

**UNIVERSIDAD NACIONAL GENERAL SAN MARTIN  
COMISIÓN NACIONAL DE ENERGÍA ATÓMICA  
INSTITUTO DE TECNOLOGÍA  
“Prof. Jorge A. Sabato”**

**Estudio de óxidos mixtos nanoestructurados de La-Pr-  
Ba-Co como material de electrodo para pilas y  
electrolizadores de alta temperatura**

**Por Mg. Diana Andrea Garcés**

**Directoras**

**Dra. Ana Gabriela Leyva  
Dra. Liliana Verónica Mogni**

**(\*) Tesis para optar al título de Doctora en Ciencia y Tecnología - Mención Física**

**República Argentina**

**2019**



# Resumen

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) son celdas electroquímicas que al suministrarle hidrógeno (u otro hidrocarburo) y oxígeno producen calor y electricidad. Estas celdas pueden operar también en sentido inverso, es decir, en modo electrolizador (SOEC) al suministrarle energía y vapor de agua producen hidrógeno y oxígeno. Dichas celdas se componen principalmente de un electrolito, un electrodo de oxígeno, un electrodo de combustible o hidrógeno y de un conector que cierra el circuito conectando ambos electrodos. En esta tesis se proponen como materiales de electrodo de oxígeno la serie de perovskitas  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ , con  $0 \leq x \leq 0.5$ , se exploran diferentes métodos de síntesis para obtener dichos materiales y se realiza un estudio de las propiedades de alta temperatura de estos compuestos con el propósito de evaluarlos como candidatos para tal fin.

En la primera parte de esta tesis se realiza un estudio de las propiedades estructurales de la serie de muestras  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  sintetizadas a 1100 °C utilizando la técnica de DRX y el método de Rietveld, donde se prueban diferentes modelos de refinamiento. Se realizaron también medidas de conductividad electrónica e iónica y medidas de termogravimetría para conocer el contenido de oxígeno de las muestras. Todos estos resultados se analizaron de manera combinada para así estudiar la influencia del contenido de Pr en las propiedades estructurales y de transporte del sistema en estudio.

En la segunda parte, se busca obtener la serie de muestras  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ , a una menor temperatura de síntesis para disminuir el tamaño de las partículas y aumentar el área específica para mejorar la capacidad electrocatalítica del óxido. Se logró obtener la serie completa sin fases secundarias a 1000 °C a las que se les realiza un estudio detallado de la estructura utilizando de manera combinada las técnicas de DRX y HR-TEM. Este estudio permitió concluir que las muestras con un contenido de praseodimio  $x \leq 0.4$  presentan una coexistencia de fases cúbica (grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ ) y tetragonal (grupo espacial  $P4/mmm$ ) mientras que aquellas muestras con mayor contenido de praseodimio presentan una estructura cristalina tetragonal (grupo espacial  $P4/mmm$ ) como fase única. Se estudia también el comportamiento químico del Pr en dichas muestras ya que el mismo presenta dos estados de

oxidación posible,  $\text{Pr}^{3+}$  y  $\text{Pr}^{4+}$ , y su vinculación con el estado de oxidación del Co. Para ello se miden los bordes de absorción K-Co y  $\text{L}_2\text{-Pr}$  por Espectroscopía de Absorción de Rayos X en todo el rango de composiciones.

En la tercera parte, se estudia el mecanismo de reducción de  $\text{O}_2$  y sus coeficientes cinéticos, de difusión química de oxígeno ( $D_{chem}$ ) y el coeficiente de reacción química superficial ( $k_{chem}$ ), aplicando el modelo ALS para electrodos porosos macro homogéneos a los datos de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS), en combinación con parámetros microestructurales obtenidos por tomografía tridimensional utilizando microscopía electrónica de barrido de haz de iones enfocado (3D FIB-SEM). Además, se evaluó el origen de la evolución temporal de la polarización a  $700\text{ }^\circ\text{C}$  en aire combinando los espectros EIS en función del tiempo y la caracterización ex situ de muestras frescas y degradadas mediante tomografía 3D FIB-SEM y comparando la composición química mediante análisis de espectroscopía de emisión con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES).

Para finalizar se detallan las conclusiones del trabajo realizado, analizando la aplicabilidad de las muestras como materiales para celdas de combustible o electrolíticas de óxidos sólido.

# Abstract

Supplying hydrogen (or another hydrocarbon) and oxygen to the electrochemical cells called Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs), this can produce heat and electricity. These cells can also operate in the opposite direction, (electrolyzer mode - SOEC) and by supplying energy and water vapor they produce hydrogen and oxygen. These cells are mainly composed of an electrolyte, an oxygen electrode, a fuel or hydrogen electrode and a connector that closes the circuit by connecting both electrodes. In this thesis, the perovskite series  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ , with  $0 \leq x \leq 0.5$ , are proposed as oxygen electrode materials and different synthesis methods are explored to obtain these samples. Furthermore, a high-temperature study of these compound properties is carried out with the purpose of evaluating them as candidates for this end.

In the first part of this thesis a study of the structural properties of the series  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  synthesized at 1100 °C is carried out using the XRD technique and the Rietveld method, where different models of refinement are tested. Electrical and ionic conductivity, and thermogravimetry measurements were also performed to know the oxygen content of the samples. All these results were analyzed in a combined way to study the influence of the content of Pr on the structural and transport properties of the system under study.

In the second part, we seek to obtain the series of samples  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ , at a lower synthesis temperature to decrease the particle size and increase the specific area in order to improve the electrocatalytic performance of the oxide. It was possible to obtain the complete series without secondary phases at 1000 °C. Also, a detailed study of the structure using the combined techniques of XRD and HR-TEM was carried out. This study allowed to conclude that the samples with a praseodymium content  $x \leq 0.4$  have a coexistence of cubic (spatial group  $Pm\bar{3}m$ ) and tetragonal (spatial group  $P4/mmm$ ) phases, while those samples with higher praseodymium content have a tetragonal crystalline structure (spatial group  $P4/mmm$ ) as a single phase. The chemical behavior of Pr in these samples is also studied since it has two possible oxidation states,  $\text{Pr}^{3+}$  and  $\text{Pr}^{4+}$ , and its connection with the oxidation state

of the Co. For this purpose, the absorption edges K-Co and L<sub>2</sub>-Pr are measured by X-ray Absorption Spectroscopy in the entire range of compositions.

In the third part, the mechanism of reduction of O<sub>2</sub> and its kinetic coefficients, O-ion chemical diffusion ( $D_{chem}$ ) and the chemical surface reaction coefficients ( $k_{chem}$ ) are studied, applying the ALS model for macrohomogeneous porous electrodes to the data of Electrochemical Impedance Spectroscopy (EIS), in combination with microstructural parameters obtained from three-dimensional tomography using a focused ion beam/scanning electron microscopy (3D FIB-SEM). In addition, the origin of the temporal evolution of the polarization at 700 °C in air was evaluated by combining the EIS spectra as a function of time and the ex-situ characterization of fresh and tested samples using 3D FIB-SEM tomography and inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP-OES).

Finally, the conclusions of this work are mentioned in detail, analyzing the applicability of the samples as electrodes for fuel cells or solid oxides electrolyzers.

## **Agradecimientos**

Me gustaría agradecerle primero a toda mi familia por estar siempre y ser de gran contención.

Uno de los agradecimientos más significativos para mí en esta tesis es para todos mis compañeros y amigos del trabajo que me han visto crecer, cambiar y me han apoyado e influenciado positivamente en toda esta etapa. Almuerzos escuetos o súper multitudinarios donde hemos compartido de todo!. Mis compañeros de oficina se llevan una mención especial por bancarme tanto ejejejeje fueron de un gran sostén en el momento más difícil de mi vida y aunque nuestras vidas tomen rumbos diferentes son personas que quiero tener siempre cerca.

También quiero agradecerles a todos los científicos amigos que me han ayudado en el análisis de los datos, que me han acompañado a viajes laborales o que simplemente me han escuchado y aconsejado.

Por último quiero agradecer a mis dos directoras del doctorado no sólo por haberme formado académicamente sino también por ser un gran apoyo emocional en estos años compartidos. Ambas me han demostrado ser excelentes personas y haber podido contar con ellas y su apoyo me genera muchísima gratitud.



# Índice general

|   |            |
|---|------------|
| <b>Resumen .....</b>  | <b>III</b> |
| <b>Abstract .....</b>   | <b>V</b>   |
| <b>Agradecimientos .....</b>  | <b>VII</b> |
| <b>1 Introducción.....</b>  | <b>1</b>   |
| 1.1 Celdas de combustible PEM y SOC: sus principales diferencias .....          | 5          |
| 1.2 Requerimientos generales de las distintas componentes de una celda SOC..... | 6          |
| 1.3 Motivación .....  | 10         |
| <b>2 Técnicas experimentales .....</b>  | <b>17</b>  |
| 2.1 Métodos de síntesis .....   | 17         |
| 2.1.1 Síntesis asistida por microondas.....                                     | 18         |
| 2.1.2 Síntesis por combustión.....  | 19         |
| 2.1.3 Síntesis por complejación de cationes .....                               | 21         |
| 2.2 Técnicas de caracterización con rayos X .....                               | 23         |
| 2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX) .....   | 24         |
| 2.2.2 Espectroscopía de absorción de rayos X .....                              | 30         |
| 2.3 Microscopía electrónica .....   | 36         |
| 2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) .....                            | 37         |
| 2.3.2 Tomografía FIB - SEM .....  | 40         |
| 2.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) .....                        | 42         |
| 2.4 Técnicas de caracterización de transporte eléctrico y electroquímico .....  | 43         |

|          |   |           |
|----------|---|-----------|
| 2.4.1    | Resistividad eléctrica .....  | 43        |
| 2.4.2    | Permeabilidad de oxígeno .....  | 45        |
| 2.4.3    | Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) .....   | 48        |
| 2.5      | Otras técnicas .....  | 53        |
| 2.5.1    | Termogravimetría .....  | 53        |
| 2.5.2    | Espectroscopía de emisión con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)  |           |
|          | 56  |           |
| <b>3</b> | <b>Caracterización de propiedades estructurales y de transporte de la serie LPBC sintetizada a 1100 °C.....</b> | <b>59</b> |
| 3.1      | Caracterización estructural y microestructural .....  | 59        |
| 3.2      | No estequiometría de oxígeno .....  | 62        |
| 3.3      | Conductividad eléctrica .....   | 63        |
| 3.4      | Permeabilidad de oxígeno.....   | 65        |
| 3.5      | Conclusiones .....  | 67        |
| <b>4</b> | <b>Análisis estructural de la serie LPBC sintetizada a 1000°C.....</b>  | <b>69</b> |
| 4.1      | Reducción de la temperatura de síntesis .....   | 69        |
| 4.2      | Análisis de resultados obtenidos por HR-TEM .....   | 76        |
| 4.3      | Conclusiones .....  | 80        |
| <b>5</b> | <b>Estudio de los estados de oxidación del Co y Pr por Espectroscopía de Absorción de Rayos X (XANES).....</b>  | <b>81</b> |
| 5.1      | Introducción al análisis de los datos XANES .....   | 82        |
| 5.1.1    | Corrección de la energía.....   | 82        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 5.1.2    | Normalización de los datos.....   | 82         |
| 5.1.3    | Determinación de $E_0$ .....  | 84         |
| 5.1.4    | Análisis por combinación lineal de patrones.....  | 84         |
| 5.2      | Análisis del estado de oxidación del Co.....  | 85         |
| 5.3      | Análisis del estado de oxidación del Pr.....  | 94         |
| 5.4      | Conclusiones.....   | 100        |
| <b>6</b> | <b>Estudio de la reacción de electrodo de O<sub>2</sub> por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.....</b>  | <b>103</b> |
| 6.1      | Introducción.....   | 103        |
| 6.2      | Caracterización microestructural.....   | 108        |
| 6.3      | Evaluación preliminar.....  | 110        |
| 6.4      | Determinación de la etapa limitante del mecanismo de reacción.....  | 113        |
| 6.5      | Conclusiones.....   | 118        |
| <b>7</b> | <b>Estudio de los mecanismos de difusión e intercambio superficial de los electrodos porosos.....</b>   | <b>121</b> |
| 7.1      | Descripción del modelo ALS.....   | 121        |
| 7.2      | Aplicación modelo ALS.....  | 126        |
| 7.2.1    | Determinación de parámetros microestructurales.....   | 126        |
| 7.2.2    | Determinación de coeficientes cinéticos: <i>Dchem</i> , $\mathcal{R}_o$ y <i>kchem</i> y su análisis en el marco del mecanismo de reacción de reducción de oxígeno..... | 128        |
| 7.3      | Conclusiones.....   | 130        |
| <b>8</b> | <b>Estudio de degradación de los electrodos.....</b>  | <b>133</b> |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 8.1      | Introducción .....   | 133        |
| 8.2      | Pruebas de envejecimiento.....                               | 134        |
| 8.3      | Conclusiones .....   | 140        |
| <b>9</b> | <b>Conclusiones generales .....</b>                          | <b>143</b> |
|          | <b>Apéndice .....</b>  | <b>149</b> |
| A)       | Técnicas de caracterización con rayos X.....                 | 149        |
|          | Difracción de rayos X (DRX) .....                            | 149        |
|          | Radiación sincrotrón .....                                   | 150        |
| B)       | Resultados de las medidas de Impedancia electroquímica ..... | 152        |
|          | Diagramas de Nyquist de las muestras medidas .....           | 152        |
|          | Diagramas de Arrhenius.....                                  | 155        |
|          | <b>Bibliografía.....</b>                                     | <b>157</b> |

# Capítulo 1

---

## 1 Introducción

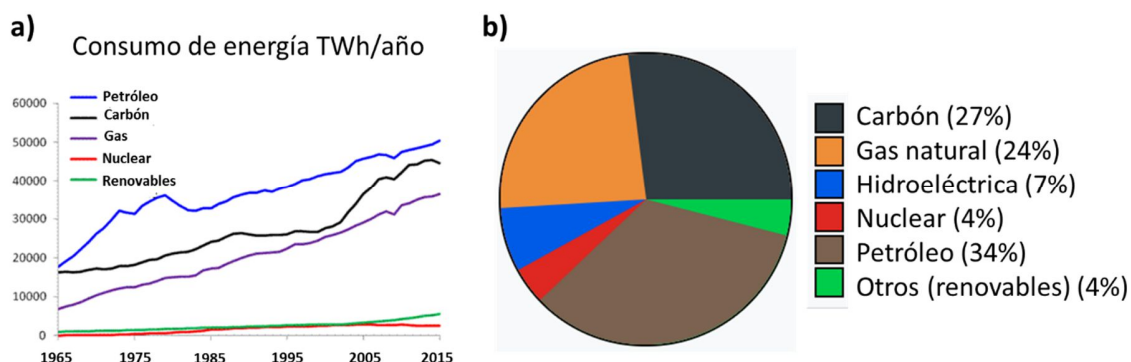
El consumo de energía eléctrica mundial crece año a año significativamente (+2.3% en el último año), estimulado por el crecimiento económico sostenido y la creciente demanda en China, el mayor consumidor de energía del mundo desde 2009. El consumo de energía en dicho país registró su mayor crecimiento desde 2012, impulsado principalmente por el incremento de la generación de energía, la fuerte demanda industrial y el aumento del consumo de combustible para el transporte alentado por una creciente flota de vehículos. El consumo total de energía en los Estados Unidos alcanzó un récord de 2.3 Gtep<sup>1</sup> en 2018, un 3.5% más que en 2017, debido en parte a las condiciones climáticas (verano caluroso, invierno frío). Por el contrario, el consumo de energía disminuyó en la Unión Europea (-1%) y en particular en Alemania (-3.5%) en parte debido a la disminución del consumo en el sector eléctrico, un invierno más suave, la reducción del consumo y las mejoras en la eficiencia energética [1].

En la *Figura 1.1.a* se presenta la evolución del consumo energético según el tipo de combustible utilizado a lo largo de los últimos 50 años y en la *Figura 1.1.b* se puede ver el porcentaje del consumo energético mundial de acuerdo al combustible utilizado para la generación de energía en el año 2018. La mayor generación de energía es a partir de combustibles fósiles y eso no ha cambiado aún de manera significativa. La dependencia de los combustibles fósiles para la producción de energía es una preocupación importante para la sociedad y por ello existe un gran interés en la producción a gran escala de otro portador de energía. El hidrógeno como vector energético se considera una alternativa prometedora como reemplazo de los combustibles provenientes de recursos no renovables ya que tiene el potencial de ser almacenable, transportable, y benigno con el medio ambiente. Actualmente,

---

<sup>1</sup> La Tonelada Equivalente de Petróleo (**tep**, en inglés **toe**) es una unidad de energía. Su valor equivale a la energía que rinde una tonelada de petróleo, la cual, como varía según la composición química de éste, se ha tomado un valor convencional de: 1 tep ~ 11630 Kwh.

el hidrógeno se utiliza principalmente en la refinación de petróleo [2,3], la producción de amoníaco [4,5] y, en menor medida, la refinación de metales como níquel, tungsteno, molibdeno, cobre, zinc, uranio y plomo [6]. Pero también, el hidrógeno puede ser utilizado como combustible para la calefacción, la producción eléctrica (celdas de combustible), y vehículos.



**Figura 1.1:** a) El consumo mundial de energía según el tipo de combustible. Cada 10000 TWh/año corresponde a un valor promedio de aproximadamente 1.142 TW. b) Porcentaje del consumo mundial total de energía primaria por combustible en el 2018.

Existen varios métodos para la obtención de hidrógeno, el más común es el reformado de metano para el que se ha demostrado que tiene una eficiencia térmica del 65 a 80%, pero presenta el inconveniente de que se desprende simultáneamente CO<sub>2</sub>. Otra fuente de obtención de hidrógeno es a través de otras tecnologías alternativas como por ejemplo fotólisis, digestión anaeróbica, fermentación oscura, fotocatalisis, etc. Por último, tenemos la producción de hidrógeno a través de electrólisis la cual presenta alta eficiencia a partir del vapor a altas temperaturas. Una ventaja importante de la electrólisis frente al uso de hidrocarburos es que el proceso de obtención del hidrógeno está libre de gases contaminantes (como el CO<sub>2</sub>) [7,8]. Aunque la electrólisis del agua para producir hidrógeno (y oxígeno) se conoce desde hace 200 años [9] y tiene la ventaja de producir hidrógeno extremadamente puro, sus aplicaciones a menudo se limitan a situaciones únicas y de pequeña escala donde no es posible el acceso a plantas de producción de hidrógeno a gran escala o económica, como marina, cohetes, naves espaciales, industria electrónica e industria alimentaria, así

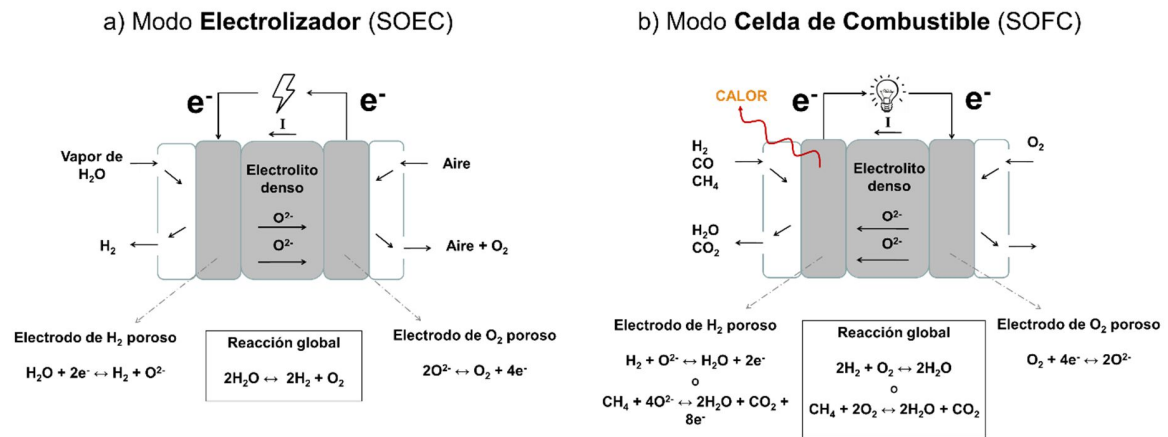
como aplicaciones médicas. La electrólisis del agua representa sólo el 4% de la producción mundial de hidrógeno [10,11].

