have

E-mail addresses: fernando.prado@uns.edu.ar, fprado2007@gmail.com (F. Prado).

0360-3199/\$ – see front matter Copyright © 2014, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved. http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.040

<sup>\*</sup> Corresponding author. Fax: +54 291 4595142.

Please cite this article in press as: Setevich C, et al., Effects of the electrode configuration, phase relationship and microstructure on the polarization resistance of  $La_{0.3}Ba_{0.7}CoO_{3-\delta}$  as cathode material for IT-SOFC, International Journal of Hydrogen Energy (2013), http://dx.doi.org/10.1016/j.ijhydene.2013.12.040

Journal of Power Sources 247 (2014) 264-272



#### Stabilization of the cubic perovskite in the system $La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$ (0.7 $\leq x \leq$ 0.9) and its electrochemical performance as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells



#### C. Setevich<sup>a</sup>, F. Prado<sup>a, \*</sup>, D.Z. de Florio<sup>b</sup>, A. Caneiro<sup>c</sup>

<sup>a</sup> Depto. de Física – UNS, IFISUR – CONICET, Av. L.N. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina <sup>b</sup> Universidade Federal do ABC, Santo André, SP 09210-170, Brazil
 <sup>c</sup> Centro Atómico Bariloche, CNEA, Av. Bustillo 9500, 8400 S. C. de Bariloche, Argentina

#### HIGHLIGHTS

• The crystal structure stability and the electrochemical response of the cubic perovskites  $La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  (0.7  $\leq x \leq$  0.9) has been studied. • Fe content needed for long term stability has been determined.

• The electrode polarization resistance was studied as a function of T, pO2 and time.

#### ARTICLE INFO

Article history: Received 18 June 2013 Received in revised form 15 August 2013 Accepted 25 August 2013 Available online 3 September 2013

Keywords: Oxide mixed conductors IBCE BCFN Phase relationship Thermal expansion Impedance spectroscopy

#### ABSTRACT

The effects of the substitution of Co by Fe on the crystal chemistry and electrode reaction of the system  $La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-\delta}$  (0.7  $\leq x \leq 0.9$ ), are investigated. The incorporation of Fe stabilizes the cubic perovskite and suppresses the structural transformation of La1-xBaxCoO3-ô from a metastable cubic perovskite to a hexagonal phase below 900 °C. The linear expansion decreases with the replacement of Co by Fe. The lowest expansion coefficient value,  $\alpha \sim 20.5 \times 10^{-6}$  K<sup>-1</sup>, was obtained for the samples with Fe content y = 0.6. AC impedance spectroscopy measurements on symmetrical cells reveal the presence of an intermediate (IF) and a low (LF) frequency contributions at  $T \ge 600$  °C. The LF arc varies with the  $pO_2$ , at 700 °C, according to a power law with exponent n = -1, indicating oxygen diffusion through the porous of the electrode. The minimum Rp value (0.6  $\Omega$  cm<sup>2</sup> at 600°C) was obtained for  $La_{0.3}Ba_{0.7}Co_{0.6}Fe_{0.4}O_{3-\delta}$ . At constant temperature, T = 750 °C, only the IF contribution varies at a rate of  $3 \times 10^{-4} \,\Omega \,cm^2 \,h^{-1}$ , while the LF contribution remains constant. Experimental data suggest the growth of the IF arc is caused by the mismatch in the expansion coefficients of the electrode and electrolyte. © 2013 Elsevier B.V. All rights reserved.

#### 1. Introduction

Mixed conductor properties of perovskite oxides with Co in the B site have been intensely investigated as cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) since high oxide ion conductivity values were reported by Teraoka et al. [1,2] in the system (La,Sr)(Fe,Co)O<sub>3- $\delta$ </sub> and particularly for SrCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3- $\delta$ </sub> ( $\sigma_i \sim 1$  S cm<sup>-1</sup>) [2]. This compound exhibits large oxygen non-stoichiometry to charge compensate the cation Sr<sup>2+</sup> in the A site, which is important to increase the oxide ionic conductivity. However, it is also responsible for the crystal structure transformation from the cubic perovskite to the brownmillerite phase Sr<sub>2</sub>Co<sub>1.6</sub>Fe<sub>0.4</sub>O<sub>2.5</sub> with orthorhombic symmetry due to the electrostatic interaction between oxygen vacancies [3-5]. The substitution of half Sr<sup>2+</sup> by the larger alkaline earth Ba<sup>2+</sup>, obtaining the compound Ba0.5Sr0.5Co0.8Fe0.2O3-ô (BSCF), was found to improve both the stability of the cubic perovskite phase and the oxygen permeability at high temperatures [6,7]. Furthermore, Shao and Haile [8] have reported excellent performance of BSCF as cathode material for IT-SOFC. However, recent studies [9-11] have shown that the cubic crystal structure of  $Ba_xSr_{1-x}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ compounds are metastable transforming to a mixture of the cubic and a hexagonal phase when annealed at temperatures below

<sup>\*</sup> Corresponding author. Tel.: +54 291 4595168; fax: +54 291 4595142. E-mail addresses: fernando.prado@uns.edu.ar, fprado2007@gmail.com (F. Prado).

<sup>0378-7753/\$ –</sup> see front matter  $\ensuremath{\textcircled{O}}$  2013 Elsevier B.V. All rights reserved. http://dx.doi.org/10.1016/j.jpowsour.2013.08.091

INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY XXX (2012) 1-7



# Optimum cathode configuration for IT-SOFC using $La_{0.4}Ba_{0.6}CoO_{3-\delta}$ and $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$

#### Cristian F. Setevich<sup>*a,b*</sup>, Liliana V. Mogni<sup>*b*</sup>, Alberto Caneiro<sup>*b*</sup>, Fernando D. Prado<sup>*a,\**</sup>

<sup>a</sup> Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur and Instituto de Física del Sur, CONICET. Av. Alem 1253, 8000 Bahía Blanca, Argentina

<sup>b</sup> Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, Av. Bustillo 9500, 8400, S. C. de Bariloche, Argentina

#### ARTICLE INFO

Article history: Received 25 August 2011 Received in revised form 9 January 2012 Accepted 31 January 2012 Available online xxx

#### Keywords: IT-SOFC

Mixed conductors Cobaltites  $La_{0.4}Ba_{0.6}CoO_{3-\delta}$ Composite cathodes Impedance spectroscopy

#### ABSTRACT

Three different cathode configurations using porous layers of La<sub>0.4</sub>Ba<sub>0.6</sub>CoO<sub>3-δ</sub> (LBC), LBC–GDC composite in a 50:50 weight ratio, and GDC were prepared and measured by impedance spectroscopy on symmetrical cells. These three cathode configurations were: A) porous GDC + LBC, B) porous GDC + LBC – GDC composite, and C) porous GDC + LBC–GDC composite + LBC. The minimum polarization resistance (Rp) value was obtained with configuration C. The incorporation of both the porous GDC layer and the intermediate layer of LBC–GDC composite, allowed us to solve adherence problems caused by the total expansion mismatch between LBC ( $26 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ) and GDC ( $12 \cdot 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ ). The Rp values obtained with cell C are comparable to the performance of another cell C prepared with Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BSCF). For example, the Rp values at 600 °C, in air, were 0.071 and 0.065  $\Omega$ cm<sup>2</sup> for LBC and BSCF, respectively. These results suggest that configuration C is very promising for developing IT-SOFC cathode with low Rp values.

Copyright © 2012, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved.

#### 1. Introduction

Solid oxide fuel cells (SOFC) are devices that convert chemical energy into electrical energy efficiently and in an environmentally friendly manner. SOFC based on yttria-stabilized zirconia (YSZ), operate at high temperatures (~1000 °C), which improves both the ionic conductivity of the solid electrolyte and the electrode reaction kinetic. However, to accelerate the commercialization process of these devices a reduction in cost is required. This would be attained by decreasing the operating temperature to an intermediate range between 500 and 800 °C. However, as temperature decreases a significant increase in the electrode's polarization resistance (Rp) is observed, in particular at the cathode side where the oxygen reduction reaction (ORR) occurs. To achieve the intermediate temperature range for the SOFC operation, a new cathode material with low Rp must be developed [1]. Among the candidates to be used as cathode materials, cobaltite compounds such as LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> [2–9], LnBa<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> (Ln = La, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd and Y) [10–12], Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (BSCF) [13–16], and La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Co<sub>0.8</sub> Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> (LSCF) [17–21] are of interest because they exhibit mixed ionic and electronic conductivity.

In the case of the perovskite compounds LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+ $\delta$ </sub> (Ln = rare earth), the highest ionic conductivity and power density values were reported for Ln = La [4,5]. The crystal structure of La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> is cubic, when the synthesis is performed in air [5,6,8]. Recently, various studies have indicated that La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3- $\delta$ </sub> shows potential as a candidate for IT-SOFC cathode material [6,8]. The authors have reported Rp

E-mail addresses: fernando.prado@uns.edu.ar, fprado2007@gmail.com (F.D. Prado).

0360-3199/\$ - see front matter Copyright © 2012, Hydrogen Energy Publications, LLC. Published by Elsevier Ltd. All rights reserved. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.155

Please cite this article in press as: Setevich CF, et al., Optimum cathode configuration for IT-SOFC using  $La_{0.4}Ba_{0.6}CoO_{3-\delta}$  and  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ , International Journal of Hydrogen Energy (2012), doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.155

190

 $<sup>^{\</sup>ast}$  Corresponding author. Fax: +54 291 4595142.