Uno de los métodos más sencillos para producir hidrógeno es la electrólisis alcalina de agua. Dicho método utiliza como electrolito una solución acuosa la cual trae aparejado grandes pérdidas por corrosión y formación de burbujas. Las celdas de electrólisis alcalina de agua operan a 80-90 °C, temperatura a la cual la electrólisis no es termodinámicamente favorable [12]. La electrólisis del agua a gran escala puede ser un proceso muy costoso pero viable si se utiliza como fuente de energía y calor una central nuclear [13]. Se espera que la electrólisis de vapor a alta temperatura (HTE) consuma menos energía eléctrica en comparación con la electrólisis a baja temperatura como consecuencia de las condiciones cinéticas termodinámicas y electroquímicas más favorables para la reacción. Las condiciones termodinámicas son más favorables en el sentido de que la energía molar de Gibbs de la reacción ( $\Delta G$ ) cae de  $\sim 1.23$  eV ( $237 \text{ kJ mol}^{-1}$ ) a temperatura ambiente a  $\sim 0.95$  eV a 900 °C ( $183 \text{ kJ mol}^{-1}$ ), mientras que la entalpía molar de la reacción ( $\Delta H$ ) permanece esencialmente sin cambios ( $\Delta H \sim 1.3$  eV o  $249 \text{ kJ mol}^{-1}$  a 900 °C) [14]. Por lo tanto, una parte significativa de la energía requerida para un HTE ideal (sin pérdidas) puede ser proporcionada con calor y para lograr eficiencias competitivas, la electrólisis requiere una temperatura de operación de al menos 850 °C [15].

En este contexto surgen las celdas de óxido sólido (Solid Oxide Cell, SOC) que se presentan como dispositivos prometedores tanto para la generación como para la conversión de energía ya que:

- En modo Electrolizador (SOEC- Solid Oxide Electrolyzer Cell) serían una alternativa para la producción de  $\text{H}_2$  de alta pureza gracias a que la electrólisis de vapor de  $\text{H}_2\text{O}$  a alta temperatura tiene una mayor eficiencia que la electrólisis a temperatura ambiente. La operación a escala de laboratorio ha demostrado una eficiencia entre el 70 y 90% [7].
- En modo Celda de Combustible (SOFC - Solid Oxide Fuel Cell) permiten convertir energía química en eléctrica con una eficiencia superior al 50 % e incluso alcanzar valores del 70 % en ciclos combinados de cogeneración con turbinas de gas [16]. Son dispositivos

modulares, no producen ruido y el nivel de emisión de contaminantes es órdenes de magnitud inferior al de los generadores de energía convencionales.



**Figura 1.2:** Esquema y principio de funcionamiento de una celda de óxido sólido en a) modo electrolizador y b) modo celda de combustible.

En la *Figura 1.2* se observan esquemas de las celdas SOC. En estas celdas el electrolito sólido es un conductor de iones  $O^{2-}$  que separa los dos electrodos: el electrodo de  $O_2$  o aire (denominado cátodo en las SOFC y ánodo en las SOEC) donde ocurre la reacción de óxido/reducción de oxígeno y el electrodo de combustible o  $H_2$  (ánodo en las SOFC y cátodo en las SOEC) en el cual ocurren las distintas reacciones de óxido/reducción de acuerdo al combustible que se emplee. En modo SOFC, el oxígeno del aire difunde a través del cátodo y es reducido a  $O^{2-}$ . Los iones de oxígeno creados durante la reducción atraviesan el electrolito sólido denso hasta el punto de contacto ánodo/electrolito/gas donde tiene lugar la reacción de oxidación del combustible produciendo agua. Así, este proceso produce agua 100% pura, corriente eléctrica y calor útil, como por ejemplo, energía térmica. En modo SOEC el proceso es inverso. Cabe destacar que gracias a la reversibilidad de las SOC, es posible utilizar los mismos materiales cambiando de modo SOFC a modo SOEC de acuerdo a las necesidades [14].

En la actualidad hay cientos de unidades SOFC de ciclo combinado de  $\sim 1-2$  kW instaladas en hogares y utilizadas para estudiar la confiabilidad de estos sistemas tanto en Japón [17]

como en Europa [18] o Estados Unidos [19]. Sin embargo, la temperatura de operación relativamente alta de los prototipos comerciales (800 – 1000 °C) requiere mayor tiempo y energía para comenzar a funcionar y tienen inherentes problemas de estabilidad a largo plazo debido a fenómenos de difusión, reactividad química, incompatibilidad térmica-estructural, etc [13,20].

Las celdas electrolíticas de óxidos sólidos (SOECs) pueden utilizar calor y electricidad para operar a partir de reactores nucleares u otras fuentes de energía renovables [7,15], sin embargo algunos procesos de degradación no permiten garantizar aún su funcionamiento durante largos tiempos de operación. En Idaho National Laboratory se ha estudiado el comportamiento a largo tiempo (1000 hs o más) de un conjunto de celdas comerciales acopladas comprobándose que se requieren mejoras significativas en los componentes [8,21].

## **1.1 Celdas de combustible PEM y SOC: sus principales diferencias**

Las celdas de óxido sólido SOC forman parte de una familia de tecnologías de celdas de combustible que usan diferentes electrolitos y que operan a diferentes temperaturas. La temperatura de operación depende principalmente de la naturaleza del electrolito y del mecanismo de conducción de iones que en ellos opere. Así, por ejemplo, algunas celdas usan como electrolito una membrana polimérica que conduce protones a temperaturas inferiores a los 100 °C mientras que otras utilizan óxidos cerámicos o sales fundidas que transportan aniones a alta temperatura (mayores a 400 °C). La clasificación de alta y baja temperatura es quizá la más adecuada, debido a las aplicaciones que unas y otras celdas tienen. Entre los diversos tipos de celdas, las que despiertan mayor interés son las celdas PEM (Polymer Electrolyte Membrane) que utilizan un polímero como electrolito y temperaturas de operación cercanas a 80 °C y las celdas SOFC con electrolitos de óxido sólido y temperaturas de operación superiores a los 500 °C. La tecnología de celdas de combustible preferida para aplicaciones en transporte son las celdas PEM, mientras que las principales aplicaciones de las SOFC son la cogeneración de energía eléctrica y calor en la producción descentralizada

de electricidad (~ KW y MW) [17,22] y la utilización como unidad de producción eléctrica auxiliar en vehículos (~ 100 KW) [20]. En contraste a las celdas PEM, las SOFC son más resistentes a la contaminación con CO debido a que operan a temperatura elevada (>600 °C), permitiendo utilizar H<sub>2</sub> de baja pureza o hidrocarburos como combustible. El CO es un subproducto presente en el H<sub>2</sub> obtenido a partir de reformado de hidrocarburos.

## **1.2 Requerimientos generales de las distintas componentes de una celda SOC.**

A continuación se realizará una breve descripción acerca de los requerimientos generales de las distintas componentes de una celda SOC y se mencionarán algunos de los materiales más usados para cada uno de ellos.

### **Electrolito de óxido sólido**

Los electrolitos de óxido sólido son conductores iónicos generalmente de iones oxígeno, aunque existen también electrolitos sólidos conductores protónicos, utilizados en otro tipo de celdas con los mismos fines de producción de energía. [23–25].

Las cualidades buscadas en los electrolitos sólidos son [26]:

- Conductividad iónica elevada, superior a 0,01 Scm<sup>-1</sup> a alta temperatura de manera de disminuir la pérdida o caída óhmica.
- Conductividad electrónica baja (número de transporte electrónico  $t_e < 10^{-3}$ ) en un intervalo de presiones parciales de oxígeno, pO<sub>2</sub>, dadas por el combustible y el comburente. Si la conductividad electrónica no es despreciable se genera una pérdida de corriente a través del electrolito.
- Capacidad de obtener materiales con alta densidad (superior al 90%) de manera que no exista porosidad interconectada.
- Inerte químicamente con los gases presentes y con los materiales de electrodos.

- Compatibilidad térmica con los materiales de electrodo y con interconectores (valores de coeficientes de dilatación térmica similares).
- Química y estructuralmente estable en un amplio rango de  $pO_2$  debido a que debe soportar la diferencia de presiones parciales entre el cátodo y el ánodo.

El material de electrolito más utilizado es el conductor iónico basado en la Circonia estabilizada con Ytria  $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$  (YSZ) de estructura tipo fluorita. Sin embargo, en la última década se intensificó la búsqueda de nuevos materiales con mayor conductividad iónica a menor temperatura, como por ejemplo los conductores iónicos desarrollados a partir de materiales como los basados en los galatos  $LaGaO_{3-\delta}$ , los BIMEVOX  $(Bi_2V_{1,9}Cu_{0,1}O_{5,35})$  [27] aunque el mejor rendimiento se ha logrado con el óxido de cerio utilizando gadolinio o samario como dopantes,  $Ce_{1-x}Gd_xO_{2-y}$  (GDC) [28] y  $Ce_{1-x}Sm_xO_{2-y}$  (SDC) [29]. Otro electrolito para SOFC puede ser  $La_{1-x}Sr_xGa_{1-y}Mg_yO_{3-(x+y)/2}$ , generalmente denominado LSGM. Aunque exhibe una alta conductividad de iones de oxígeno, LSGM no es usado actualmente debido a muchos problemas relacionados con la reactividad con los materiales del electrodo y las dificultades para obtener el material como una fase pura.

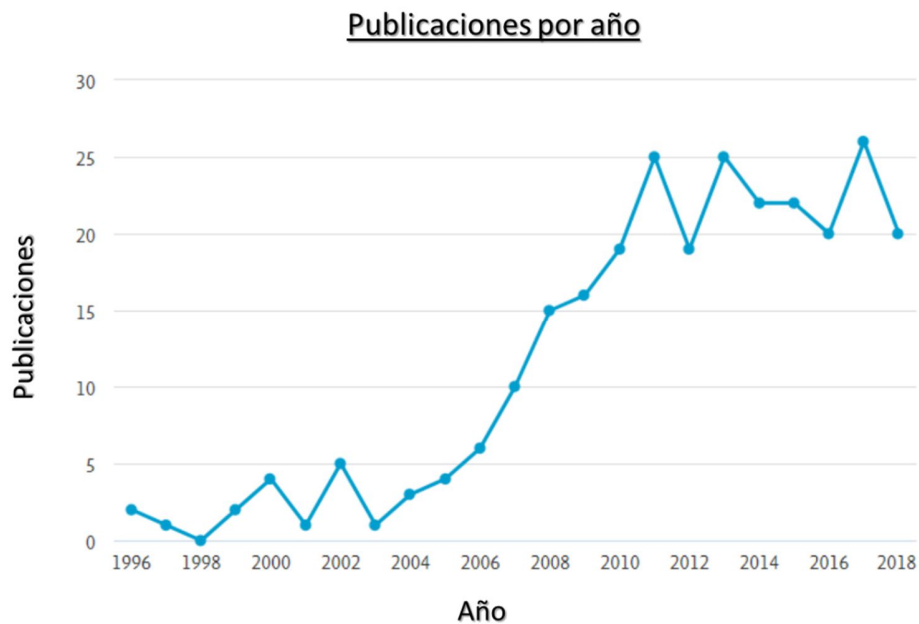
### **Electrodos sólido/gas de Hidrógeno y Oxígeno**

Por otro lado, las cualidades buscadas en los electrodos sólidos son:

- Presentar estabilidad química y térmica con el electrolito y con la atmósfera gaseosa.
- Obtener una buena difusión del gas y por ende tener una mejor actividad catalítica, esto se logra a partir de una buena porosidad del material.
- Aumentar la superficie efectiva disminuyendo el tamaño de cristalita.
- Tener una conductividad mixta (electrónica e iónica) elevada de manera de disminuir los sobrepotenciales y aumentar notablemente la zona efectiva de reacción.
- Buena conductividad electrónica para disminuir la caída óhmica.

El material más usual para electrodos de hidrógeno es un cermet de 40 - 60% de Ni metálico en un esqueleto altamente poroso (porosidad del 20-40 %) de YSZ o GDC. La proporción de metal es tal que permite formar caminos de percolación a lo largo del electrodo. Por otra parte, la presencia del cerámico poroso inhibe la sinterización de las partículas metálicas, permitiendo la circulación de gas en los poros y aumentando el área superficial de reacción. A su vez el cermet presenta un coeficiente de expansión térmica similar al electrolito lo que mejora la integridad termo mecánica de la celda [16,26]. Recientemente, el uso de materiales de perovskita para electrodos de hidrógeno ha despertado cierto interés [30]. Los compuestos más prometedores son  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCM) [31] y molibdatos de estroncio como  $\text{Sr}_2\text{MnMoO}_{6-\delta}$  y  $\text{Sr}_2\text{NiMoO}_{6-\delta}$  [32]. Sin embargo, la actividad de las perovskitas disminuye significativamente a temperaturas por debajo de 700 °C.

Como electrodo de oxígeno se solían usar las manganitas de composición  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-\delta}$  [33] que son conductores electrónicos puros en los cuales, bajo el efecto de una fuerte polarización catódica, se generan vacancias de oxígeno que pueden correlacionarse con un aumento en sus propiedades catalíticas. Se reportó que la sustitución de Co por metales de transición disminuye la expansión térmica lineal y la degradación química. A partir de esto, se ha realizado un gran esfuerzo en los últimos 15 años para desarrollar materiales de cátodos, con óxidos con conducción mixta, iónica y electrónica. Los que presentan mejores propiedades son las cobaltitas,  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  o  $(\text{La},\text{Sr})(\text{Fe},\text{Co})\text{O}_{3-\delta}$  [34]. En la *Figura 1.3* se presenta la cantidad de trabajos publicados con las palabras claves “SOFC” y “cobaltitas”, en la cual se puede ver un amplio crecimiento a partir del año 2006. La fuente de esta información es el buscador de datos Scopus.



*Figura 1.3: Cantidad de trabajos científicos relacionados a cobaltitas para aplicaciones en SOFC publicados en los últimos 25 años.*

En la *Tabla 1.1* se presentan de manera resumida los materiales usados para los distintos componentes de una celda SOFC.

| <b>Componente</b>               | <b>Materiales</b>  |
|---------------------------------|--|
| <b>Electrodo de Combustible</b> | Cermet Ni/ ZrO <sub>2</sub> estabilizado con Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> o Ni/CeO <sub>2</sub> estabilizado con Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub> |
|                                 | Nuevos óxidos tipo perovskita  |
| <b>Electrodo de Oxígeno</b>     | Conductor electrónico puro<br>La <sub>1-x</sub> Sr <sub>x</sub> MnO <sub>3</sub>   |
|                                 | Conductor mixto<br>Cobaltitas, Ba <sub>0.5</sub> Sr <sub>0.5</sub> CoO <sub>3</sub> , (La,Sr)(Fe, Co)O <sub>3</sub>                              |
| <b>Electrolito</b>              | ZrO <sub>2</sub> estabilizado con Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> o CeO <sub>2</sub> estabilizado con Gd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>               |

*Tabla 1.1: Estado del arte de los distintos componentes de una celda SOFC.*

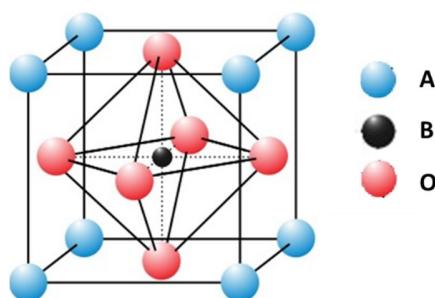
### 1.3 Motivación

Hoy en día se están realizando investigaciones tendientes a disminuir la temperatura de operación y alargar la vida útil de las SOC dando lugar a las llamadas IT-SOC (Intermediate Temperature - Solide Oxide Cell). El desarrollo de nuevos materiales con mejores prestaciones, mayor rendimiento, más confiables y de mayor vida útil presenta desafíos interesantes y complejos para la Ciencia de Materiales en cada uno de los componentes que conforman la celda: electrodo de hidrógeno, electrolito, electrodo de oxígeno, materiales de interconexión y sellado. Comprender y resolver los mecanismos de degradación de los materiales así como mejorar las propiedades de los mismos a medida que se disminuye la temperatura, son las claves fundamentales para acercarse a la aplicabilidad de estos tipos de dispositivos.

En esta tesis nos interesa en particular el estudio de materiales para electrodos donde ocurre la óxido-reducción del oxígeno en busca de disminuir la temperatura de operación. Por lo tanto, debido a lo mencionado anteriormente, se buscan materiales con una alta conductividad electrónica e iónica, alta actividad catalítica para disociar la molécula de oxígeno y reducirla en una SOFC, o combinar iones oxígenos para forma  $O_2$  gaseoso en el caso de las SOEC, estabilidad química con respecto al electrolito y al material de interconexión, coeficientes de expansión térmica compatible con el del electrolito y capacidad para poder ser depositado en forma de películas con una deseada microestructura y buena adherencia.

Las perovskitas con estructura  $ABO_{3-\delta}$  son los materiales más estudiados como potenciales candidatos para electrodos de oxígeno. En estas perovskitas el sitio A suele estar ocupado por un metal alcalino-térreo o una tierra rara, mientras que el sitio B está ocupado por un metal de transición. Un esquema de la estructura cristalina de estos compuestos se muestra en la *Figura 1.4*. Las diferentes sustituciones catiónicas dan lugar a la presencia de defectos en la estructura cristalina como por ejemplo vacancias de oxígeno o defectos electrónicos. Estos defectos son fundamentales ya que determinan las propiedades de transporte iónico y electrónico, dichas propiedades son importantes en las aplicaciones electroquímicas de estos materiales. Bajo algunas condiciones, si el sitio A está ocupado por

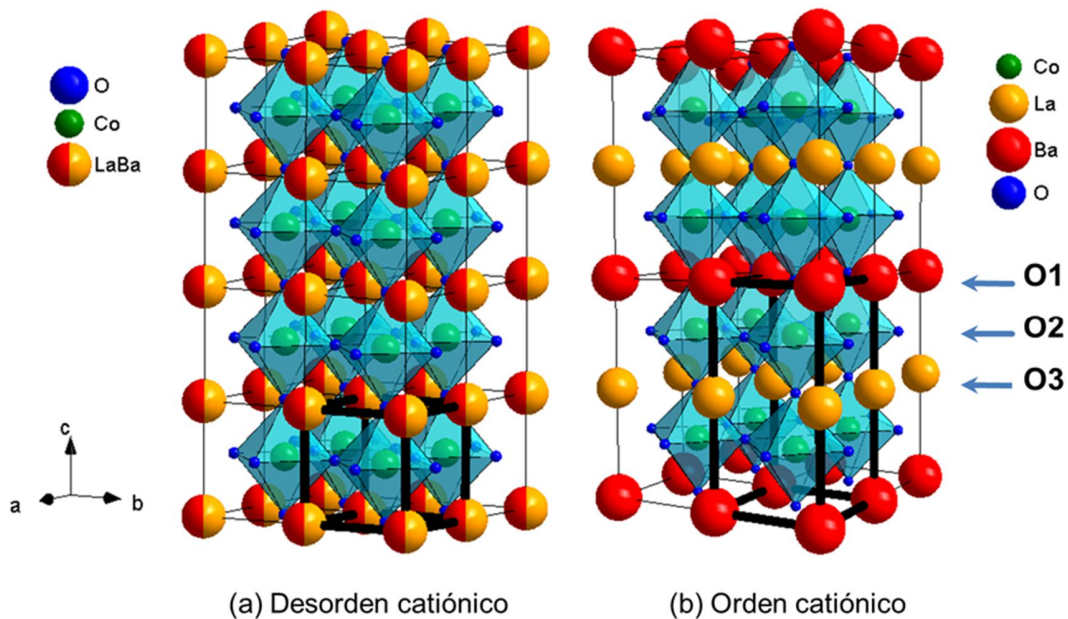
iguales cantidades de diferentes metales, A y A' con radios iónicos, r, muy diferentes puede producirse un ordenamiento catiónico dando lugar a la formación de compuestos laminares AO-BO<sub>2</sub>-A'O-BO<sub>2</sub> de composición general AA'B<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub>, llamadas perovskitas dobles.