# Characterization of the $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}~(0\leq x\leq 1)$ System as Cathode Material for IT-SOFC

C. Setevich,<sup>a,b</sup> L. Mogni,<sup>b</sup> A. Caneiro,<sup>b,\*</sup> and F. Prado<sup>a,z</sup>

<sup>a</sup>Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur and Instituto de Física del Sur, 8000 Bahía Blanca, Argentina <sup>b</sup>Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica, 8400, S. C. de Bariloche, Argentina

The influence of temperature and procedure on the phase relationships of  $La_xBa_{1-x}CoO_{3-\delta}$  with  $0 \le x \le 1.0$ , oxygen nonstoichiometry, thermal and chemical expansion contributions, in air, and the electrochemical response of electrodes formed by three porous layers  $La_xBa_{1-x}CoO_{3-\delta}$  /(50:50wt%)La\_xBa\_{1-x}CoO\_{3-\delta}+Ce\_{0.9}Gd\_{0.1}O\_{1.95}/Ce\_{0.9}Gd\_{0.1}O\_{1.95} have been investigated. The crystal structures of samples with  $0 \le x \le 0.5$  and x = 1.0 were refined satisfactorily with a single phase. The cubic perovskite could be obtained for the x = 0.5 - 0.7 furnace-cooled samples ( $\sim 5^{\circ}$ C/min). This phase was found unstable for x = 0.6 and 0.7, in air, at T  $\le 1000^{\circ}$ C. For x = 0.8 and 0.9 a mixture of phases has been obtained. The expansion coefficient reaches a maximum of  $26 \times 10^{-6}$  K $^{-1}$  for x = 0.6 and a minimum of  $16 \times 10^{-6}$  K $^{-1}$  for x = 0.8 and 0.9 for  $\Delta T = 20 - 900^{\circ}$ C. AC impedance spectroscopy measurements were carried out in the temperature range of  $400 \le T \le 700^{\circ}$ C. A minimum polarization resistance Rp  $\sim 0.065 - 0.075 \ \Omega$  cm<sup>2</sup> was obtained for  $0.4 \le x \le 0.7$  at  $T = 600^{\circ}$ C, which compares very well with the Rp value reported for composites prepared with cobalities.

© 2011 The Electrochemical Society. [DOI: 10.1149/2.043201jes] All rights reserved.

Manuscript submitted August 9, 2011; revised manuscript received October 4, 2011. Published December 12, 2011.

Mixed conductor oxides have been systematically investigated in the last years as potential candidates for oxygen separation membranes or cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFC).<sup>1-4</sup> In particular, the search for novel materials with high electronic and ionic conductivity along with high catalytic activity to the oxygen reduction reaction in the temperature range of 500  $\leq T \leq 800^{\circ}$ C is necessary in order to minimize the ohmic loses at the cathode of the IT-SOFC. An additional requirement for the cathode materials is that they need to be chemically and thermally compatible with Ce<sub>0.9</sub>Gd<sub>0.1</sub>O<sub>1.95</sub> (GDC)<sup>5</sup> or La<sub>0.85</sub>Sr<sub>0.15</sub>Mg<sub>0.2</sub>Ga<sub>0.8</sub>O<sub>3-6</sub> (LSGM),<sup>6</sup> which are more suitable electrolytes for IT-SOFC.

Recently, several groups have focused their attention on the high temperature properties of the perovskites phases LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> (Ln = La, Nd, Pr, Sm, Gd, Y)<sup>7-11</sup> as potential cathode for IT-SOFC. Both, current-voltage<sup>10,12</sup> and oxygen permeation<sup>11</sup> measurements, showed that the cubic perovskite phase La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> (Ln = La) exhibits the highest values of power density and oxygen flux across dense ceramic membranes for the series LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> (Ln = La, Nd, Pr, Sm, Gd, Y). Additionally, a recent study<sup>13</sup> has clearly shown that the oxygen vacancy concentration in the system GdBa<sub>1-x</sub>Sr<sub>x</sub>Co<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> tends to increase with the substitution of Sr<sup>2+</sup> (r<sub>i</sub> = 1.44 Å) by the alkalineearth cation Ba<sup>2+</sup> (r<sub>i</sub> = 1.60 Å) with larger ionic radii.<sup>14</sup> This effect was also observed with the incorporation of Ba<sup>2+</sup> in the perovskite phase SrCo<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>, in order to obtain Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub>, which exhibits an excellent performance as cathode material.<sup>15</sup>

Based on these results, the system  $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ , and in particular those materials with Ba content  $x \geq 0.5$ , have drawn our attention as potential cathode materials. Previous research on this system has been mainly focused on the  $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$  composition,  $^{10,11,16-18}$  while few papers have studied the region of high Ba content ( $x \geq 0.5$ ). For instance, Ishihara and coworkers^{19-21} have explored the electrochemical response of  $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  for  $0 \leq x \leq 1.0$  on single SOFCs prepared with Co doped LSGM as electrolyte. The authors obtained the minimum cathode overpotential for the x = 0.6 composition at T = 873 K. On the other hand, Koyama et al.<sup>22</sup> found that the perovskite phase with  $Ba^{2+}$  in the A site,  $La_{0.6}Ba_{0.4}CoO_{3-\delta}$ , shows the best chemical compatibility with  $BaCeO_3$  as electrolyte in a SOFC.