*Figura 1.4: Esquema de la estructura de perovskita ABO<sub>3</sub>*

La familia de perovskitas dobles de composición LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub> (Ln = lantano Nd, Pr, Sm, Gd) son óxidos laminares por ordenamiento catiónico del sitio A (AA'B<sub>2</sub>O<sub>6-δ</sub>) que presentan una rápida cinética de intercambio de oxígeno. Poseen un alto coeficiente de intercambio superficial [35] y difusión [36], la cual combinada con su alta conductividad eléctrica [37–39], los hace potenciales candidatos como material de electrodo de oxígeno en celdas SOC [40]. Existe la posibilidad de producir un ordenamiento catiónico del sitio B dopando el material con otro metal. Un elemento de dopaje comúnmente utilizado para reemplazar el Co en el sitio B es el Fe. Esta sustitución se realiza con el propósito de reducir los valores del coeficiente de expansión térmica (TEC) en perovskitas dobles basadas en Co, ya que el Fe produce enlaces más fuertes con los oxígenos en comparación con el Co [41]. Ha sido reportado por diferentes autores, que la serie de perovskitas dobles al ser dopadas con Fe no mejora su rendimiento electroquímico como electrodo de oxígeno. No obstante, este dopaje produce una reducción del valor TEC. Sin embargo, de acuerdo con los datos disponibles, los compuestos LnBaCo<sub>2-y</sub>Fe<sub>y</sub>O<sub>6-δ</sub> no satisfacen todavía el requisito de TEC para la aplicación como electrodos de oxígeno con los electrolitos más comunes, ya que la disminución de TEC por contenido de Fe es demasiado débil.

Anteriormente en nuestro grupo de trabajo, y como parte de mi trabajo de maestría, se ha explorado el sistema La-Ba-Co-O a través de los compuestos  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_2\text{O}_{6-\delta}$  [42–44]. A diferencia de otros lantánidos ( $r_{Pr^{+3}} = 1.179 \text{ \AA}$ ,  $r_{Nd^{+3}} = 1.27 \text{ \AA}$ ,  $r_{Sm^{+3}} = 1.24 \text{ \AA}$ ,  $r_{Gd^{+3}} = 1.107 \text{ \AA}$ ) la diferencia entre el radio iónico del  $\text{La}^{+3}$  ( $r_{La^{+3}} = 1.36 \text{ \AA}$ ) y el del  $\text{Ba}^{+2}$  ( $r_{Ba^{+2}} = 1.61 \text{ \AA}$ ) es menor lo que permite que, de acuerdo al método de síntesis, sea posible que los cationes se ordenen en capas  $\text{LnO-CoO}_2\text{-BaO-CoO}_2$  dando lugar a una estructura tetragonal o se encuentren distribuidos al azar en cuyo caso se obtiene un compuesto con simetría cúbica (ver *Figura 1.5*). A partir de estos resultados preliminares sabemos que el ordenamiento catiónico aumenta la labilidad del enlace M-O en la capa del  $\text{LaO}_x$  produciendo una mayor concentración de vacancias de oxígeno que en el compuesto desordenado. A pesar de esta mayor facilidad para extraer O de la estructura con orden catiónico esta misma característica laminar acota las posibilidades de movimiento de iones a través del sólido y afecta la conductividad iónica. Los resultados del análisis de la reacción de reducción de oxígeno revelaron que la muestra con desorden catiónico presenta una menor resistencia de polarización que aquella muestra con ordenamiento catiónico. Se ha estudiado también, en nuestro grupo de trabajo, la cobaltita de estroncio-bario  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) [45], material prometedor para ser utilizado como electrodo de oxígeno en celdas IT-SOC. A pesar del buen desempeño de las perovskitas que contienen Sr, un problema importante es la inestabilidad a largo plazo debido a la segregación de Sr en la superficie [46]. El grupo de Yildiz señaló, a partir del estudio de los electrodos de película delgada, que la segregación del catión en la superficie aumenta debido a la falta de coincidencia de tamaño entre los cationes dopante y huésped, siendo más importante la segregación de Ba en la superficie que el enriquecimiento de Sr y Ca en la superficie para  $(\text{La}, \text{M})\text{MnO}_3$  con electrodos  $\text{M} = \text{Ba}, \text{Sr}$  o  $\text{Ca}$  [47]. Sin embargo, no hay suficiente información sobre la segregación de Ba en electrodos porosos de Ba-cobaltitas.

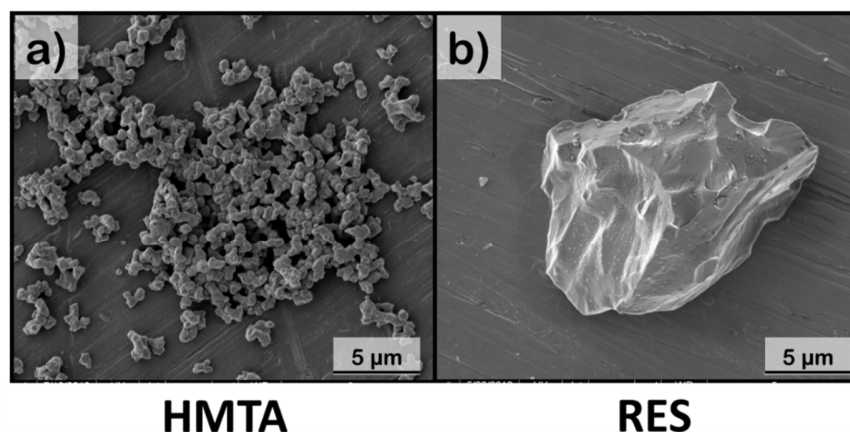


**Figura 1.5:** Esquema de la estructura cristalina y celda unidad marcada con líneas gruesas de la composición a) cúbica, desordenada  $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$  (se indican 16 celdas unidad por comparación) y b) tetragonal, ordenada  $LaBaCo_2O_{6-\delta}$  (se indican 8 celdas unidad por comparación).

No obstante, hasta el presente no hay mucha información de la influencia de la morfología en estos materiales, los estudios de sus propiedades de alta temperatura han sido realizados sobre muestras preparadas por reacción de estado sólido (RES). Esta técnica, si bien es simple ya que consiste en la mezcla de los óxidos de partida y posterior tratamiento térmico no permite utilizar muchas variables para optimizar la microestructura del material en vista de mejorar sus prestaciones como electrodo.

A su vez, se ha demostrado que utilizando métodos de síntesis sol-gel se obtienen materiales con ordenamiento catiónico a escala manométrica [48]. Debido a esto, en mi trabajo de maestría, hemos explorado un método alternativo de síntesis por química suave, utilizando Hexametiltetramina (HMTA) como complejante, que ha dado muy buenos resultados en otros materiales relacionados [49]. Se han hecho estudios de la estructura cristalina del óxido así obtenido por medio de difracción de rayos X y HR-TEM (técnicas que se explicarán con detalle en el *Capítulo 2*). Con este método se ha logrado obtener un

compuesto libre de fases secundarias a 900 °C, 250°C por debajo de la temperatura de síntesis por reacción de estado sólido (1150°C). De esta manera fue posible disminuir en un orden de magnitud el tamaño de las partículas y ampliar así el área específica (ver *Figura 1.6*).



*Figura 1.6: Imágenes SEM de la muestra de composición  $\text{LaBaCoO}_{6-\delta}$  preparada por a) un método de química suave utilizando hexametilтетрамينا (HMTA) y por b) reacción de estado sólido (RES) [50].*

Como trabajo de esta tesis doctoral, se propuso estudiar la serie  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ , donde  $0 \leq x \leq 0.5$ . La motivación de dopar la composición ya estudiada en la maestría,  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ , con Pr se debe a que este átomo presenta más de un estado de oxidación ( $\text{Pr}^{3+}/\text{Pr}^{4+}$ ) lo cual podría modificar las propiedades de transporte y en consecuencia sus propiedades como electrodo, como ocurre en el caso del Co que puede presentarse en variadas proporciones en sus distintos estados de oxidación ( $\text{Co}^{2+}/\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ ). Se observó que la sustitución de Pr en óxidos basados en  $\text{CeO}_2$  mejora la conductividad eléctrica, además del hecho de que el tamaño reducido de este catión favorece la formación de vacancias de oxígeno que mejoran la conductividad iónica [51–53]. Por lo tanto, se espera que Pr juegue un papel similar en las perovskitas estudiadas en esta tesis.

Considerando además que es posible seguir explorando diferentes rutas de síntesis de manera de optimizar la nano y microestructura de estos materiales se estudiaron diferentes métodos de síntesis para la obtención de los mismos. Se estudiaron también las propiedades estructurales y de transporte de las muestras obtenidas utilizando técnicas de difracción y

absorción de rayos X, microscopía electrónica de barrido y de transmisión, técnicas de caracterización de transporte eléctrico y electroquímico como medidas de resistividad eléctrica, permeabilidad de oxígeno y espectroscopía de impedancia electroquímica así como el estudio de la degradación de estos materiales en celdas simétricas, haciendo uso de la tomografía 3D FIB-SEM y la espectroscopía de emisión para la caracterización química de los electrodos.



# Capítulo 2

---

## 2 Técnicas experimentales

Uno de los objetivos de esta tesis fue explorar diferentes métodos de síntesis para la obtención de las perovskitas de composición  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ , donde  $0 \leq x \leq 0.5$ , intentando obtener materiales nanométricos y de alta porosidad para optimizar así sus propiedades como electrodo donde se realiza la oxido-reducción del oxígeno. La presencia de Ba en los materiales propuestos para esta tesis incorpora la problemática de la alta basicidad del Ba con fuerte tendencia a formar carbonatos estables a alta temperatura (temperatura de descomposición  $\geq 1380$  °C). Dichos carbonatos se descomponen para dar lugar a óxidos de Ba igualmente estables y es por ello que se requiere un ajuste delicado de los métodos de síntesis y las temperaturas de los tratamientos térmicos asociados. Obtener un método de síntesis optimizado requiere de numerosos esfuerzos, en la siguiente sección se realiza un detalle con los éxitos y fracasos de cada método explorado.

En este capítulo se realiza también una breve descripción de las técnicas experimentales utilizadas para la caracterización de las muestras y estudio de las propiedades físicas y químicas de los distintos materiales.

### 2.1 Métodos de síntesis

Con el objetivo de obtener polvos con tamaño de partícula del orden de los nanómetros se optó por explorar métodos de síntesis apropiados para tal fin, como lo son aquellos métodos que promueven la producción de núcleos de crecimiento en todo el volumen del material con un rápido y corto desarrollo de los mismos o que utilizan complejantes, en ambos casos impidiendo la precipitación de fases no deseadas, tal como el carbonato de bario. Utilizando diferentes combinaciones de precursores, los métodos explorados fueron: síntesis asistida por microondas, por combustión y métodos basados en complejación de cationes.

### 2.1.1 Síntesis asistida por microondas

El uso de la radiación de microondas es una fuente de calor alternativa prometedora para la síntesis de materiales inorgánicos tales como los óxidos de tipo perovskita. El método ofrece un enorme ahorro de energía y tiempo en comparación con los métodos tradicionales de síntesis de cerámicos (como por ejemplo, la síntesis por reacción de estado sólido) y permite obtener tamaños pequeños de cristalita, optimizando la microestructura.

El calentamiento por microondas es un proceso en el que el material absorbe la energía electromagnética en todo el volumen y la transforma en calor. La radiación de microondas acopla con los niveles rotacionales de la molécula de agua lo que produce por disipación el calentamiento de todo el material simultáneamente. Esta es la principal diferencia con los métodos convencionales en los que el calor se transfiere al material por los mecanismos de conducción, radiación y convección. En el calentamiento convencional hay un gradiente de temperatura desde la superficie de la muestra hasta el interior, mientras que en el calentamiento por microondas el calor se genera en todo el volumen. Las particularidades y los intereses del proceso por microondas son (i) las tasas de calentamiento inducido hasta varios grados por segundo, (ii) el calentamiento uniforme en el volumen y (iii) la eficiencia de utilización de la energía de un 80-90%. Además, es un método muy limpio y no contaminante y da lugar a mejores rendimientos de la reacción [54].

A continuación se describen los diferentes precursores utilizados en la síntesis asistida por microondas en busca de obtener las perovskitas de composición  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ . Para simplificar el proceso de optimización del método de síntesis todas las pruebas se hicieron con la estequiometría adecuada para formar el compuesto  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ .

- *Utilizando óxidos, nitratos y acetatos como precursores:* Como primera prueba se utilizó para la síntesis óxido de lantano  $\text{La}_2\text{O}_3$ , acetato de bario  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  y nitrato de cobalto  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  como reactivos disueltos en proporciones estequiométricas en solución acuosa de ácido acético. La solución se dividió en tres partes iguales. Cada solución fue irradiada por un microondas hogareño (~ 2.45 Ghz) durante 5, 6 y 8 minutos y luego se les realizó un recocido a 600 °C durante 1 hora en

un horno convencional. En todos los casos se obtuvo  $\text{BaCO}_3$  como una fase secundaria lo cual nos llevó a explorar otra variante.

Según la bibliografía consultada [55] es posible agregar a la solución acuosa negro de humo<sup>2</sup> ya que éste actúa como una fuente de calor extra debido a que acopla eficientemente con las microondas. Este agregado a las soluciones, previas al tratamiento por radiación de microondas, permitió obtener mejores resultados pero aún así no los deseados ya que el carbonato de bario seguía presente. Estos resultados impulsaron la búsqueda de otros precursores debido a que el  $\text{BaCO}_3$  descompone a altas temperaturas por lo tanto para lograr su descomposición debería subirse la temperatura de síntesis lo que daría por resultado el crecimiento del tamaño de cristalita y en consecuencia de las partículas.

- *Utilizando nitratos como precursores:* Con el objetivo de evitar obtener carbonatos se realizó una síntesis utilizando como precursores nitrato de lantano  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , nitrato de bario  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ , y nitrato de cobalto  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y agua bidestilada. Los nitratos en proporciones estequiométricas fueron disueltos en el agua, la solución resultante se separó en dos partes iguales y a una de ellas se le agregó una alícuota de ácido nítrico. Ambas soluciones, con y sin ácido nítrico, se trataron durante 5 minutos en el horno de microondas y en ambos casos se obtuvo el mismo resultado, una mezcla de fases cristalinas. Los polvos resultantes se trataron a 900 °C en horno convencional y no se obtuvo la perovskita deseada como fase única. Con el objetivo de mejorar la difusión de los cationes se fabricaron pastillas con el polvo resultante luego del tratamiento a 900 °C y se les realizó un nuevo tratamiento térmico a 950°C durante 10 horas pero no se observó ningún cambio.

### 2.1.2 Síntesis por combustión

En función de los resultados obtenidos se buscó otro método de nucleación rápida como lo es el método de autocombustión. Este método se basa en las reacciones de oxidación de

---

<sup>2</sup> El negro de humo es un material producido por la combustión incompleta de los productos derivados del petróleo. Es una forma de carbono amorfo con una relación superficie-volumen extremadamente alta.

los reactivos con el aire que da por resultado una mezcla de óxidos o un óxido mixto dependiendo de la temperatura alcanzada.

Las reacciones son fuertemente exotérmicas y el calor desprendido de la masa reaccionante permite su autopropagación mediante una onda o frente de combustión. Se pueden considerar dos tipos de procesos:

1. Propagación de onda, donde la reacción se inicia en una parte de la muestra, creándose un frente de combustión que se desplaza a lo largo de la misma. La temperatura de dicho frente, dependiendo de los procesos, puede alcanzar hasta 4.000 °C, desarrollándose en algunos de ellos presiones de hasta 2.500 Pa. La propagación de una onda de combustión depende fuertemente de la conductividad térmica del sistema y de la energía de activación de la reacción química.

2. Explosión térmica en donde la reacción se inicia simultáneamente en todo el volumen de la muestra al alcanzarse la temperatura de ignición.

Para este método se han probados diferentes tratamientos térmicos utilizando dos conjuntos de precursores diferentes que se detallan a continuación:

- *Utilizando acetatos como precursores:* los precursores utilizados en este caso fueron acetatos de lantano  $\text{La}_2\text{O}_3$ , de bario  $\text{Ba}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  y de cobalto  $\text{Co}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  junto con agua bidestilada y ácido acético. La solución formada por dichos precursores fue colocada en una mufla hasta su total evaporación. En este caso no se observó combustión. El polvo resultante fue tratado térmicamente a 250 °C durante 4 horas y posteriormente a 600 °C por 4 horas. Nuevamente la aparición de la fase  $\text{BaCO}_3$  luego de los tratamientos térmicos desalentó el continuar trabajando en esta dirección.
- *Utilizando nitratos como precursores:* Debido a que la combustión es producto de una reacción redox exotérmica que se produce eficientemente entre nitratos y cítricos se procedió a hacer una síntesis utilizando como precursores  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , agua bidestilada y ácido cítrico. La solución formada por dichos precursores fue colocada en una mufla hasta su total evaporación y posterior

combustión. El polvo resultante fue tratado térmicamente a 250 °C durante 4 horas y posteriormente a 950 °C por 4 horas. Se probó también realizar la misma síntesis y el mismo tratamiento térmico agregando polietilenimina (PEI). En ambas pruebas se obtuvo la fase BaCO<sub>3</sub> como fase secundaria concluyendo que en todos los casos por descomposición de los orgánicos utilizados aparece la fase BaCO<sub>3</sub> lo que significa que la temperatura de síntesis exitosa no será tan baja como lo deseable. Por lo tanto, se descartó el método.

### 2.1.3 Síntesis por complejación de cationes

El método de síntesis por complejación de cationes tiene por objeto encontrar las condiciones en que es posible mantener a los cationes correspondientes al óxido mixto deseado en solución y homogéneamente distribuidos en el gel que se obtiene de la misma por deshidratación térmica. Para ello se requieren reactivos que formen complejos de coordinación que impidan precipitaciones indeseadas. Los agentes complejantes pueden ser tanto aniones como moléculas con características básicas y no deben dejar residuos sólidos por descomposición térmica, pueden ser tanto orgánicos como inorgánicos pero es imprescindible que por resultado de la descomposición térmica den lugar a compuestos gaseosos que no contaminen el producto final. Se probaron las siguientes mezclas de agentes complejantes:

- *Utilizando Polietilenglicol (PEG) + Ácido Acético:* En este método los precursores, La(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, Ba(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Co(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>·6H<sub>2</sub>O, fueron disueltos en el agua bidestilada hasta lograr una solución clara bajo un calentamiento suave (60 °C). Luego se adicionó una solución de ácido cítrico con un pH de 4-5 y una cantidad apropiada de polietilenglicol. La solución se evaporó a 80 °C en una mufla hasta que se obtuvo un gel, el cual fue secado en un horno a 150 °C durante 4 horas. Posteriormente se realizó un tratamiento térmico a 600 °C durante 2 horas. Como resultado de dichos tratamientos se obtuvieron las fases La<sub>0.5</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3</sub> y BaCoO<sub>3</sub>. La presencia de carbonatos generó el descarte de este método.

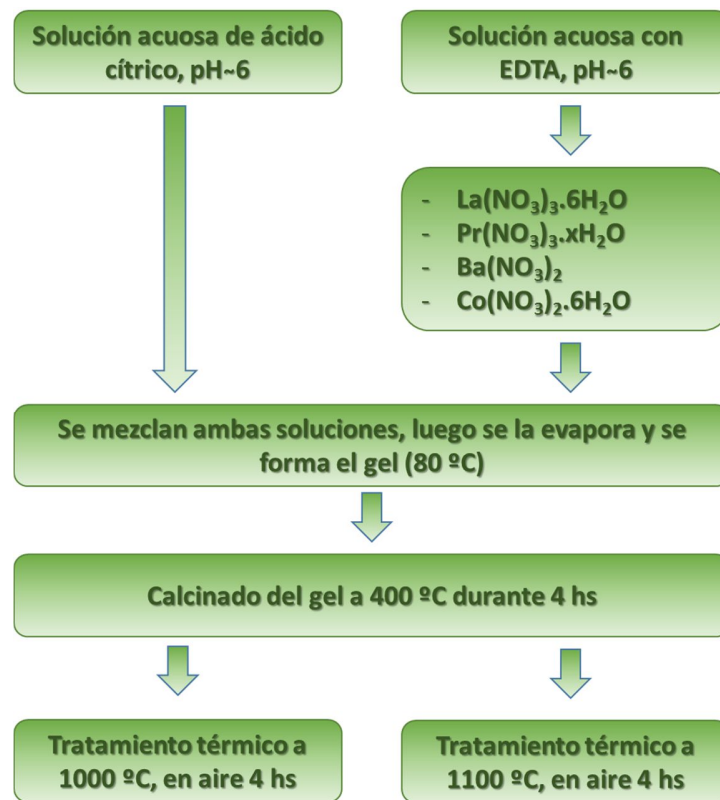
- **Utilizando EDTA y Ácido Cítrico:** La última mezcla de reactivos explorada para la obtención de las perovskitas de composición  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  fue a través de la vía sol-gel utilizando como complejante una combinación de EDTA y Ácido Cítrico. Con este método se pudo obtener exitosamente la serie de muestras deseadas. Los detalles del método se describen a continuación.

### **2.1.3.1 Complejación de cationes utilizando EDTA y Ácido Cítrico**

En este método los precursores,  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Pr}(\text{NO}_3)_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ ,  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ , fueron disueltos en una solución de EDTA- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{pH} \approx 6$ ) bajo calentamiento y agitación. Luego se agregó una cantidad apropiada de solución de Ácido Cítrico- $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\text{pH} \approx 6$ ) con una relación molar 1:1:2 de EDTA: total de iones metálicos: Ácido Cítrico. A la solución resultante de dicha mezcla se la evaporó a  $80^\circ\text{C}$  hasta formar un gel y luego fue calcinada a  $400^\circ\text{C}$  durante 4 horas para eliminar parte de los compuestos orgánicos.

Se observó durante la exploración de este método de síntesis que la incorporación del praseodimio en la composición, permitió obtener fases puras y únicas a menores temperaturas que las muestras más ricas en lantano. También se observó que las muestras cuya composición es más rica en Pr podían prepararse en mayor masa por síntesis. Por ejemplo, la muestra  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  sólo puede prepararse con éxito para masas menores o igual a 0.5 gr. Por ello podríamos pensar que los intermediarios de síntesis que aparecen cuando la síntesis contiene Pr son más reactivos que los respectivos para el La, utilizando la misma temperatura de trabajo.

Se realizaron finalmente dos tratamientos térmicos diferentes, uno a  $1000^\circ\text{C}$  y otro a  $1100^\circ\text{C}$ , ambos durante 4 horas. En la *Figura 2.1* se presenta un diagrama de flujo del método de síntesis utilizado para producir las muestras analizadas en esta tesis.



*Figura 2.1: Diagrama de flujo del método de síntesis utilizado.*

Cada muestra de la serie  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LPBC) fue denominada según su correspondiente contenido de lantano, por ejemplo, La30 representa la muestra de composición  $\text{La}_{0.3}\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ .

## 2.2 Técnicas de caracterización con rayos X

Las técnicas de caracterización de rayos X son técnicas experimentales basadas en la interacción de los rayos X con la nube electrónica de los elementos que componen la muestra. Dichas técnicas son muchas y muy diversas pero en esta tesis se utilizaron la Difracción de Rayos X y Absorción de Rayos X cercana al borde de absorción que han permitido obtener información sobre la microestructura y estado de oxidación de los materiales, respectivamente.

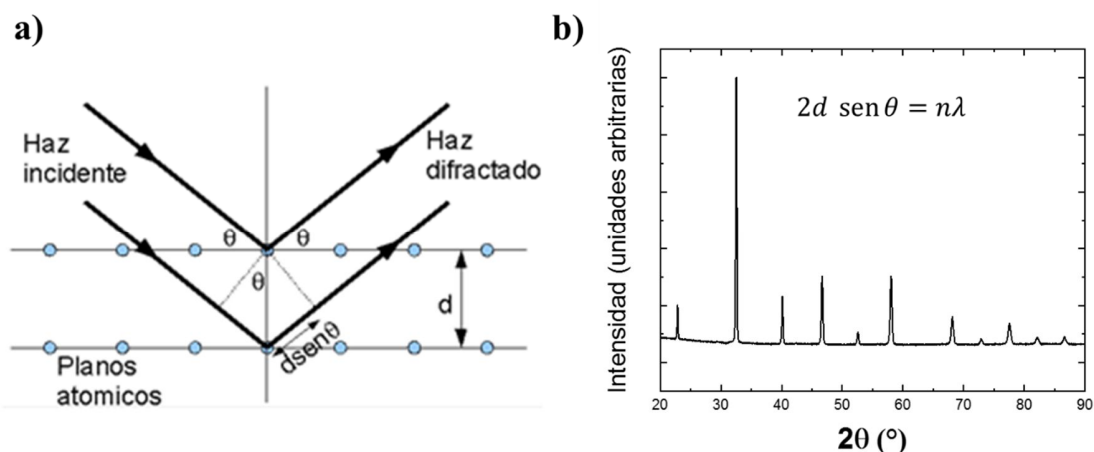
### 2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX)

La difracción de rayos X es uno de los fenómenos físicos que se producen al interactuar un haz de rayos X, de una determinada longitud de onda, con un material. La difracción de rayos X se basa en la dispersión coherente del haz de rayos X por parte de la materia (se mantiene la longitud de onda de la radiación) y en la interferencia constructiva de las ondas que están en fase y que se dispersan en determinadas direcciones del espacio. Esta técnica permite abordar la identificación de fases cristalinas (puesto que todos los sólidos cristalinos poseen su difractograma característico, ver *Figura 2.2*) tanto en su aspecto cualitativo como cuantitativo. Los estudios de polimorfismo, transiciones de fase, y soluciones sólidas, medida del tamaño de partícula, determinación de diagramas de fase, etc., se realizan habitualmente por difracción de rayos X. A continuación se detalla la física de la técnica.

Cuando un haz (de electrones, neutrones, rayos X) incide sobre un cristal que posee una familia de planos atómicos paralelos separados una distancia  $d$ , cada plano refleja una porción de la radiación [56]. El haz incidente forma un ángulo  $\theta$  sobre la familia de planos, entonces únicamente se obtienen haces difractados cuando las reflexiones en los sucesivos planos atómicos paralelos interfieren positivamente. Esto sucede cuando la diferencia de trayectoria entre los rayos reflejados por dos planos adyacentes sea un múltiplo entero de su longitud de onda,  $\lambda$ , es decir:

$$2d \sin \theta = n\lambda \quad (2.1)$$

Esta ecuación es conocida como la *ley de Bragg* y permite obtener información de las distancias interplanares a partir de la posición de los picos de difracción (ver *Figura 2.2*).



**Figura 2.2:** a) Esquema del fenómeno de difracción en cristales. El haz incide en la muestra cristalina formando un ángulo  $\theta$  sobre la familia de planos, el haz difractado es recolectado por un detector. En la figura b) se presenta un difractograma de rayos X de manera de ejemplo. La intensidad del patrón presenta picos en aquellos ángulos donde efectivamente se produce la difracción, la ecuación de Bragg relaciona el ángulo  $\theta$  con la distancia interplanar  $d$ .

Además de la posición de dichos picos de difracción, otra información relevante es la intensidad de los mismos. En el caso de la difracción de polvos, la intensidad del perfil de difracción tanto de neutrones como rayos X, depende principalmente de seis factores [56]: factor de polarización, factor de estructura, factor de multiplicidad, factor de Lorentz, factor de absorción y factor de temperatura. Para un detalle de cada uno de estos factores ver Apéndice A. Todos los factores anteriores dan lugar a la siguiente ecuación para las intensidades relativas de las líneas de un patrón de difracción:

$$I = |F|^2 p \{ (1 + \cos^2 2\theta) / (\sin^2 \theta \cos \theta) \} e^{-2M} \quad (2.2)$$

Por último tenemos la información relacionada con el ancho de los picos de difracción que estarán determinados por las características instrumentales (divergencia del haz, características del monocromador, tipo de detector, etc) y de la muestra en estudio. Hay dos efectos físicos relacionados con la muestra que afectan al ancho de la línea de un pico de difracción. Scherrer señaló por primera vez que a medida que el tamaño de los cristales

disminuyera por debajo de aproximadamente 1  $\mu\text{m}$ , la amplitud integral  $\beta$  del perfil aumentaría de acuerdo con

$$\beta = \frac{\lambda}{\tau \cos \theta} \quad (2.3)$$

donde  $\tau$  es el tamaño de cristalita.

Las microtensiones también ensanchan los picos de difracción de acuerdo a

$$\beta = k \varepsilon \tan \theta \quad (2.4)$$

donde  $\varepsilon$  representan las microtensiones y  $k$  es una constante cuyo valor depende de la definición de microtensiones usado.

Teniendo en cuenta todos los factores anteriormente mencionados es posible modelar el perfil de línea de un patrón de difracción a partir de la construcción de un modelo teórico utilizando el método de Rietveld (que se describe en la siguiente sección).

En esta tesis, la técnica de difracción de rayos X fue imprescindible ya que se utilizó para realizar una identificación rápida de las fases luego de cada tratamiento térmico, utilizando un difractómetro convencional de laboratorio, lo cual permitía saber si el método de síntesis utilizado había sido el adecuado para evitar fases secundarias y/o impurezas. También se realizaron difractogramas con mayor estadística, en algunas muestras se utilizó un difractómetro con radiación sincrotrón, que permitieron realizar los refinamientos de la estructura cristalina por el método de Rietveld.

En la secciones a continuación se describe el método de Rietveld y se detallan las diferencias y características de la difracción de rayos X utilizando un difractómetro convencional y con luz sincrotrón que se utilizaron en esta tesis.

### 2.2.1.1 El método de Rietveld

El método de Rietveld es una técnica de refinamiento de estructuras cristalinas que tiene la capacidad de determinar con mayor precisión parámetros estructurales de la muestra, a partir de la construcción de un modelo teórico que se ajusta al patrón de difracción experimental, mediante el método de mínimos cuadrados. Para ello, los datos deben estar digitalizados en un archivo que contenga, por ejemplo, los valores de las intensidades  $y_i$ , para cada uno de los incrementos (pasos) iguales,  $i$ , en el patrón. El mejor ajuste buscado es el ajuste por mínimos cuadrados para todos los  $y_i$ , simultáneamente. La cantidad a minimizar es el valor residual  $S_y$ :

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (2.5)$$

donde  $w_i = \frac{1}{y_i}$ ,  $y_i$  = intensidad medida en el paso  $i$ ,  $y_{ci}$  = intensidad calculada en el paso  $i$ , y la sumatoria se realiza sobre todos los datos recolectados.

La descripción exacta de la forma de los picos de difracción es un proceso crítico en el refinamiento Rietveld. Algunas de las funciones que se utilizan para modelar el pico de difracción son las siguientes:

a) Gaussiana (G)

$$G = \frac{\sqrt{4 \ln(2)}}{H_k \sqrt{\pi}} e^{-\frac{4 \ln(2)(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}} \quad (2.6)$$

Donde:  $H_k$  es el ancho a la altura media del pico de difracción para la  $k$ -ésima reflexión.  $(2\theta_i - 2\theta_k)^2$  es el ángulo de Bragg para la  $k$ -ésima reflexión

b) Lorentziana (L)

$$L = \frac{\sqrt{4}}{\pi H_k} \frac{1}{\left[1 + 4 \frac{(2\theta_i - 2\theta_k)^2}{H_k^2}\right]} \quad (2.7)$$

c) Pseudo-Voigt (pV)

$$pV = \eta L + (1 - \eta)G \quad (2.8)$$

El modelo pseudo-Voigt está formado por una combinación lineal de una función Gaussiana y una Lorentziana. Si el parámetro  $\eta = 0$  entonces la forma del pico de difracción se puede describir con una función Gaussiana, si  $\eta = 1$  es una Lorentziana. Si el valor de  $\eta$  se encuentra entre 0 y 1 se tiene una combinación de ambas.

En el modelo teórico se incluyen aspectos estructurales tales como: simetría cristalina, grupo espacial, posición y ocupación de los átomos en la celda unitaria, parámetros de red, etc. Asimismo, el modelo tiene en cuenta factores microestructurales que contemplan la concentración de las fases presentes, tamaño de cristalita y microdeformaciones. Por último, también se incluye el factor instrumental, el cual contempla el efecto de la óptica del equipo de difracción de rayos X o neutrones sobre la medición.

Para obtener una información estructural más detallada de las fases obtenidas (parámetros de red, vibraciones atómicas, tensiones, distancias de enlaces, etc.) se realizó un ajuste de las estructuras utilizando el método de Rietveld con el programa Fullprof [57]. Este programa da información sobre los factores de confiabilidad del ajuste ( $\chi^2$ <sup>3</sup>, Rp, Rwp, Rexp) luego de cada refinamiento, los cuales dan una idea de qué tan bueno ha sido el refinamiento. Es deseable que estos parámetros tengan el menor valor posible, lo que nos garantizaría la bondad del ajuste.

---

<sup>3</sup>  $\chi^2 = Rwp/Rexp$

### **2.2.1.2 Difracción de rayos X convencional:**

La difracción de rayos X convencional refiere al uso de un difractómetro de laboratorio donde los rayos X se generan en un tubo de rayos X. Un generador convencional consiste de un cátodo con un filamento de W que emite  $e^-$  que son acelerados bajo vacío por un alto voltaje aplicado a lo largo del tubo (del orden de 30-40 kV). El haz de electrones incide sobre un blanco metálico (ánodo) habitualmente de Cu o Mo y menos frecuentemente Cr, Fe o Ag, generando excitaciones electrónicas que al decaer emiten un espectro de rayos X característico de cada elemento. Este espectro es convenientemente filtrado de manera de utilizar un haz monocromático para generar el patrón de difracción. Por ejemplo, en el caso de una fuente de Cu, utilizamos  $Cu-K\alpha_1=1.540 \text{ \AA}$ .

La pureza y estructura cristalina de las muestras de esta tesis fueron analizadas utilizando un difractómetro convencional de laboratorio (Difractómetro PANALYTICAL, modelo EMPYREAN con detector PIXCEL3D, del Laboratorio de Difracción de Rayos X, Departamento de Física de la Materia Condensada, Gerencia Investigación y Aplicaciones, GAIyANN-CAC-CNEA). Para ello se obtuvieron diagramas de intensidad de difracción en función del ángulo  $2\theta$ . Se colectaron con un paso de  $0.026^\circ$  en  $2\theta$  en un intervalo angular que fue variando de acuerdo a la muestra. La longitud de onda utilizada fue de  $\lambda_1 = 1.540 \text{ \AA}$  y  $\lambda_2 = 1.544 \text{ \AA}$  ( $I_1/I_2 = 0.5$ ).

### **2.2.1.3 Difracción de rayos X con radiación sincrotrón:**

La radiación sincrotrón (rayos X) se obtiene cuando un haz de partículas cargadas, generalmente electrones, aceleradas hasta alcanzar una velocidad cercana a la de la luz, es desviado de su trayectoria por medio de un campo magnético.

La utilización de la luz de sincrotrón frente a la forma convencional de generar rayos X presenta ciertas ventajas, ellas son: la disponibilidad de todo el espectro de rayos X, su alta brillantez, el control de la polaridad y la capacidad de generar luz pulsada (aunque se puede

también generar un flujo continuo de luz). Para un mayor detalle sobre estos factores ver el Apéndice A).

En algunos casos fue necesario emplear la caracterización estructural y microestructural utilizando los rayos X de alta intensidad y resolución, para ello se realizaron mediciones de difracción de rayos X con radiación sincrotrón llevadas a cabo en la línea D10B-XPB [58] del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) situado en Campinas - Brasil, en colaboración con el Dr. Rodolfo Fuentes. Número de propuesta: D10B-XPB – 20150226.

Algunas de la muestra presentadas en esta tesis presentan una asimetría en la forma de sus picos lo cual nos induce a pensar en la presencia de más de una fase. Dichas fases no podían resolverse utilizando el método de Rietveld con los difractogramas obtenidos en un difractómetro convencional. Con el uso de rayos x con radiación sincrotrón, el problema pudo ser resuelto. Dichos resultados se discuten en el *Capítulo 4*.

Los datos se adquirieron en la región angular de  $2\theta = 10 - 90^\circ$  con un paso de  $0.02^\circ$ . Las mediciones fueron realizadas utilizando una energía de 8 keV ( $\lambda = 1.551 \text{ \AA}$ ), un cristal de Si(111) y un analizador de Ge(111).

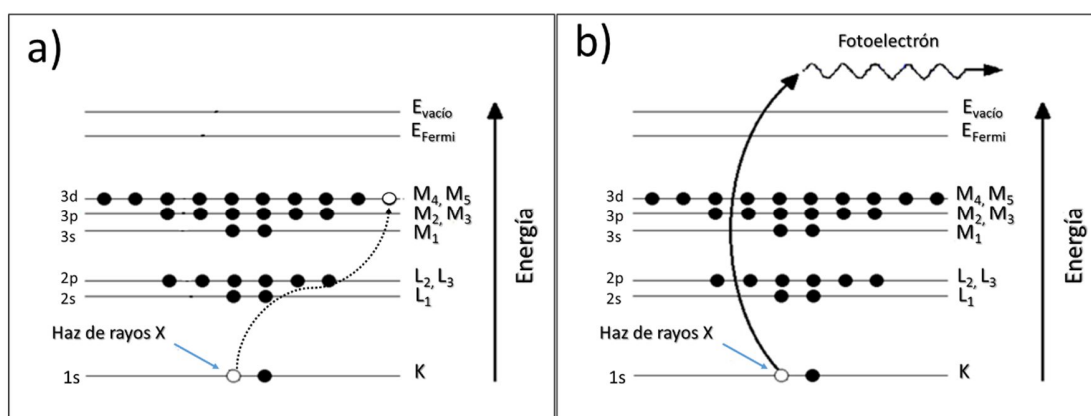
## 2.2.2 Espectroscopía de absorción de rayos X

Para una mejor comprensión de los mecanismos de transporte de los electrodos estudiados fue necesario obtener información electrónica y por ende conocer el estado de oxidación de los átomos que conforman estos materiales y cómo interactúan las nubes electrónicas de dichos átomos entre sí. Las técnicas de absorción de rayos X son útiles para este propósito debido a la fuerte interacción de los rayos X con la nube electrónica de los átomos.