Aiming to increase the knowledge on the high temperature properties of La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>CoO<sub>3- $\delta$ </sub> compounds (0  $\leq$  x  $\leq$  1.0), in relation to their IT-SOFC cathode performance, we studied the phase relationship, oxygen nonstoichiometry, expansion, and electrode polarization resistance behavior of the system La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>CoO<sub>3-\delta</sub>, with emphasis in the Ba content range 0.5  $\leq x \leq 1.0$ . For polarization resistance experiments, the electrodes were prepared forming a gradient in order to overcome adherence problems to dense GDC. The results are compared to those obtained for Ba<sub>0.5</sub>Sr<sub>0.5</sub>Co<sub>0.8</sub>Fe<sub>0.2</sub>O<sub>3-\delta</sub> under similar conditions.

#### Experimental

 $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  with  $(0 \le x \le 1.0)$  and  $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ (BSCF) compounds were synthesized by a conventional solid-state reaction technique. Required amounts of  $La_2O_3$ , previously dried overnight at 1000°C, in air, BaCO\_3, SrCO\_3, Fe\_2O\_3 and Co\_3O\_4 were mixed and ground with a mortar and pestle and heat treated at 850°C for 8 h, in air. Subsequently, the powders were ball milled during 1 h using an agate milling media, pressed into pellets and sintered at temperatures ranging between 1100 and 1200°C for 12 h. Afterwards the samples were furnace-cooled (~5°C/min) to room temperature.

X-Ray diffraction (XRD) data were collected at room temperature with a Philips PW1700 diffractometer using Cu K\alpha radiation and a graphite monochromator from  $2\theta = 10$  to  $100^{\circ}$  with a counting time of 10 s per  $0.02^{\circ}$ . The crystal structures of the samples were analyzed by the Rietveld method using the FullProf Program.<sup>23</sup>

Thermogravimetric measurements were performed in the temperature range  $100 \le T \le 900^\circ$ C, in air, using a home-made equipment consisting of a symmetrical thermobalance based on a Cahn 1000 electrobalance.<sup>24</sup> The sample was first heated at T = 900°C and then cooled by temperature steps. The sample mass was recorded at each temperature, after no variation within 10 µg was detected over a period of 6 h. The overall oxygen content of the samples was determined by in situ reduction in dry 10% H<sub>2</sub> at 950°C assuming La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BaO and metallic Co as reduction products.

The linear expansions of the La<sub>1-x</sub>Ba<sub>x</sub>CoO<sub>3- $\delta$ </sub> compounds were measured on cylindrical samples of approximately 5.0 mm diameter and 7 to 10 mm height, from room temperature to 900°C, using a LINSEIS L75PT Series dilatometer. All the samples were heated up to 900°C at 5°C/min, cooled to room temperature after a 1 h dwell, and then once again heated at 900°C at a rate of 1°C/min, in air. For samples with  $x \ge 0.5$  two cooling/heating cycles between room temperature and 900°C at 1°C/min, in air, were carried out. Experimental data were corrected using Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> as standard.

Reactivity tests were carried out on samples obtained by mixing  $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$  and GDC or Pt powders in a 1:1 weight ratio and heat treated, in air, in the temperature range of 900  $\leq T \leq 1100^{\circ}C$  during 6 h. After the heat treatment at the given temperature, the

Downloaded on 2013-05-22 to IP 200.49.224.88 address. Redistribution subject to ECS license or copyright; see ecsdl.org/site/terms\_use

<sup>\*</sup> Electrochemical Society Active Member. <sup>z</sup> E-mail: fernando.prado@uns.edu.ar

# **Bibliografía**

- [1] Zhou W, Ran R, Shao Z. A review. J. Power Sources. 192 (2009) 231-246.
- [2] M. Tucker. J. A review. J. Power Sources.195 (2010) 4570-4582.
- [3] A. J. Jacobson, Chem. Mater. 22 (2010) 660-674.
- [4] S. B. Adler, Chem. Rev. 104 (2004) 4791-4843.

[5] L. Mogni; Tesis Doctoral, Estudio de nuevos conductores mixtos para aplicaciones electroquímicas de alta temperatura. Instituto Balseiro y Centro Atómico Bariloche – Universidad Cuyo 2007.

[6] L. Baque; Tesis Doctoral, Preparación y caracterización de cátodos de alto rendimiento para celdas de combustible de oxido sólido de temperatura intermedia.
Instituto Balseiro y Centro Atómico Bariloche – Universidad Cuyo 2007.

[7] H. J. Bouwmeester, A. J. Burggraaf, *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*, P. J. Gellings and H. J. Bouwmeester, Editors, Chapter 14, CRC Press, Boca Raton, FL (1997).

[8] S. J. Skinner, Int. J. Inorg. Mat., 3 (2001) 113-121.