La espectroscopía de absorción de rayos X (XAS) se divide en dos partes, de acuerdo con la región de energía incidente que se tiene en cuenta para el análisis del espectro: Absorción de Rayos X cercana al borde de absorción (X-ray Absorption Near Edge Structure, XANES) y la espectroscopía de estructura fina extendida del espectro de absorción (Extended X-ray Absorption Fine Structure, EXAFS). La información sobre los estados de oxidación, la

geometría local y la densidad de estados desocupados se encuentra en la región de XANES, mientras que en la de EXAFS se pueden deducir datos acerca de números de coordinación, distancias interatómicas, etc.

La absorción de rayos X ocurre cuando un átomo adquiere toda la energía de un fotón, que se usa para excitar electrones hacia orbitales de mayor energía que están desocupados, o hacia el continuo donde el electrón ya no está asociado con el átomo (ver *Figura 2.3*) [59].



**Figura 2.3:** Esquema de un electrón que absorbe energía de un rayo X y se excita a) hacia un orbital desocupado de mayor energía o b) hacia el continuo.

El estado de energía de un electrón se define mediante números cuánticos: el principal ( $n = 1, 2, 3, \dots$ ), el azimutal ( $\ell = 0, 1, 2, \dots, n - 1$ ) y el momento angular total ( $j = \ell + s$ ), que depende del spin ( $s = +1/2$  o  $-1/2$ ). Los electrones pueblan estos estados al llenar primero los de menor energía, comenzando con el número cuántico principal  $n = 1$ . El número cuántico principal define la capa electrónica designada por las letras K ( $n = 1$ ), L ( $n = 2$ ), M ( $n = 3$ ), y así sucesivamente, como se muestra en la *Figura 2.3*. Los números cuánticos azimutales  $\ell = 0, 1, 2, 3$ , hasta  $n - 1$  corresponden a las letras s, p, d, f y se usan para definir la subcapa del electrón. Una subcapa electrónica se designa con  $n$  (número)  $\ell$  (letra)  $j$ . Por ejemplo, la capa K ( $n = 1$ ) tiene una subcapa única denotada como 1s ( $n = 1, \ell = 0$ ). La capa L ( $n = 2$ ) puede contener 2s ( $n = 2, \ell = 0$ ), 2p<sub>1/2</sub> ( $n = 2, \ell = 1, s = -1/2, j = 1/2$ ) y 2p<sub>3/2</sub> ( $n = 2, \ell = 1, s = 1/2, j = 3/2$ ) subcapas que se denominan L<sub>1</sub>, L<sub>2</sub> y L<sub>3</sub>, respectivamente. La capa M ( $n = 3$ ) puede

contener las subcapas 3s, 3p<sub>1/2</sub>, 3p<sub>3/2</sub> y 3d<sub>3/2</sub> y 3d<sub>5/2</sub> denominadas M<sub>1</sub>, M<sub>2</sub>, M<sub>3</sub>, M<sub>4</sub> y M<sub>5</sub>, respectivamente.

Las transiciones electrónicas debidas a la absorción de rayos X están restringidas por la regla de selección de dipolos, de manera que se conserva el momento angular. Esta regla establece que las transiciones pueden ocurrir sólo entre estados de energía que difieren en el número cuántico acimutal ( $\ell$ ) en  $\pm 1$ . Por ejemplo, se permiten las transiciones de un orbital p ( $\ell = 1$ ) a un orbital s ( $\ell = 0$ ) y viceversa, pero una transición de un orbital 2s ( $n = 2, \ell = 0$ ) a un orbital 1s ( $n = 1, \ell = 0$ ) no está permitido.

### 2.2.2.1 Coeficiente de absorción de rayos X

La intensidad del haz transmitido ( $I_t$ ) a través de una muestra viene dado por la intensidad del haz incidente ( $I_0$ ) disminuida exponencialmente por el grosor de la muestra ( $x$ ) y su coeficiente de absorción ( $\mu$ )

$$I_t = I_0 e^{-\mu(E)x} \quad (2.9)$$

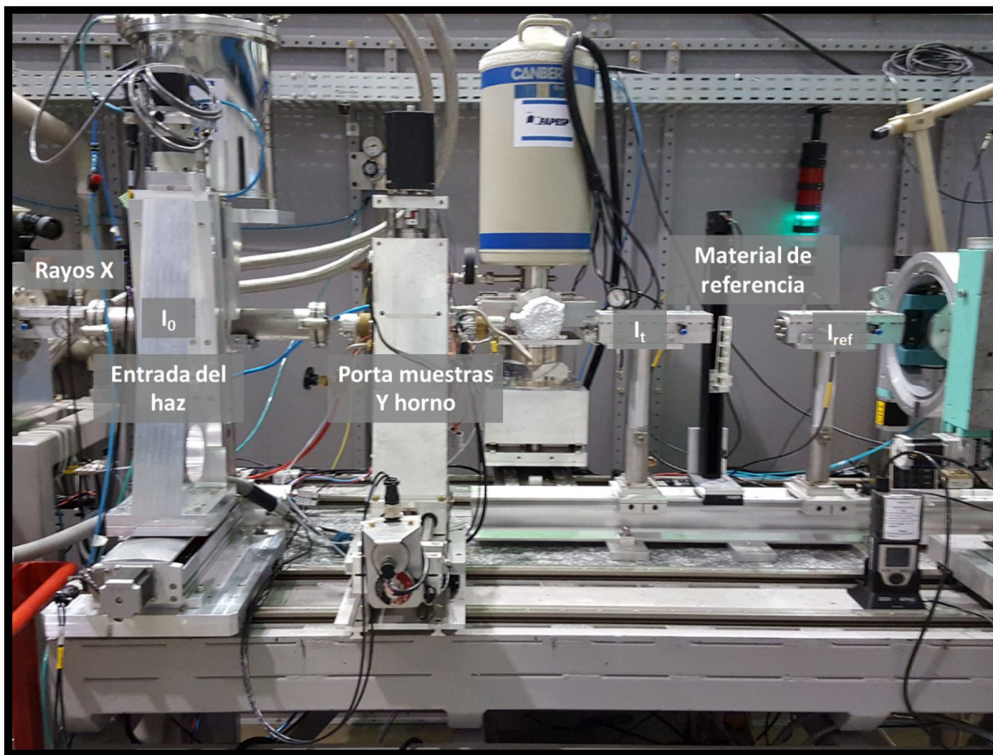
La absorción de rayos X por un material se designa por la disminución porcentual en la intensidad del haz incidente ( $I_0$ ) o por la longitud de absorción dependiente de la energía del material que es el factor exponencial,  $\mu x$ . De la *ecuación (2.9)* podemos observar que si se duplican el flujo de fotones que inciden en la muestra, se duplicará la intensidad transmitida. Este efecto es lineal. Por otro lado, una muestra más gruesa transmitirá menos rayos X que una muestra delgada. Este efecto es exponencial, de modo que, al aumentar el espesor de la muestra en una longitud de absorción, se reduce la intensidad de rayos X transmitida en  $\sim 63\%$  ( $100\% \times 1 - e^{-1}$ ). El coeficiente de absorción es una propiedad de todos los elementos dentro de la muestra. Elementos tales como Pb tienen mayores coeficientes de absorción de rayos X que los elementos más ligeros, tales como el O.

El coeficiente de absorción de rayos X ( $\mu$ ) es la probabilidad de que un fotón sea absorbido por una muestra. La espectroscopía de absorción de rayos X implica la medición de  $\mu$  como una función de la energía de los fotones. Una configuración experimental típica para XANES se muestra en la *Figura 2.4*. Los rayos X pasan por una cámara de ionización para medir el

número de rayos X ( $I_0$ ) incidentes, luego a través de la muestra y luego a través de otra cámara de ionización para medir el número de rayos X transmitidos ( $I_t$ ). El coeficiente de absorción de rayos X se determina reordenando ecuación (2.9):

$$\mu x = \text{Ln} \left( \frac{I_0}{I_t} \right) \quad (2.10)$$

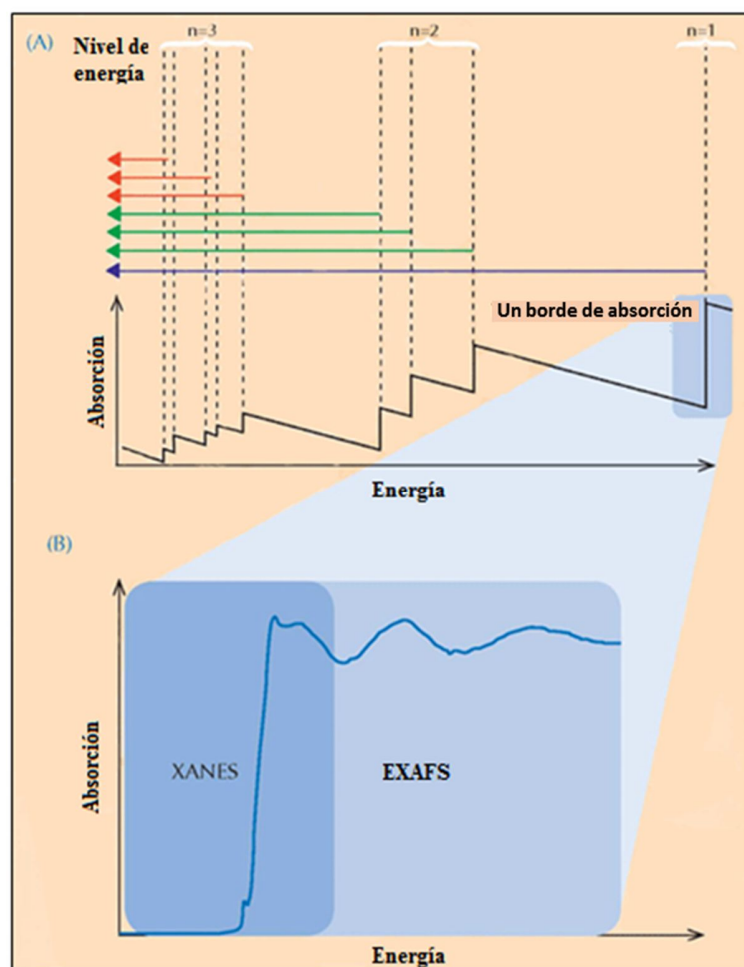
El coeficiente de absorción ( $\mu$ ) es una función de la energía incidente de rayos X. La probabilidad de absorción aumenta bruscamente cuando la energía de rayos X incidente es igual a la energía requerida para excitar un electrón a un orbital desocupado. Estos saltos en el coeficiente de absorción se denominan *bordes de absorción*.



*Figura 2.4: Imagen de la configuración experimental de la línea de luz D08B-XAFS2 del LNLS*

### 2.2.2.2 Borde de absorción

La fuerte dependencia de  $\mu$  con  $Z$  y la energía es la clave por la cual la absorción de rayos X es una técnica tan utilizada. En la *Figura 2.5.a* se presentan los cambios en el espectro de absorción dependiendo de qué electrón interactúa con los rayos X incidentes. Dichos espectros se recogen desde aproximadamente 200 eV por debajo de un borde de absorción de interés hasta aproximadamente 1000 eV por encima del borde. En la *Figura 2.5.b* se detallan las regiones de XANES y EXAFS.



*Figura 2.5: a) Cambios en el espectro de absorción según los electrones que interactúan con los rayos X incidente y b) las regiones de XANES y EXAFS del mismo.*

### 2.2.2.2.1 Espectro XANES

La absorción de Rayos X cercana al borde de absorción (XANES) es la parte del espectro cercana a un borde de absorción, que varía de aproximadamente -50 a +200 eV en relación con la energía del borde de absorción (*Figura 2.5*). La forma de dicho borde está relacionada con la densidad de estados disponibles para la excitación del fotoelectrón. Por lo tanto, el entorno y el estado de oxidación del átomo afectan a la parte XANES del espectro de absorción. Para la mayoría de los elementos, el borde de absorción se ve principalmente como un escalón, como se muestra en la *Figura 2.5*. Este borde de absorción tiene las propiedades de que es lineal y liso por debajo del borde de absorción, aumenta bruscamente en el borde (como un escalón) y luego oscila por encima del borde. La característica principal del "escalón" del borde de absorción se debe a la excitación del fotoelectrón en el continuo (*Figura 2.3*). El borde de absorción para algunos elementos incluye "decoraciones" en la región del escalón. Estas decoraciones pueden ser pico(s) aislado(s), hombro(s) o un pico intenso en la parte superior del escalón, llamado "línea blanca". Diferentes características son causadas por diferencias en la densidad de los orbitales de electrones desocupados que pueden ser ocupados por el fotoelectrón excitado. La energía del borde de absorción se define como una energía específica en la parte escalonada del espectro del borde de absorción. La energía del borde para un elemento en un estado de oxidación más alta generalmente se desplaza hasta varios electronvoltios a una energía de rayos X más alta. En un átomo neutro, la carga positiva del núcleo es compensada por la carga negativa de los electrones. En un átomo de mayor estado de oxidación con menos electrones que protones, los estados de energía de los electrones restantes se reducen ligeramente, lo que hace que aumente la energía del borde de absorción. Es decir, se requieren fotones con mayor energía para excitar un electrón de los niveles más internos.

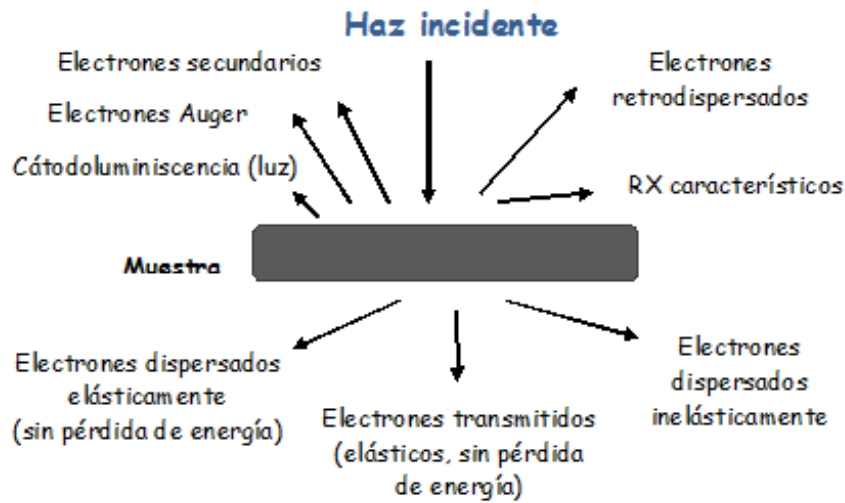
Con el fin de determinar cualitativamente el estado de oxidación del Co y el Pr en las muestras, se recolectaron espectros XANES en la línea de luz D08B-XAFS2 [60] en el LNLS en modo de transmisión usando un monocromador de Si(111) para los bordes K-Co y L<sub>2</sub>-Pr. El flujo nominal de fotones de la línea de luz es  $2.78 \times 10^9$  fotones/(s.mm<sup>2</sup>) a 7 keV y 100 mA. Para el caso de borde K del cobalto se utilizó una lámina de cobalto metálico para calibrar la energía. Todos los espectros se recogieron en el intervalo de energías de 7630 a 8700 eV con

un paso de 1 eV y una resolución de 0.3 eV. En particular, para el rango de energía correspondiente al borde de absorción se utilizó un paso de 0.3 eV. Se recolectaron espectros en aire a temperatura ambiente y para algunas muestras en particular se recolectaron también espectros a 600, 700 y 800 °C en las presiones parciales de oxígeno de 0.05, 0.2 y 0.35 atm. En el caso del borde L<sub>2</sub> del praseodimio se utilizó una lámina de manganeso metálico para calibrar la energía. Todos los espectros se recogieron en el intervalo de energías de 6430 a 6800 eV con un paso de 1 eV y una resolución de 0.3 eV. En particular, para el rango de energía correspondiente al borde de absorción se utilizó un paso de 0.3 eV. Al igual que en el caso anterior, se recolectaron espectros en aire a temperatura ambiente y para las muestras La<sub>30</sub> y La<sub>00</sub> se recolectaron también espectros a 600, 700 y 800 °C en las presiones parciales de oxígeno de 0.05, 0.2 y 0.35 atm. Se realizaron varias adquisiciones (alrededor de 3 espectros) en la misma muestra para mejorar la relación señal/ruido. Estas medidas se realizaron en colaboración con el Dr Leandro Acuña (DEINSO, CITEDEF-UNIDEF), número de propuesta: XAFS2-2016008.

### **2.3 Microscopía electrónica.**

El objetivo del conjunto de técnicas de microscopía electrónica es el estudio estructural y morfológico como así también la caracterización de defectos mediante la interacción de los electrones con la materia. En muchos sentidos, los microscopios electrónicos ofrecen una solución ideal a los problemas que presentan los microscopios ópticos ( $\lambda \sim 0.5 \mu\text{m}$ ) que no pueden obtener resolución atómica o cercana a ella ya que la longitud de onda de la radiación incidente es demasiado grande. Este tipo de microscopios cuenta con una fuente de electrones de elevada energía, por lo que la longitud de onda de los electrones en algunos casos suele ser bastante menor a 1 Å permitiendo obtener una resolución atómica.

Un haz de electrones que incide sobre una muestra puede generar diferentes interacciones como se esquematiza en la *Figura 2.6*. Del estudio de cada una de estas interacciones se obtiene información diferente como se detalla en las siguientes subsecciones.



**Figura 2.6:** Esquemas de las distintas interacciones que se pueden producir al incidir con un haz de electrones sobre una muestra [61].

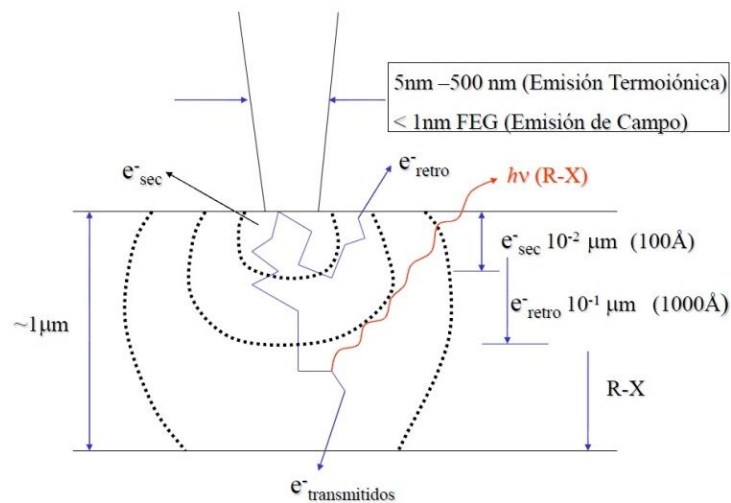
### 2.3.1 Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

El microscopio electrónico de barrido (*Scanning Electron Microscopy – SEM*) permite la observación y caracterización microestructural de materiales heterogéneos orgánicos e inorgánicos alcanzando una resolución de unos pocos nm [62]. En el SEM, la zona a examinar se irradia con un haz de electrones enfocado, que puede ser desviado por campos magnéticos de manera de barrer la superficie de la muestra para formar imágenes o puede ser estático para obtener un análisis en una posición. Los tipos de señales producidas a partir de la interacción del haz de electrones con la muestra incluyen los electrones secundarios, electrones retrodispersados, rayos X característicos, y otros fotones de varias energías. Estas señales se obtienen a partir de volúmenes de emisión específicos dentro de la muestra y pueden utilizarse para examinar muchas características de la misma (topografía de la superficie, la morfología, la composición, etc.).

Las imágenes de mayor interés son las generadas con señales provenientes de electrones secundarios, sensibles a la topografía de la superficie, y retrodispersados, sensibles a la topografía y al número atómico de los elementos constituyentes. La emisión de electrones secundarios, confinados a un volumen muy pequeño cerca de la zona de impacto del haz para

ciertas elecciones de energía del haz, permite obtener imágenes con una resolución próxima al tamaño del haz de electrones enfocado. El aspecto tridimensional de las imágenes se debe a la gran profundidad de campo del SEM, así como al efecto de relieve de sombras del contraste de los electrones secundarios y retrodispersados.

En el SEM, los rayos X característicos también son emitidos como resultado del bombardeo de electrones. El análisis de la radiación de rayos X característicos emitida por las muestras puede permitir la identificación cualitativa y la cuantificación elemental desde una dada región del espécimen. Dicha técnica se conoce como Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy (EDS). En la *Figura 2.7* se presenta un esquema con todas las interacciones anteriormente mencionadas para una mejor interpretación. En dicha figura se presentan los tamaños de haz de electrones al utilizar un cañón de emisión termoiónica o de campo. La emisión termoiónica, conocida anteriormente como *efecto Edison* es el flujo de iones que proviene de una superficie de metal (u óxido de metal) causado por una energía térmica de tipo vibracional que provoca una fuerza electrostática que empuja a los electrones hacia la superficie. Los materiales comúnmente utilizados para este tipo de cañón son el tungsteno y el hexaboruro de lantano (LaB<sub>6</sub>) y el tamaño del haz puede variar entre los 5 y 500 nm. Por otro lado la emisión por efecto de campo es la emisión de electrones inducida por campos electromagnéticos externos. Se puede producir a partir de una superficie sólida o líquida, o directamente a nivel de un átomo en un medio gaseoso. En este tipo de cañones, conocidos como FEG (Field Emission Gun) se utiliza como metal una punta de tungsteno y el tamaño del haz es menor a 1 nm.



**Figura 2.7:** Esquema del volumen de Interacción entre un haz de electrones y una muestra sólida de acuerdo a las señales de salida.

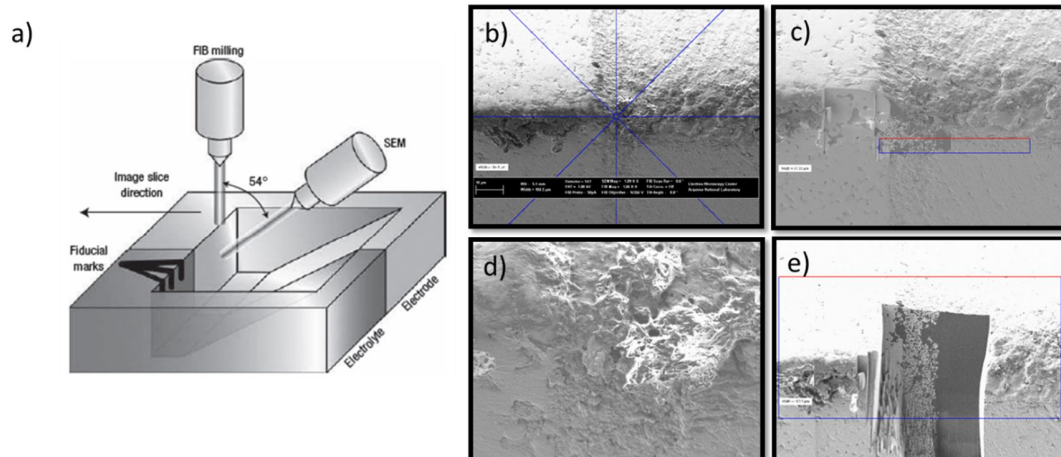
La morfología de los electrodos de las SOFC-SOEC, tanto a escala nanométrica como micrométrica, es un parámetro clave que determina en gran medida su actividad catalítica para la reacción de óxido/reducción de oxígeno. Es por esto que en esta tesis se estudió la morfología de los electrodos obtenidos por SEM. Para éstas medidas se utilizó un microscopio *FEI Nova Nano SEM 230 de emisión de campo* y las imágenes fueron adquiridas en colaboración con la técnica Paula Troyon y el Mg. Julián Ascolani, ambos pertenecientes al Grupo de Caracterización de Materiales del Centro Atómico de Bariloche, y con Silvio Juan Ludueña perteneciente al Instituto de Física de Buenos Aires.

Para realizar las observaciones las muestras en polvo fueron depositadas sobre un portamuestras de aluminio y cubiertas con una capa de oro de algunas fracciones de nm mediante electrodeposición por plasma con el objetivo de evitar acumulación de carga. En el caso de las celdas simétricas LPBC/ GDC/LPBC, que serán descritas en la *sección 2.4.3*, fueron quebradas manualmente con el fin de obtener un corte plano y observar la sección transversal de las mismas. La superficie de las celdas fue observada antes y después de evaluación electroquímica.

### 2.3.2 Tomografía FIB - SEM

Las pérdidas de polarización dentro de los electrodos de oxígeno de celdas SOFC y SOEC están fuertemente relacionadas con las características de la microestructura. Parámetros tales como el área por unidad de volumen son fundamentales para poder normalizar la respuesta electroquímica. Sin embargo un electrodo poroso tiene algunas decenas de micrones de espesor y la necesidad de interconexión entre los granos da lugar a bajas áreas específicas, dificultando la caracterización de esta área y la porosidad con métodos convencionales (ej isoterma Brunauer, Emmett y Teller-BET). Es por esto que la aplicación de un microscopio electrónico de doble haz, es decir, haz de barrido y haz de iones enfocado (**Focused Ion Beam - Scanning Electron Microscope / FIB-SEM**) para la reconstrucción tridimensional (3D) de un electrodo es esencial para caracterizar en detalle la microestructura de los electrodos porosos [63].

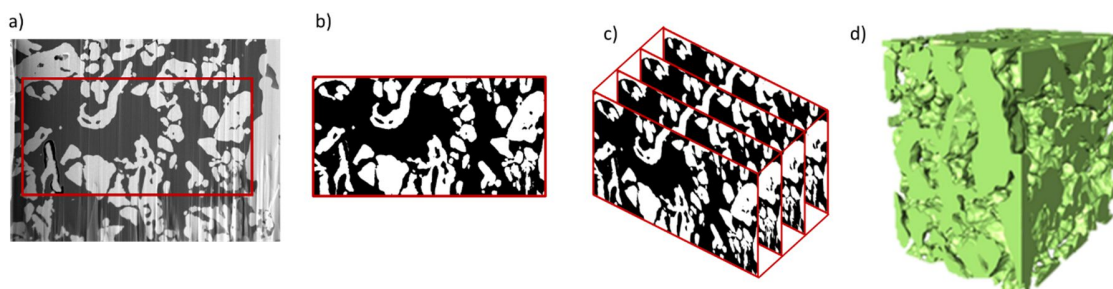
La tomografía FIB-SEM combina la eliminación de material mediante haz de iones enfocados con la captura de imágenes con los detectores de un SEM. En la *Figura 2.8.a* se muestra esquemáticamente dichos haces que forman un ángulo coincidente de  $54^\circ$ . Esta técnica consiste en varios pasos, el primero de ellos es colocar en el microscopio el electrodo poroso previamente infiltrado en vacío con resina epoxy (de manera de evitar la redeposición del material durante el corte). Luego se selecciona la zona a analizar (*Figura 2.8.b*), se define el área de trabajo donde se adquirirán imágenes con el SEM (*Figura 2.8.c y d*) y se procede a la eliminación del material con el FIB (*Figura 2.8.e*).



**Figura 2.8:** a) Esquema de un microscopio FIB-SEM. b-e) Selección de la zona a analizar y posterior eliminación del material

Una vez eliminado el material se procede a elegir el área de la primera imagen con la cual se hará la reconstrucción microestructural (*Figura 2.9.a y b*). Luego, se elimina un poco más de material y se toma otra imagen SEM. Este procedimiento se repite secuencialmente y se toman varias imágenes (~300-500). Es posible ejecutar un proceso secuencial automatizado, pero antes de comenzar, es importante encontrar la configuración correcta. Las imágenes SEM 2D consecutivas se apilan y se alinean para obtener una reconstrucción en 3D (*Figura 2.9.c*). En este paso se realizan las correcciones adecuadas de contraste, iluminación y alineación, de manera de reducir al máximo los errores en la reconstrucción del material al estudiar. Por último se procede a la simulación y reconstrucción 3D (*Figura 2.9.d*) de la cual se pueden calcular ciertos parámetros micro-estructurales cuantificables [64]:

- Porcentaje volumétrico de fase (Porosidad  $\epsilon$ )
- Superficie específica ( $a = \text{área/volumen}$ )
- Tortuosidad ( $\tau$ )



**Figura 2.9:** *a y b) Selección del área y c) apilado consecutivo de imágenes SEM 2D para la reconstrucción 3D. d) Simulación 3D del volumen en estudio, el color verde representa el electrodo mientras que las zonas transparentes representan los poros rellenos de epoxy.*

Esta técnica fue utilizada en colaboración con H. Wang y S.A. Barnett de la Universidad de Northwestern, (Department of Materials Science and Engineering, Evanston 60208, USA) para realizar un estudio morfológico (porosidad, tortuosidad, etc.) de los electrodos LPBC utilizados en la fabricación de las celdas simétricas LPBC/GDC/LPBC (ver *sección 2.4.3*).

### 2.3.3 Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM)

La técnica de Microscopía Electrónica de Transmisión (Transmission Electron Microscopy - TEM) consiste en irradiar un material con un haz de electrones de alta energía (100 - 400 keV) [65]. La muestra debe ser suficientemente fina como para ser atravesada por el haz ( $\sim 40$  nm para 200 keV). La longitud de onda de un haz de tan alta energía es menor a las distancias interplanares de un cristal permitiendo así obtener una resolución atómica. El ajuste de las lentes del microscopio y la selección mediante aperturas de los haces directo y/o difractados permite formar patrones de difracción, imágenes de campo claro (donde se iluminan sólo las zonas que no están en condición de difracción), imágenes de campo oscuro (donde se iluminan sólo las zonas que están en condición de difracción) e imágenes de alta magnificación, HR-TEM (donde se pueden obtener imágenes de las columnas atómicas que conforman el material).

La técnica de TEM presenta diferencias respecto a otras técnicas (como por ejemplo DRX), ya que permite obtener información sobre la estructura cristalina del material y asociarla a una zona pequeña y específica de la muestra. Hoy en día se pueden obtener imágenes en modo HR-TEM con una resolución de 0.1 nm a 200 kV. Por otro lado, sus desventajas radican en que el área observada es muy pequeña debido a la alta resolución (dificultando mucho el obtener una buena estadística de lo observado) y en que al ser una técnica de transmisión, la información obtenida es una proyección bidimensional de una muestra tridimensional, por lo que su interpretación es compleja.

En esta tesis se utilizó la técnica de TEM para caracterizar la nano/microestructura (tamaño de partícula/cristalita y orientación cristalina) de los polvos sintetizados a 1000 °C. Para las observaciones de TEM, los polvos fueron dispersados en alcohol isopropílico y depositados sobre una grilla de cobre recubierta por carbono.

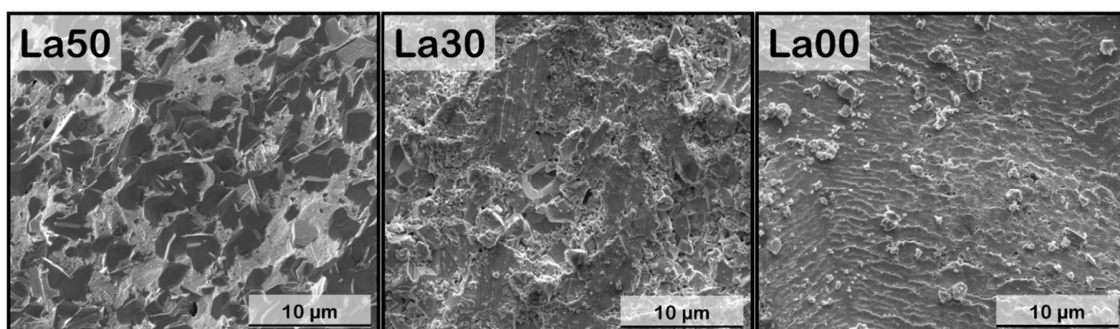
Todas las imágenes de TEM reportadas en esta tesis se realizaron utilizando un microscopio Philips CM200 UT (cañón de LaB<sub>6</sub>) y un TECNAI F-20 (FEG) operado con un voltaje de 200 kV. Las imágenes fueron adquiridas en colaboración con el Dr. Horacio Troiani del Grupo de Caracterización de Materiales del CAB. El análisis de las imágenes fueron hechas con los programas iTEM y JEMS [66].

## **2.4 Técnicas de caracterización de transporte eléctrico y electroquímico**

### **2.4.1 Resistividad eléctrica**

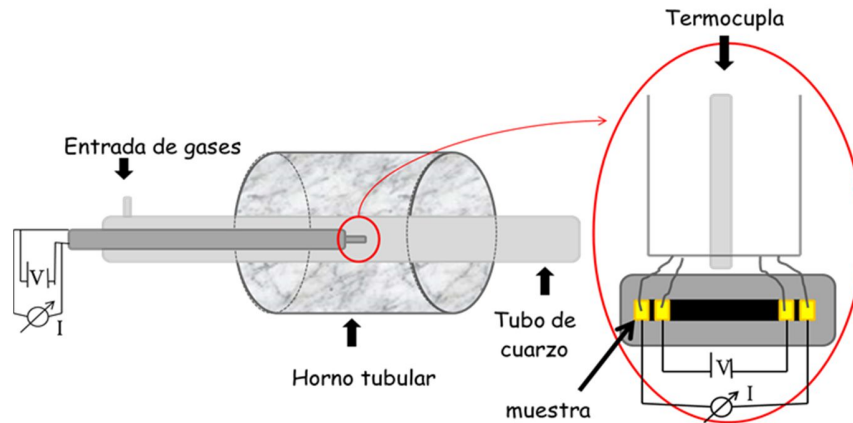
Los materiales estudiados en esta tesis se analizan como potenciales electrodos de celdas SOFC y para ello deben ser buenos conductores mixtos, es decir, deben ser buenos conductores iónicos y electrónicos. Para realizar dicha evaluación una de las mediciones necesarias es la de la resistividad eléctrica.

Las mediciones de resistividad eléctrica se realizaron utilizando la técnica de 4 puntas. Para esto fue necesario fabricar barras densas del material que se quería medir. El procedimiento para obtener estas barras fue fabricar pastillas prensado el polvo de partida con una prensa uniaxial. Luego se les realizó un tratamiento térmico durante 12 hs a 1150 °C. La densidad porcentual de las pastillas se calculó como  $\rho_{pastilla}\% = \rho_{medida}/\rho_{teórica}$ , donde  $\rho_{medida}$  se obtuvo midiendo el volumen y la masa, con un micrómetro digital y una balanza digital, respectivamente, y  $\rho_{teórica}$  se calculó con los datos de volumen de celda unidad obtenidos por el método de Rietveld (pág. 27). Las pastillas que se utilizaron para realizar las medidas de conductividad tenían una densidad porcentual mayor al 90%, ver *Figura 2.10*. La pastilla densa fue cortada en barras de 2 mm de espesor con una sierra circular. A cada barra se les depositó oro mediante electrodeposición por plasma, en los sectores donde posteriormente se ubicarán los contactos de tensión y corriente. (Ver *Figura 2.11*).



**Figura 2.10:** Imágenes SEM de las barras utilizadas para las medidas de resistividad eléctrica.

La muestra fue montada en el extremo de una lanza de cuarzo, donde se realizan los contactos con pintura de platino y se coloca una termocupla tipo S que permite medir con precisión la temperatura en el área cercana a la muestra. La lanza es colocada en el interior de un tubo de cuarzo, el cual se encuentra dentro de un horno tubular. El dispositivo está conectado a una red de gases que permite medir a diferentes presiones parciales de oxígeno ( $p_{O_2} = 0.2$  atm en nuestro caso). Las mediciones de caída de tensión y corriente fueron tomadas con un instrumento de adquisición de datos/multímetro *Agilent 34970A*.



**Figura 2.11:** Esquema del dispositivo experimental para medidas de resistividad eléctrica por el método de cuatro puntas a alta  $T$ .

El método consistió en medir la caída de potencial  $\Delta V$  entre los contactos internos de la muestra mientras se le hace circular una corriente  $I$  aplicada entre los contactos externos. Conociendo el valor de la corriente y la caída de potencial, se determina la resistencia óhmica  $R_{\Omega} = \Delta V/I$  de la muestra.

Si la resistencia medida es  $R_{\Omega}$ , se define la resistividad eléctrica del material como:

$$\rho = \frac{R_{\Omega} A}{l} = \frac{1}{\sigma_e} \quad (2.11)$$

donde  $\sigma_e$  es la conductividad eléctrica del material,  $A$  es la sección transversal de la muestra y  $l$  es la longitud entre los contactos de medición de voltaje.

## 2.4.2 Permeabilidad de oxígeno

Otra de las mediciones necesarias para la evaluación de los materiales como electrodos de celdas SOFC y SOEC es conocer que tan buenos conductores de iones oxígeno son, para ello se realizan medidas de permeabilidad de oxígeno.

Los óxidos que se estudiaron en esta tesis son materiales cerámicos con conducción mixta (MIEC), es decir, permiten tanto el transporte de electrones como el de oxígeno desde el lado de alta concentración de oxígeno,  $pO_2'$ , hasta el lado de baja concentración de oxígeno,  $pO_2''$  (Figura 2.12.a). La fuerza motriz para inducir el flujo de permeabilidad de oxígeno es el gradiente de presión parcial de oxígeno ( $pO_2$ ) entre los dos lados del material. En el transporte de oxígeno intervienen varios pasos: (i) disociación de la molécula de  $O_2$  en el lado de mayor  $pO_2$  del material ( $pO_2'$ ), ii) reducción de  $O$  a  $O^{-2}$ , (iii) difusión de iones  $O^{-2}$  a través del material, (iv) oxidación de  $O^{-2}$  a  $O$  en el lado de menor  $pO_2$  del material ( $pO_2''$ ), y (v) recombinación de  $O$  para formar  $O_2$ .

La conductividad total ( $\sigma_t$ ) en un MIEC está dada por la suma de su conductividad iónica ( $\sigma_i$ ) y eléctrica ( $\sigma_e$ ). La contribución de cada tipo de conducción a la  $\sigma_t$  se da en términos de los números de transferencia iónica y eléctrica como

$$t_i = \frac{\sigma_i}{\sigma_i + \sigma_e}, t_e = \frac{\sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} \quad (2.12)$$

El flujo de oxígeno a través de una membrana cerámica basada en un MIEC y su rendimiento están relacionados, entre otras cosas, con la conducción de iones a través de la red cristalina, que es un proceso difusivo dependiente de la temperatura acorde a la siguiente ecuación

$$\sigma_i = \frac{A}{T} e^{-E_a/k_b T} \quad (2.13)$$

donde  $E_a$  es la energía de activación para el ión móvil,  $k_b$  es la constante de Boltzman, y  $T$  es la temperatura. El factor pre-exponencial  $A$  es una función de la carga iónica, la frecuencia de salto, el número y la distancia de las direcciones de salto y la concentración fraccional de iones móviles. Por otro lado,  $E_a$  incluye la entalpía de movimiento  $\Delta H_m$  y otros términos tales como la entalpía de formación de defectos de la red  $\Delta H_i$ , la energía de captura  $\Delta H_t$  en el caso de muestras dopadas, y una entalpía redox  $H_R$  debido a desviaciones por estequiometría [67]. Para un valor de  $T$  dado, los factores principales que controlan  $\sigma_i$  son la

concentración fraccional de iones móviles incluidos en el factor A pre-exponencial y la energía de activación  $E_a$ .