[9] S. B. Addler, J. Am. Ceram. Soc. 84 (2001) 2117-2119.

[10] V. M. Goldschmidt, S. Videnk-Akad. : Mat-Naturvidensk. KI No. 8 (1926)

[11] Tesis doctorado, Lazano Gorrin Antonio diego, "Estudio estructural y

*magnético de Perovskitas de óxidos mixtos de cobalto y rutenio*". Universidad de la laguna. (2003).

[12] H. Taguchi, Y. Takeda, F. Kanamaru, M. Shimada and M. Koizumi, *ActaCrystall.*, B33, 1298 (1977).

- [13] S.-T. Hong, A.W. Sleight, J. Solid State Chem, 128, 251 (1997)
- [14] B. L. Chamberland, J. Solid State Chem, 48, 318 (1983)
- [15] A. Santoro, I. Natali Sora, Q. Huang, J. Solid State Chem., 151, 245-252 (2000)
- [16] A. J. Jacobson and J. L. Hutchison, J. Solid State Chem. 35 (1980) 334-340.
- [17] B.C.H. Steele, Solid State Ionics, 129 (2000) 95-110.
- [18] T. Ishihara, H. Matsuda, and Y. Takita, J. Am. Chem. Soc. 116 (1994) 3801.
- [19] Y. Teraoka, H.M. Zhang, S. Furukawa, N. Yamazoe, *Chem. Lett.* (1985) 1743-1746.

[20] Y. Teraoka, H.M. Zhang, K. Okamoto, N. Yamazoe, *Mat. Res. Bull.* 23 (1988)51-58.

[21] L.M. Liu, T.H. Lee, L. Qiu, Y.L. Yang, A.J. Jacobson, *Mat. Res.Bull.* 31 (1996)29-35.

[22] N. Grunbaum, L. Mogni, F. Prado, and A. Caneiro. J. Solid State Chem. 177(2004) 2350-2357.

[23] F. Prado, N. Grunbaum, A. Caneiro, and A. Manthiram. *Solid State Ionics* 167, 1-2 (2004)147-154.

[24] Z.Shao, W. Yang, Y. Cong, H. Dong, J. Tong, G. Xiong. J. Membr. Sci. 172(2000) 177-188.

[25] Z. Shao, H. Dong, G. Xiong, Y. Cong, W. Yang. J. Membr. Sci. 183 (2001)181-192.

[26] Z. Shao, S.M. Haile, Nature, 431 (2004) 170-173.

[27] K. Wang, R. Ran, W. Zhou, H. Gu, Z. Shao, J. Ahn. J. Power Sources 179(2008) 60-68.

[28] B. Wei, Z. Lu, X. Huang, S. Li, G. Ai, Z. Liu, W. Su. *Materials Letters* 60 (2009) 3642-3646.

[29] W. Zhou, F. Liang, Z. Shao, J. Chen, Z. Zhu. Scientific Reports, Nature, (2011)1-6

[30] Q. liu, K. Khor, S. Chan. J. Power Sources 161 (2006) 123-128.

[31] Z. Duan, M. Yang, A. Yan, Z. Hou, Y. Dong, m. Cheng, W. Yang. *J. Power Sources* 160 (2006) 57-64.

[32] Y. Guo, Y. Zhou, d. Chen, H. Shi, R. Ran, Z. Shao. *J. Power Sources* 196 (2001) 5511-5519.

[33] Y. Chen, D. Chen, R. Ran, H. J. Park, C. Kwak, S.J. Ahn, K.S. Moon, Z. Shao. *Electrochem. Commun.* 14 (2012) 36-38.

[34] I.M. Hung, C. Liang, C.J. Ciou, Y.C. Lee. *Ceramics International* 36 (2010) 1937-1943.

[35] W. Zhou, R. Ran, Z. Shao, H. X. Gu, W.Jin, Nan Xu. J. Power Sources 174 (2007) 237-245.

[36] X. Ding, X. Kong, J. Jiang, C. Cui, X. Guo. *Mat. Res. Bull.* 45 (2010) 1271-1277.

[37] Z. Yang, A. Harvey, A. Infortuna, L. Gaukler. J. Applied Crystallography. 42(2009) 153-160.

[38] S. Švarcová, K. Wiik, J. Tolchard, H. Bouwmeester, Tor Grande, *Solid State Ionics*, **178** (2008) 1787-1791.

[39] Z. Yáng, J. Martynczuk, K. Efimov, A.S. Harvey, A. Infortuna, P. Kocher, and L.J.Gauckler. *Chem. Mater.*, **23** (2011) 3169-3175.

[40] M. Arnold, T. Gesing, J. Martynczuk, A. Feldhoff. *Chem. Mater.* 20 (2008) 5851-5858.

[41] J. Porras-Vazquez, P. Slater. J. Power Sources 209 (2012) 180-183.

[42] K. Yamaura, H. Zandbergen, K. Abe, R. Cava. J. Solid State Chem. 146, 96-102 (1999).