Cuando el flujo de oxígeno a través de una membrana es controlado principalmente por la difusión de oxígeno en la red cristalina, el proceso se dice que está limitado en volumen. Para este caso, el flujo de oxígeno es una función del espesor de la membrana (L) y se describe de acuerdo con la ecuación de Wagner [68],

$$j_{O_2} = -\frac{RT}{4^2 F^2 L} \int_{\ln(pO_2')}^{\ln(pO_2'')} \frac{\sigma_i \sigma_e}{\sigma_i + \sigma_e} d \ln(pO_2) \quad (2.14)$$

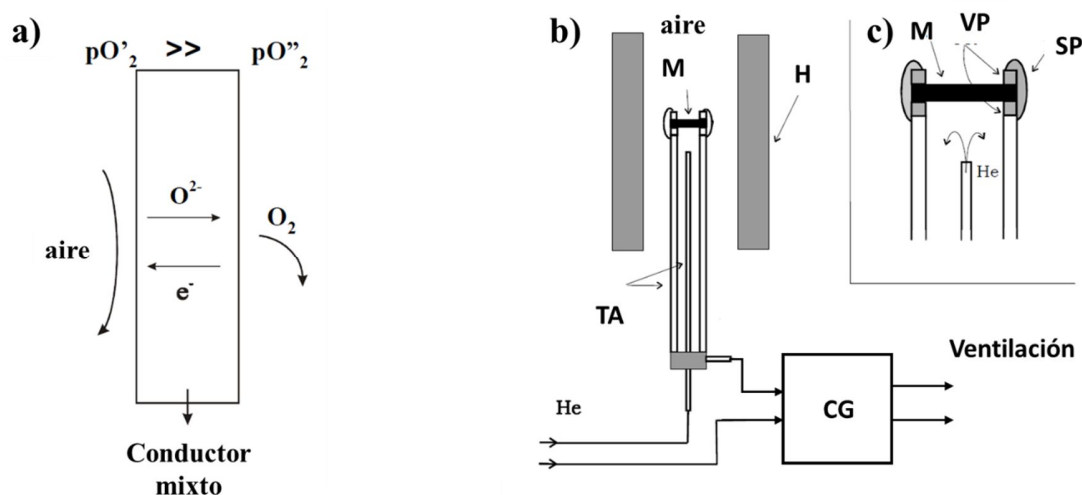
donde R es la constante de los gases, F es la constante de Faraday, T es la temperatura y  $\sigma_e$  y  $\sigma_i$  son las conductividades eléctricas e iónicas, respectivamente. Cuando  $\sigma_e \gg \sigma_i$  y la conductividad iónica  $\sigma_i$  varía ligeramente con la  $pO_2$  en el rango de las mediciones, la ecuación (2.14) se puede simplificar a

$$j_{O_2} = \frac{RT}{4^2 F^2 L} \overline{\sigma_{ion}} \ln(pO_2'/pO_2'') \quad (2.15)$$

La ecuación (2.15) correlaciona directamente la conductividad iónica con el flujo de oxígeno a través de una membrana cuando el transporte de oxígeno es limitado en volumen y, por lo tanto, se puede estimar a partir de mediciones de permeabilidad de oxígeno.

Las mediciones de permeabilidad han demostrado ser útiles para determinar la conductividad de portador de carga minoritaria en los MIEC. En el caso de los MIEC con  $\sigma_e \gg \sigma_i$ , este método puede ser apropiado para determinar  $\sigma_i$  si el transporte de oxígeno es limitado en volumen. Para ello se realizaron mediciones de flujo de permeabilidad de oxígeno con pastillas que tenían una densidad porcentual mayor al 90%, ver *Figura 2.10*. Las pastillas se montaron en la parte superior de un tubo de alúmina utilizando como peso para mejorar el sello otro tubo de alúmina de igual sección para no variar el área de permeabilidad. Para sellar la pastilla a la alúmina se colocó entre ellos dos anillos de vidrio Pyrex de igual diámetro y el borde fue sellado con pasta de vidrio de manera de asegurar un sellado

hermético. Este tubo de alúmina se encuentra dentro de un horno que permite realizar las medidas en función de la temperatura (*Figura 2.12.b y c*). Se procede primero a calentar el sistema hasta 900 °C para que se funda el vidrio Pyrex y el sistema quede completamente sellado. Mientras que un lado de la pastilla estaba abierto al aire con una presión parcial de oxígeno superior  $pO_2' = 0.209$  atm, el otro lado se expuso a una presión parcial de oxígeno inferior  $pO_2''$ , que se controlaba regulando el flujo de gas de helio dentro del tubo de alúmina. El flujo de permeabilidad de oxígeno resultante  $j_{O_2}$  se midió con un cromatógrafo de gases (CG, SRI 8610C). El valor de  $pO_2''$  disminuye al aumentar el flujo de He, según se controla con el CG.



*Figura 2.12: a) Esquema de un conductor cerámico mixto, MIEC. b) Representación esquemática de un dispositivo de medición de permeabilidad de oxígeno utilizando un cromatógrafo de gases (CG). M: muestra; H: horno; TA: tubo de alúmina. c) Detalles del sellado de la muestra. VP: Anillo de vidrio Pyrex; SP: Sello de vidrio Pyrex.*

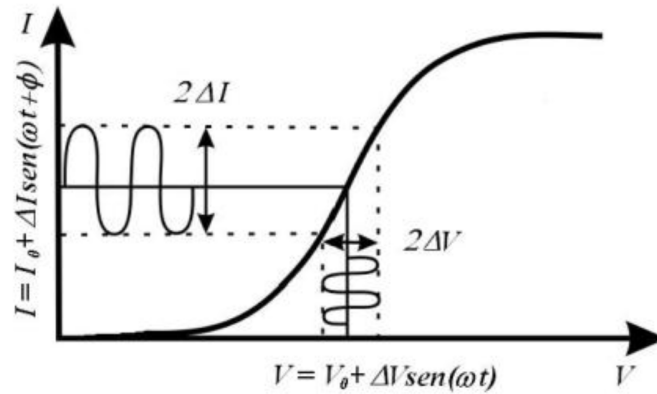
### 2.4.3 Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS)

La espectroscopía de impedancia consiste en aplicar un voltaje  $V$  alterno,  $V(\omega t) = V_0 + \Delta V \sin(\omega t)$ , con una frecuencia,  $\omega = f/2\pi$ , a una interfaz y medir el cambio de fase  $\phi$  y amplitud o las partes real e imaginaria de la corriente  $I$  resultante a esa frecuencia,  $I(\omega t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \phi)$  (ver *Figura 2.13*).

La impedancia se define como:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = Z' + jZ'' \quad (2.16)$$

donde  $Z' = \text{Re}(Z) = |Z| \cos(\phi)$  y  $Z'' = \text{Im}(Z) = |Z| \text{sen}(\phi)$ .



**Figura 2.13:** Esquema del principio de medida de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica

Un espectro EIS se obtiene al hacer un barrido en un rango de frecuencia, caracterizando los valores de impedancia  $Z$  en función de  $\omega$ . Existen diferentes representaciones de estos datos experimentales pero los más usados son los diagramas de Nyquist y Bode (ver *Figura 2.14*). En la representación de Nyquist la impedancia  $Z$  se grafica de manera cartesiana en el plano  $\text{Re}[Z(\omega)] - \text{Im}[Z(\omega)]$ . Cada punto del semicírculo corresponde a un vector de módulo igual a  $|Z(\omega)|$  y ángulo  $\phi$ . De estos diagramas se puede conocer la resistencia de polarización  $R_p = Z'(\omega \rightarrow 0) - Z'(\omega \rightarrow \infty)$ , donde  $Z'(\omega \rightarrow 0)$  y  $Z'(\omega \rightarrow \infty)$  se refieren a las intersecciones del espectro con el eje  $Z'$  a alta y baja frecuencia, respectivamente. En la representación Bode se presenta el módulo de la impedancia,  $|Z(\omega)|$ , y el ángulo  $\phi(\omega)$  en función de la frecuencia  $\omega$  de la señal aplicada.

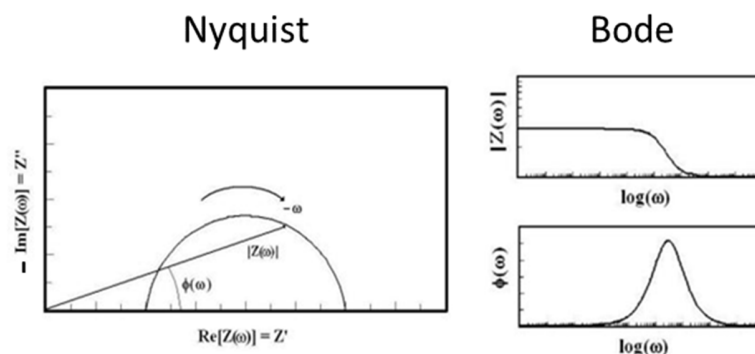
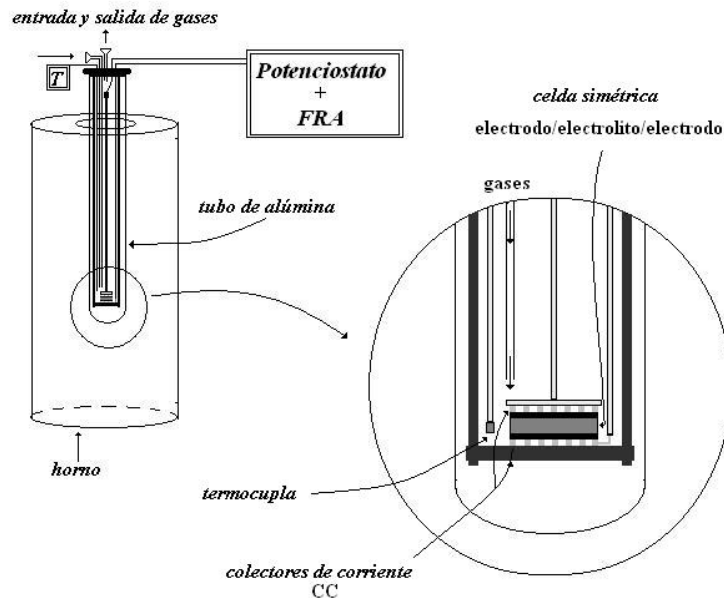


Figura 2.14: Representaciones gráficas de las medidas de impedancia.

Con esta técnica es posible separar y estudiar las distintas etapas que constituyen el mecanismo de la reacción de electrodo, siempre que los tiempos de relajación característicos de cada proceso difieran en, al menos, dos órdenes de magnitud.

Para realizar este tipo de medidas se contó con un sistema de medición con control de temperatura y  $pO_2$  que permitió medir simultáneamente tres celdas simétricas diferentes (electrodo / electrolito / electrodo). Las celdas simétricas medidas se colocan dentro de un tubo de alúmina hermético por el cual pueden circular gases con  $pO_2$  controlada utilizando el sistema bomba-sensor de oxígeno descrito en la *sección 2.5.1*. Este tubo de alúmina se encuentra montado dentro de un horno que permite trabajar hasta  $T \sim 900$  °C. El cabezal donde se colocan las celdas está construido completamente en alúmina (en el esquema se muestra por simplicidad una única celda, *Figura 2.15*). Una termocupla cercana a las muestras permite medir la  $T$  cercana a la muestras. La colección de corriente se realiza utilizando algún metal noble (Pt o Au). Para asegurar un buen contacto eléctrico es necesario presionar suavemente la celda utilizando un sistema de resortes ubicado en la parte superior del cabezal. Para evitar interferencias en las medidas electroquímicas relacionadas con la alimentación del horno (220 V – 50 Hz) se construye una Caja de Faraday alrededor del tubo de alúmina que encierra las muestras.



**Figura 2.15:** Esquema del dispositivo de medida de EIS que opera a altas temperaturas y bajo atmósfera controlada.

Las mediciones electroquímicas de EIS se llevaron a cabo con un potencióstato AUTOLAB PGSTAT30 (EcoChemie), el cual tiene incluido un dispositivo generador y medidor de frecuencias FRA2 que permite trabajar en un rango de frecuencias entre 1 MHz y 0.1 mHz. Los espectros fueron colectados utilizando una señal de voltaje  $V$  alterno de amplitud 10 y 30 mV en un rango de temperatura de 400-800 °C y  $pO_2$  entre 0.0005 atm y 1 atm.

Los datos de impedancia obtenidos se analizaron utilizando el programa Matlab [69] utilizando el modelo de circuitos equivalentes que se describe en el *Capítulo 6*.

Para fabricar las celdas simétricas LPBC/GDC/LPBC se utilizó un electrolito de GDC ( $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{2-y}$ ). Este material es un conductor iónico mayoritario (número de transporte iónico  $t_i > 0.99$ ) a temperaturas intermedias ( $T \sim 500$  °C) incluso en ambientes reductores. Sin embargo, a altas temperaturas la conductividad total bajo atmósfera reductora es mayor que en aire, indicando la aparición de conductividad mixta. La presencia de conductividad

mixta produce pérdidas de corriente eléctrica que aumentan a medida que el espesor del electrolito disminuye [70].

Se fabricaron pastillas de aproximadamente 1 cm de diámetro con polvo de este material. Las pastillas fueron densificadas a 1400 °C durante 6 hs. Una vez fabricados los electrolitos se les depositó por *spin coating*, en ambas caras, una capa de pintura de GDC para conseguir una mayor adhesión de la capa de electrodo [44]. Esta capa era secada a 1400 °C durante 1 h. Luego por el mismo método se le depositó, también en ambas caras de la pastilla, una capa de pintura del material de electrodo que se deseaba medir. Esta capa de material fue secada y adherida a 1000 °C durante 1 h. Un esquema de la celda simétrica se presenta en la *Figura 2.16*.



*Figura 2.16: Esquema de una celda simétrica LPBC/GDC/LPBC.*

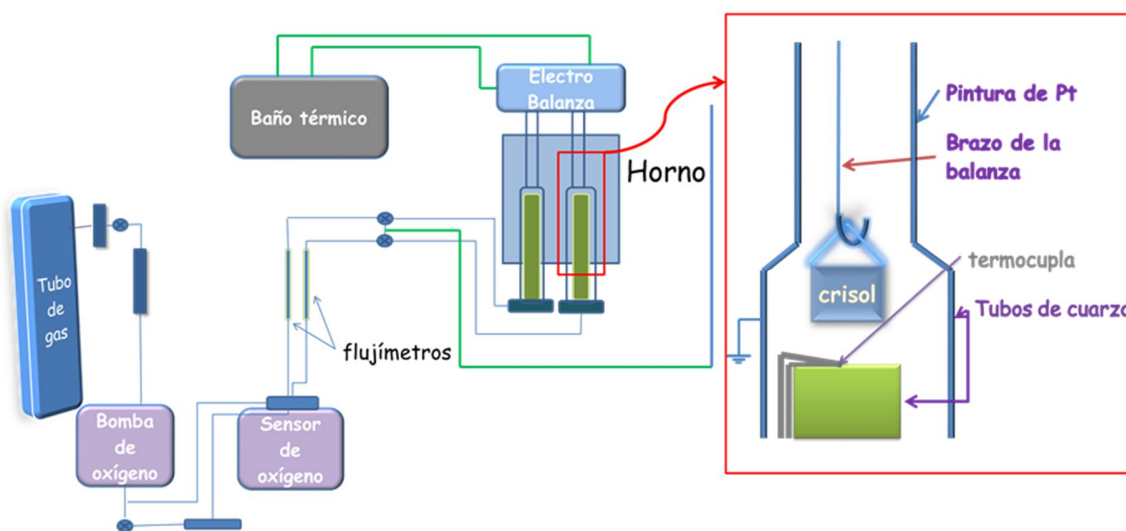
Para depositar los electrodos se prepararon varias pinturas distintas a partir de los polvos obtenidos a 1000 °C. La composición en peso utilizada fue la misma para todas las pinturas, de acuerdo a las siguientes proporciones: 35% de muestra; 23,6% de  $\alpha$ -terpineol (aporta viscosidad a la pintura); 38,8% de alcohol isopropílico; 1,7% de polyvinil butiral (actúa como aglutinante) y 0,9% de polyvinil pirrolidona (actúa como dispersante).

## 2.5 Otras técnicas

### 2.5.1 Termogravimetría

El análisis termogravimétrico es una técnica que permite determinar la variación de masa de una muestra en función de la temperatura, del tiempo y de la atmósfera circundante. Es una técnica muy usada para realizar estudios termodinámicos de alta temperatura en óxidos no estequiométricos con presiones parciales de oxígeno controladas [71]. Este análisis es útil para determinar la composición de oxígeno en óxidos no estequiométricos, como es el caso de los materiales estudiados en esta tesis.

El sistema experimental consta de una termobalanza simétrica construida utilizando una electrobalanza Cahn 1000 de alta precisión, la cual tiene acoplado un sistema electroquímico bomba-sensor de oxígeno para control y medición de  $pO_2$  (ver Figura 2.17). La termobalanza permite medir variaciones de masa con una precisión de 10  $\mu g$  controlando la temperatura en un intervalo de 20 - 1000  $^{\circ}C$  y la presión parcial de oxígeno entre  $10^{-6}$  y 1 atm, utilizando argón como gas portador.



**Figura 2.17:** Esquema de la termobalanza acoplada al sistema electroquímico bomba-sensor de oxígeno. Se presenta de manera ampliada el detalle del arreglo experimental en la zona de la balanza, donde se ubica la muestra.

La bomba de oxígeno consiste en tubo de circonia  $ZrO_2$  estabilizada con Ytria  $Y_2O_3$  en cuyas superficies externas e internas se depositan electrodos de Pt poroso. A través de los electrodos se aplica una corriente  $I$  en el tubo de circonia, mientras que en su interior circula un gas portador (Ar, He,  $N_2$ , CO,  $H_2$ , etc.) con un flujo  $D$ . Como la circonia es un conductor mayoritariamente iónico, al aplicarse la corriente eléctrica se produce una transferencia de átomos de oxígeno desde el exterior al interior (o viceversa) modificándose así la  $pO_2$  del gas portador. Para el caso de un gas inerte (Ar,  $N_2$ , He), la  $pO_2$  puede tomar valores entre  $10^{-6}$  y 1 atm. [71]. El flujo de oxígeno  $j_{O_2}$  a través de la membrana está relacionado con la corriente aplicada por medio de la Ley de Faraday:

$$j_{O_2} = \frac{I}{4F} \quad (2.17)$$

donde  $F$  es la constante de Faraday.

La relación entre la  $pO_2$  y los parámetros de la bomba, para el caso de un gas inerte, está dada por:

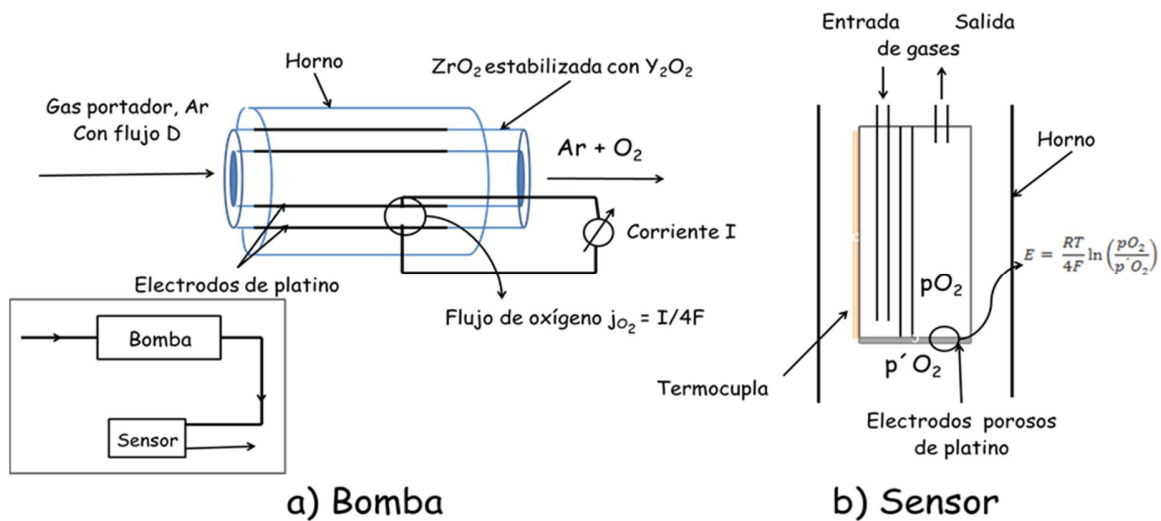
$$pO_2 = \frac{0.209 I P_t}{D} + pO_2^0 \quad (2.18)$$

donde  $P_t$  y  $pO_2^0$  son las presiones total y parcial de oxígeno residual en el interior de la bomba dadas en atmósferas, respectivamente.  $D$  e  $I$  están dados en litros por hora y amperes, respectivamente.