[43] P. Muller, H. Stormer, L. Dieterle, C. Niedrig, E. Ivers-Tifée, D. Gerthsen. *Solid State Ionics* 206 (2012) 57-66.

[44] Y. Cheng, H. Zhao, D. Teng, F. Li, X. Lu, W. Ding. *J. Membr. Sci.* 322 (2008) 484-490.

[45] C. Zhu, X. Liu, C. Yi, L. Pei, D. Yan, J. Niu, D. Wang, W. Su. *Electrochem. Commun.* 11 (2009) 958-961.

[46] J. Yi, J. Brendt, M. Schroeder, M. Martin. J. Membr. Sci. 387-388 (2012) 17-23.

[47] M. Harada, K, Domen, M. Hara, T. Tatsumi. *Chemistry Letters* 35 (2006) 8 968-969.

[48] Zhang, J., Zhao, H., Li, Y., Ding, W., Lu, X., Li, F. *Int. J. Hydrogen Energy* 35 (2010) 814-820.

[49] Q. Zhen, Q Yun, H. Wang, C. Ding, W. Ding, X. Lu. Solid State Ionics 189 (2011) 50-55.

[50] M. Choi, S. Jeon, H. Yang, S. Song. J. Electrochem. Soc. 158 (2) (2011) B189-B193

[51] P. Shen, X. Liu, H. Wang, W. Ding. J. Phys. C 2010, 114, 22338-22345.

[52] Z. Yang. M. Han, P. Zhu, F. Zhao, F. Chen. *Int. J. Hydrogen Energy* 36 (2011)9162-9168.

[53] Z. Yang, C. Yang, B. Xiang, M. Han, f. Chen. J. Power Sources. (2011)

[54] Z. Yang, C. Yang, C. Jin, M. Han, F. Chen. *Electrochem. Commun.* 13(2011) 882-885.

[55] K. Yao, X. Liu, P. Liu, L. Gao, H. Wang, M. Zheng, W. Su. Int. J. Hydrogen Energy. 36 (2011) 6123-6127.

[56] Z. Liu, L. Cheng, M. Han. J. Power Sources 196 (2011) 868-871.

[57] F. Wang, D. Chen, Z. Shao. *Electrochimica Acta* 103 (2013) 23-31.

[58] A. A. Taskin, A. N. Lavrov, Y. Ando, App. Phys. Lett. 86 (2005) 091910:1-3

[59] A. Tarancón, S. J. Skinner, R. J. Chater, F. Hernández-Ramírez and J. Kilner, *J. Mat.Chem.*, **17** (2007) 3175-3181.

[60] J.-H.Kim and A. Manthiram, J. Electrochem. Soc., 155 (2008) B385-B390.

[61] J. –H. Kim, L. Mogni, F. Prado, A. Caneiro, J. A. Alonso, and A. Manthiram. *J.Electrochem. Soc.* 156 (2009) B1376 - B1382.

[62] J. Kim, M. Cassidy, J. Irvine, J. Bae. Chem. Mater. 210, 22, 883-892

[63] J. Kim, M. Cassidy, J. Irvine, J. Bae. *J. Electrochem. Soc.* 156 (6) B682-689 (2009).

[64] J. Kim, f. Prado, A. Manthiram. J. Electrochem. Soc. 155 (10) B1023-B1028 (2008).

[65] H. Gu, Han Chen, L. Gao Y. Zheng, X. Zhu, L. Guo. *Int. J. Hydrogen Energy* 34 (2009) 2416-2420.

[66] A. Tarancón, j. Martinez, D. Lopez, A. Marata, J. Morales, P. Núñez. *Solid State Ionics* 179 (2008) 2372-2378.

[67] B. Wei, Z. Lu, T. Wei, D. Jia, X. Huang, Y. Zhang, J. Miao, W. Su. Int. *J. Hydrogen Energy* 36 (2011) 6151-6159.

[68] N. Li, Bo Wei, Z. Lu, X. Huang, W. Su. J. *Alloys and Compounds* 509 (2011) 3651-3655.

[69] D. Chen, R. Ran, Z. Shao. J. Power Sources 195 (2010) 7187-7195.

[70] Q. Zhou, F. Wang, Y. Shen, T. He. J. Power Sources 195 (2010) 2174-2181.

[71] S. Pang, X. Jiang, X. Li, Q. Wang, Z. Su. J. Power Sources. 204 (2012) 53-59.

[72] K. Zhang, L. Ge, R. Ran, Z. Shao, S. Liu. Acta Materialia 56 (2008) 4876-4889.

[73] J. Xue, Y. Shen, T. He. Int. J. Hydrogen Energy 36 (2011) 6894-6898.

[74] J. Xue, X. Shen, T. He. J. Power Sources 196 (2011) 3729-3735.

[75] T. Nakajima, M. Ichihara, Y. Ueda. J. Physical Soc. of Japan. 74, (2005) 1572-1577

[76] E. Suard, F. Fauth, V. Caignaert. Physica B, 276-278 (2000) 254-255.

[77] H. Gu, H. Chen, L. Gao, L. Guo. *Electrochimica Acta* 54 (2009) 7094-7098.

[78] R. Amin, K. Karan. J. Electrochem. Soc. 157 (2) B285-B291 (2010).

[79] R. Amin, B. Kenney, K. Karan. J. Electrochem. Soc. 158 (9) B1076-B1082 (2011).

[80] S. Pang, X. Jiang, X. Li, Q. Wang, Z. Su. Int. J. Hydrogen Energy. 37 (2012) 2157-2165. [81] S. Pang, X. Jiang, X. Li, Q. Wang, Z. Su, H. Xu, Q. Xu, C. Chen. *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 6836-6843.

[82] X. Li, X. Jiang, S. Pang, Q. Wang, Z. Su, Q, Zhang. Int. J. Hydrogen Energy 36 (2011) 13850-13857.

[83] S. Choi, S. Park, J. Kim, T. Lim, J. Shin, G. Kim. *Electrochem. Commun.* 34 (2010) 5-8.

[84] S. Pang, X. jiang, X. Li, H. Xu, L. jiang, Q. Xu, y. Shi, Q. Zhang. *J. Power Sources* 240 (2013) 54-59.

[85] H. Ding, X. Xue, X. Liu, G. Meng. J. Power Sources 194 (2009) 815-817.

[86] D. Lee, I. Jung, S. Lee, S. Hyun, J. Jang. *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 6875-6881.

[87] L. Baque, A. Caneiro, m. Moreno, A. Serquis. *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1905-1908.

[88] V. Dusastre, J. Kilner. Solid State Ionics 126 (1999) 163-174.

[89] Y. Leng, S. Chan, q. Liu. Int. J. Hydrogen Energy. 33 (2008) 3808-3817.

[90] W. Kao, M. Lee, Y. Chang, T. Lin, C. Wang, J. Chang. *J. Power Sources*. 195 (2010) 6468-6472.

[91] J. Xie, Y. Ju, T. Sakai, T. Ishihara. J. Solid State Electrochem 17 (2013) 2251-2258.

[92] H. Jung, Y. Sun, H. Jung, J. Park, H. Kim, G. Kim, H. Lee, J. Lee. *Solid State Ionics* 179 (2008) 1535-1539.

[93] K. Mandal, L. Behera, K. Ismail. J. Alloy and Compounds 325 (2001) L17-L19.

[94] M. Khalil. Materials Science and Engineering A352 (2003) 64-70.

[95] T. Ishihara, S. Fukui, H. Nishiguchi, Y. Takita, *Solid State Ionics* 152-153 (2002) 609-613.

[96] T. Ishihara, S. Fukui, H. Nishiguchi, Y. Takita, J. Electrochem. Soc. 149 (2002) A823-A828.

[97] J. Vega; Tesis Doctoral, *Estabilidad termodinámica y propiedades eléctricas de los compuestos La*<sub>2</sub> $Mo_{2-x}W_xO_{9-\delta}$  y los productos de su reducción parcial. Instituto Balseiro y Centro Atómico Bariloche – Universidad Cuyo 2007.

[98] R. Young, The Rietveld Method, International Union of Crystallography, *Oxford University Press*, 1995.

[99] A. Abate; Tesis Doctoral, Estudio de la fase ruddleden-popper

 $LaSr_3Fe_{1.5}Co_{1.5}O_{3-\delta}$  como cátodo de celdas de combustible de oxido sólido. Instituto

Balseiro y Centro Atómico Bariloche - Universidad Cuyo 2007.

[100] MacDonald, J. R. ed, Impedance Spectroscopy. Emphasizing solid materials and systems, John Wiley & Sons (1987).

[101] Zview version 2.0b copyright 1990-2005, Scribner Associates, Inc. D. Johnson.

[102] R. Shannon. Acta Cryst. A32 (1976),751-767.

[103] M. Koyama, C. Wen, K. Yamada. *J. Electrochemical Soc.* 147 (1) 87-91 (2000).

[104] W. Luo, F. Wang. Powder Diffraction, 21, 304 (2006).

[105] V. Cherepanov, L. Gavrilova, E. Filonova, M. Trifonova, V. Voronin. *Mat. Res. Bull*, 34 (6) 983-988 (1999).

[106] K. Yamaura, R. Cava. Solid State Commun. 115 (2000) 301-305.

[107] S.W. Strauss, I.Fankuchen, R.Ward. J. Am. Chem. Soc, 73, 5084, (1951)

[108] E. Babakhani1, J. Towfighi, Z. Taheri, A Nakhaei, Towfighi J, Shirazi L, Pour A N. J Membrane Sci. 2011, 376: 78.

- [109] N. Bonanos, K.S. Knight, B. Ellis Solid State Ionics 79, (1995) 161-170.
- [110] E. Perry Murray, M. J. Sever, S. A. Barnett, *Solid State Ionics* 148 (2002) 27-34.
- [111] F. S. Baumann, J. Fleig, H. Habermeier, J. Maier, Solid State Ionics 177 (2006) 1071-1081.
- [112] D. Khalyavin, A Sazonov, I. Troyanchuk, R. Szymczak, H Szymczak. Inorganic Materials. 39 (2003) 1092-1096.
- [113] L. Gavrilova, T. Aksenova, N. Volkova, A. Podzorova, V. Cherepanov. J. Solid State Chem. 184 (2011) 1-5
- [114] M. Abbate, G. Zampieri, J. Okamoto, A. Fujimori, S: Kawasaki, y M. Takano, *Phys. Rev. B*, 65 (2002) 165120
- [115] Z. Chen, R. Ran W. Zhou, Z. shao, S. Liu. *Electrochim. Acta* 52 (2007) 7343-7351.
- [116] S. McIntoch, J. Vente, W. Hije, D. Blank, H. Bouwmeester, *Chem Matter*. 18 (2006) 2187-2193.
- [117] K. Huang, J. Electrochem. Soc. 151 (2004) H117 H121.

[118] Y. Takeda, R. Kanno, M. Noda, Y. Tomoda, O. Yamamoto, *J. Electrochem. Soc.* 134 (1987) 2656-2661.

[119] A. Ringuedé, J. Fouletier, Solid State Ionics 139 (2001) 167 - 177.

[120] C. Deportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E.

Siebert, J. L.Souquet; *Electrochimie des Solides*, Presses Universitaires de Grenoble. Grenoble 1994.

[121] N. Grunbaum, L. Dessemond, J. Fouletier, F. Prado, L. Mogni, A. Caneiro. *Solid StateIonics* 180 (2009) 1448-1452.

[122] L. Mogni, N, Grunbaum, F. Prado, A. Caneiro, *J. Electrochem. Soc.* 158 (2011)B202-B207.

[123] R. C. Reid, J. M. Prausnitz and B. E. Poling; The properties of Gases and Liquids, 5thedition, chapter 11,Mc Graw-Hill, New York, 2001,.

[124] A. Esquirol, N. P. Brandon, J. A. Kilner, and M. Mogensen. *J. Electrochem.* Soc., 151(2004) A1847-A1855.

- [125] X.J. Chen, K. A. Khor, S. H. Chan, *Journal of Power Sources*, 123 (2003) 17-25.
- [126] A. Montenegro, L. Mogni, A. Caneiro. Int. J. Hydrogen energy. 37 (2012) 18290-18301.
- [127] A. Ghadimi, M. Ali, A. Behrouzifar, A. Asadi, T. Mohammadi. *Desalination* 270 (2011) 64-75.
- [128] M. Alaee, M. Movahednia, T. Mohammadi. J. Chem. Eng. Data 54 (2009) 3082-3091.

# Agradecimientos

En primer lugar quiero agradecer a mi director, el Dr. Fernando Prado por confiar en mí para realizar este trabajo, quien ha sabido estar en todo momento para discutir y sugerir ideas durante estos 4 años y medio. Por dejarme investigar con total libertad y por corregir mis errores para obtener mejores resultados. También debo agradecerle en particular por las exhaustivas revisiones y correcciones que realizo sobre el manuscrito de esta Tesis.

En segundo lugar quiero agradecer a la gente del Grupo de caracterización de materiales del Centro Atómico Bariloche. A mi co-director Alberto Caneiro que me permitió trabajar en sus instalaciones y compartió su amplio conocimiento en materiales cerámicos. En particular quiero agradecer a Jesús Vega-Castillo, Alejandra Montenegro y Liliana Mogni con los que compartí el día a día en el laboratorio y me ayudaron mucho durante mi primer año de doctorado en el CAB. También quiero agradecer al resto del grupo a Juan Basbus, Adriana Serquis, Laura Baqué, Federico Napolitano, CGO, Mora Soldati, Cacho Cotaro, Ernesto Scerbo, Carolina Ayala, Walter Furst, Paola Dager, etc.

Quiero agradecer también a mis nuevos compañeros del laboratorio de bahía que son muy buena compañía a Geno, Leo, Anabella y a mi viejo compañero de las primeras épocas Saul.

También quiero agradecer al Dr. Daniel Z. de Florio por permitirme ir a realizar mediciones a su laboratorio en la UFABC. Debo agradecer a mis compañeros del laboratorio Everton, Jakie, Huang, Barbara (que diosa), Bruna, etc por la paciencia para entender mi seudo-portugués. A mi compañeros republicanos Davi, Japa, Lucas, Guillherme, Rafael, Daniel, Gabriel, etc.

Le agradezco al jurado Adriana Serquis, Rodolfo Fuentes y Miguel Sanchez.

Finalmente quiero agradecerles a mis viejos, Mercedes y Raúl con los que siempre puedo contar y confiar en cualquier cosa.