El sensor de oxígeno, también basado en un tubo de circonia estabilizada, permite determinar la presión parcial de oxígeno de un gas que circula en su interior midiendo la diferencia de potencial eléctrico de equilibrio que se establece entre el electrodo interno y el extremo opuesto al gas cuya  $pO_2$  se quiere determinar y aire, respectivamente. La diferencia de potencial está dada por la ecuación de Nernst:

$$E = \frac{RT}{4F} \ln \left( \frac{pO_2}{p'O_2} \right) \quad (2.19)$$

donde  $pO_2$  y  $p'O_2$  son las presiones medida y de referencia; R y F son las constantes de los gases y de Faraday; E es el potencial medido y T la temperatura del sensor [71]. En la *Figura 2.18* se presenta un esquema del sistema bomba-sensor.



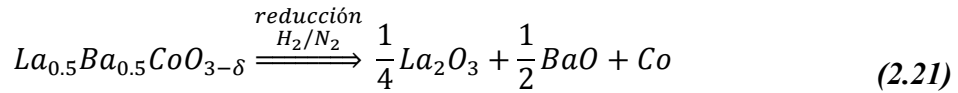
*Figura 2.18: Esquema del sistema electroquímico Bomba-Sensor de oxígeno.*

De los datos obtenidos de las curvas de masa en función de la temperatura se puede conocer el contenido de oxígeno de las muestras en función de la temperatura. Para esto es necesario conocer la masa luego de un proceso de reducción de las mismas.

*Por ejemplo: Se quiere conocer el contenido de oxígeno de la muestra  $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$  a  $400^\circ C$ , es decir, el valor de  $\delta$ . Se tiene entonces*

$$m_{400^\circ C} = n_{moles}(0.5 P_{La} + 0.5 P_{Ba} + P_{Co} + (3 - \delta)P_{O_2}) \quad (2.20)$$

donde  $m_{400^{\circ}\text{C}}$  es la masa medida a  $400^{\circ}\text{C}$  (valor conocido),  $n_{\text{moles}}$  es el número de moles (valor a determinar),  $P_X$  es el peso atómico del elemento  $X$  (valor conocido) y  $\delta$  es el valor que queremos obtener. Para la reducción se tiene que



$$m_{\text{reducida}} = n_{\text{moles}} \left( \frac{1}{4}P_{\text{La}_2\text{O}_3} + \frac{1}{2}P_{\text{BaO}} + P_{\text{Co}} \right) \quad (2.22)$$

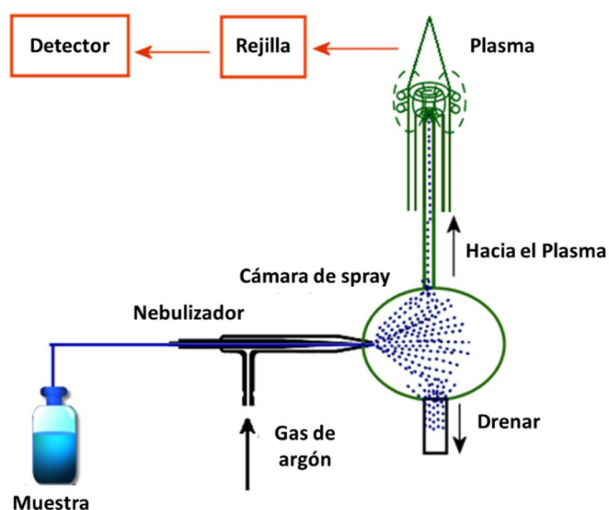
de la ecuación (2.22) es posible obtener el valor de  $n_{\text{moles}}$  que al ser reemplazado en la ecuación (2.20) permite determinar el valor de  $\delta$ .

## 2.5.2 Espectroscopía de emisión con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES)

Mediante la espectroscopia de emisión con plasma de acoplamiento inductivo (*Inductively Coupled Plasma Optical Emission Spectrometry, ICP-OES*) es posible determinar de forma cuantitativa la mayoría de los elementos de la tabla periódica a niveles de traza y ultratrazo, partiendo de muestras en disolución acuosa.

En esta técnica la muestra, en forma líquida, es transportada por medio de una bomba peristáltica hasta el sistema nebulizador donde es transformada en aerosol gracias a la acción de gas argón. Dicho aerosol es conducido a la zona de ionización que consiste en un plasma generado al someter un flujo de argón a la acción de un campo magnético oscilante inducido por una corriente de alta frecuencia. En el interior del plasma se pueden llegar a alcanzar temperaturas de hasta  $8000\text{ K}$ . En estas condiciones, los átomos presentes en la muestra son ionizados/excitados. Al volver a su estado fundamental, estos iones o átomos excitados emiten radiaciones de una longitud de onda que es característica de cada elemento. Esta

radiación pasa a través de un sistema óptico que separa la radiación según su longitud onda. Luego, un detector mide la intensidad de cada una de las radiaciones y esas intensidades se comparan con las obtenidas para estándares de concentración conocida de cada uno de los elementos de la muestra (denominado interpolación en curva de calibración).



*Figura 2.19: Diagrama de introducción de la muestra al ICP-OES. La rejilla es un sistema de un monocromador más una red de difracción.*

En esta tesis el análisis de ICP-OES se realizó utilizando un espectrómetro Thermo Scientific iCAP 7600 en las muestras frescas y analizadas por EIS para examinar posibles cambios debido a la segregación de cationes en la superficie. Las muestras se fracturaron en tres partes y se agitaron en agua ultrapura durante 10 min, luego se llevó la mezcla a una solución de  $12 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}$  agitando hasta que las muestras se disolvieron completamente. El  $\text{H}_2\text{O}$  ultrapura y las soluciones concentradas de  $\text{HCl}$  se mezclaron con las cantidades apropiadas de  $\text{H}_2\text{O}/\text{HCl}/\text{HNO}_3$  para proporcionar soluciones de  $0,36 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HCl}/0,72 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}\text{HNO}_3$  para la inyección de ICP-OES. Una solución certificada ( $10,00 \mu\text{g}/\text{ml}$  de Inorganic Ventures) que contenía La, Pr, Ba y Co fue utilizada para preparar la calibración necesaria para la cuantificación. Para la evaluación se escogieron las siguientes líneas de emisión

corregidas: La (379,478 nm, 412,323 nm), Pr (414,311 nm, 417,939 nm, 422,535 nm), Ba (233,527 nm, 455,403 nm, 493,409 nm), Co (228,616 nm, 237,862 nm).

Esta técnica fue utilizada en colaboración con H. Wang y S.A. Barnett de la Universidad de Northwestern, (Department of Materials Science and Engineering, Evanston 60208, USA).

# Capítulo 3

---

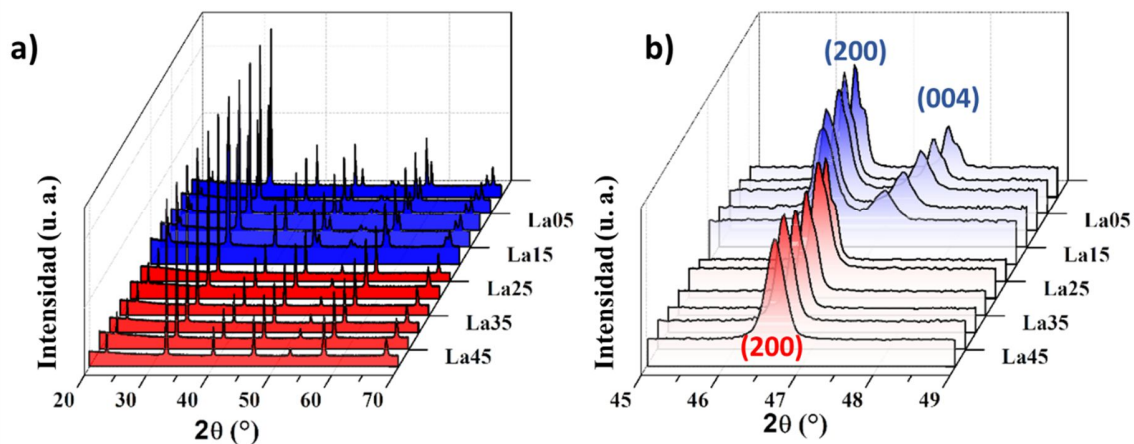
## 3 Caracterización de propiedades estructurales y de transporte de la serie LPBC sintetizada a 1100 °C.

Las propiedades de transporte de alta temperatura de la serie  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  fueron estudiadas a través de mediciones de la resistividad eléctrica y permeabilidad de oxígeno con el objetivo de evaluar la influencia del contenido de Pr en las propiedades estructurales y de transporte del sistema. El estudio de estas propiedades requiere la preparación de muestras densas y esto es posible al sinterizar el material a 1100 °C. Sin embargo, esta temperatura (superior a la necesaria para sintetizar las muestras que se detallará en el capítulo siguiente), puede inducir cambios en la estructura y microestructura del material.

Por ese motivo, este capítulo se divide en dos partes. La primera parte consiste en el estudio de la estructura cristalina de las muestras sintetizadas a 1100 °C utilizando la técnica de DRX y el método de Rietveld. En la segunda parte se presentan las mediciones del contenido de oxígeno de los materiales, resistividad eléctrica y permeabilidad de oxígeno.

### 3.1 Caracterización estructural y microestructural

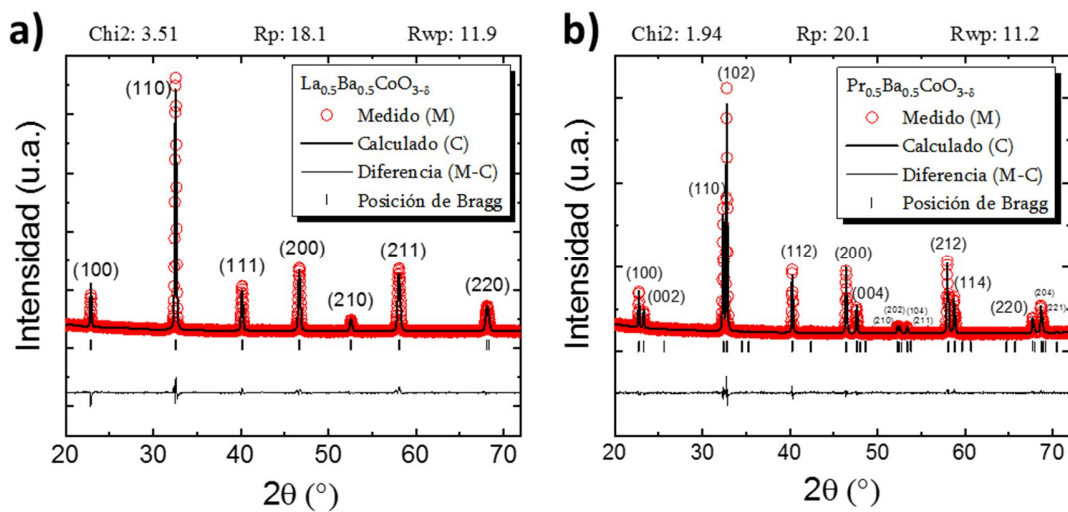
La *Figura 3.1.a* muestra los patrones XRD de las muestras  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ . Se puede observar que hay dos estructuras cristalinas diferentes: para  $0 \leq x \leq 0.25$  las muestras se pueden indexar como una perovskita cúbica (grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ ) y para  $0.30 \leq x \leq 0.50$  una división de picos indica la formación de una fase tetragonal (grupo espacial  $P4/mmm$ ). La *Figura 3.1.b* muestra las reflexiones para los difractogramas de las muestras cúbicas y tetragonales entre  $45^\circ$  y  $49^\circ 2\theta$  con el objetivo de mostrar más claramente la división del pico (200) en dos picos (200) y (004).



**Figura 3.1:** a) Difractogramas de rayos X de la serie  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ . b) reflexiones (200) para los patrones con fase cúbica y reflexiones (200) y (004) para los patrones con fase tetragonal.

Los parámetros cristalográficos se refinaron utilizando el método de Rietveld probando diferentes modelos estructurales que consideran vibraciones atómicas ( $B_{\text{iso}}$ ), que puede ser isotrópicas o anisotrópicas, y parámetros microestructurales (tamaño de grano y efecto de microtensiones) de acuerdo con los resultados obtenidos anteriormente para las muestras  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  y  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  [43]. A diferencia de las muestras estudiadas en la tesis de maestría, las muestras de este trabajo presentaron mejores valores de fidelidad del ajuste utilizando un modelo de vibraciones atómicas isotrópico (Debye-Waller) y efecto de microtensiones también isotrópico para todo el rango de composiciones.

Las muestras obtenidas a 1100 °C son consistentes con la presencia de una sola fase. Sin embargo, la ampliación de los picos de difracción en los patrones de DRX para la concentración de Pr intermedia (de La20 a La35) está asociada a un alto efecto de tensión, probablemente debido a una distribución de parámetros de red a causa de una distribución local de no homogénea cationes. El refinamiento estructural de Rietveld para las muestras La50 y La00 (perfiles medidos, calculados y la diferencia entre ambos) se muestran en la *Figura 3.2*, en la parte superior de cada figura se presentan los parámetros de fidelidad del ajuste.

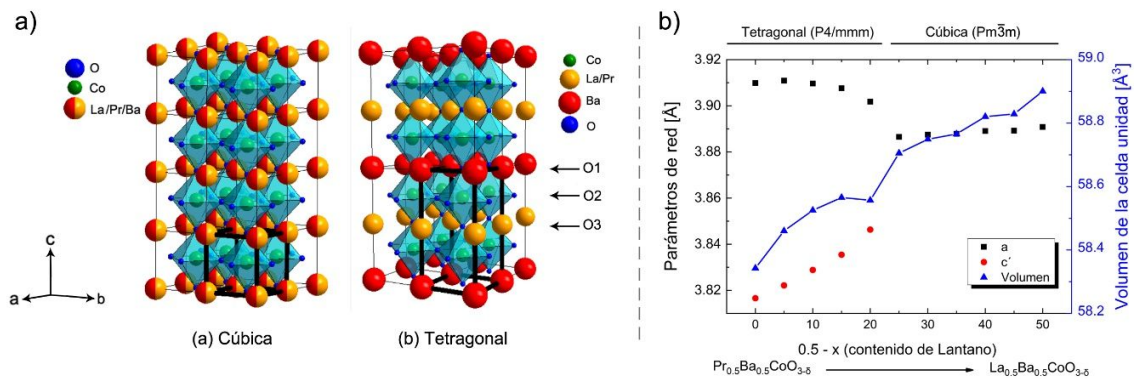


**Figura 3.2:** Difractogramas de rayos X medidos y calculados por el método de Rietveld de la muestra cúbica La50 a) y tetragonal La00 b). Se presentan los índices de Bragg correspondientes a cada pico..

De manera de facilitar el análisis de los resultados de este capítulo, en la *Figura 3.3.a.* se presenta del lado izquierdo un esquema de la estructura de la fase cúbica y del lado derecho uno de la tetragonal. Es importante tener en cuenta que el oxígeno ocupa una única posición de Wyckoff en la estructura cúbica, mientras que en la tetragonal la disposición de los cationes disminuye la simetría de la estructura. Por lo tanto, se pueden distinguir tres posiciones diferentes de Wyckoff para el O: el oxígeno O1 en el plano Ba-O1, el oxígeno O2 en el plano Co-O2 y un tercer oxígeno O3 en el plano La/Pr-O3, como puede verse marcado con flechas en el *Figura 3.3.a.*

Por otro lado, la *Figura 3.3.b)* muestra la variación de los parámetros de red y el volumen de la celda unidad con el contenido de lantano. Para facilitar la comparación se utilizaron los parámetros  $a = b = c$  para las muestras cúbicas y parámetros pseudo cúbicos  $a = b, c' = c/2$  para las tetragonales. Se decidió mostrar la mitad del volumen de una celda unidad para las estructuras tetragonales para una mejor comparación con las estructuras cúbicas. La *Figura 3.3.b)* también muestra que el volumen de la celda unidad aumenta con el contenido de lantano. De manera similar a los encontrados anteriormente [43], el ordenamiento catiónico

en capas en la estructura expande la red en el plano a-b y se comprime en la dirección c ( $c_{tetragonal} < 2a_{cubic}$  y  $a_{tetragonal} > a_{cubic}$ ), que puede asignarse a un mayor número de vacancias de O ubicadas en el plano La/Pr-O3 [43,72,73].

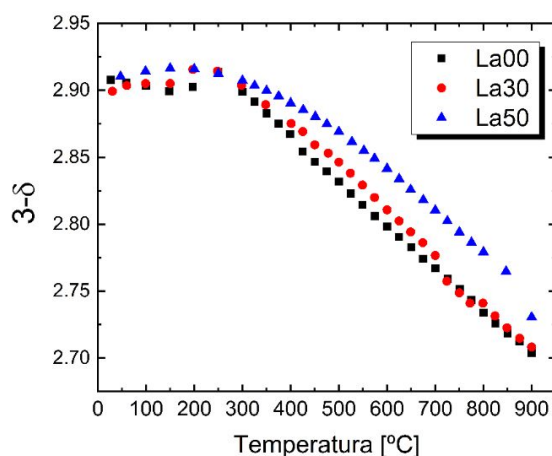


**Figura 3.3:** a) Esquema de las estructura cristalina cúbica y tetragonal. Se indican también las celdas unidad para cada una de ellas. b) Variación de los parámetros de red de la red cúbica ( $a = b = c$ ) y pseudo cúbicos ( $a = b$ ,  $c' = c/2$  para la tetragonal) y volumen de la celda unidad en función del contenido de lantano para la serie  $La_{0.5-x}Pr_xBa_{0.5}CoO_{3-\delta}$ . Para las muestras tetragonales se presenta la mitad del volumen de la celda unidad para una mejor comparación con las muestras cúbicas.

### 3.2 No estequiometría de oxígeno

La Figura 3.4 muestra el contenido de oxígeno normalizado ( $3-\delta$ ) que se obtuvo utilizando una balanza termogravimétrica en función de la temperatura para las muestras La00, La30 y La50. La concentración de vacancias de oxígeno a temperatura ambiente no muestra grandes diferencias entre la estructura cúbica y tetragonal ni con la relación La/Pr. Sin embargo, por encima de los 300 °C, la liberación de O de las muestras se activa y la formación de vacancias de oxígeno es más grandes para las muestras con contenidos de Pr más grande y es mayor para la fase tetragonal que para la fase cúbica. Estos resultados están de acuerdo con la afirmación de que la estructura de perovskitas con ordenamiento en capas induce la formación de vacancias de oxígeno ubicadas en la capa La/Pr-O3, lo que crea una gran cantidad de defectos en la red cristalina. En el caso de las muestras cúbicas, La30 y La50, el

mayor número de vacancias de oxígeno se encuentra en la muestra La30. Una posible explicación sobre esta diferencia en la cantidad de vacancias, sería que las microtensiones de la red observada por DRX para las composiciones intermedias induce la formación de mayores cantidades de defectos de vacancias de O.

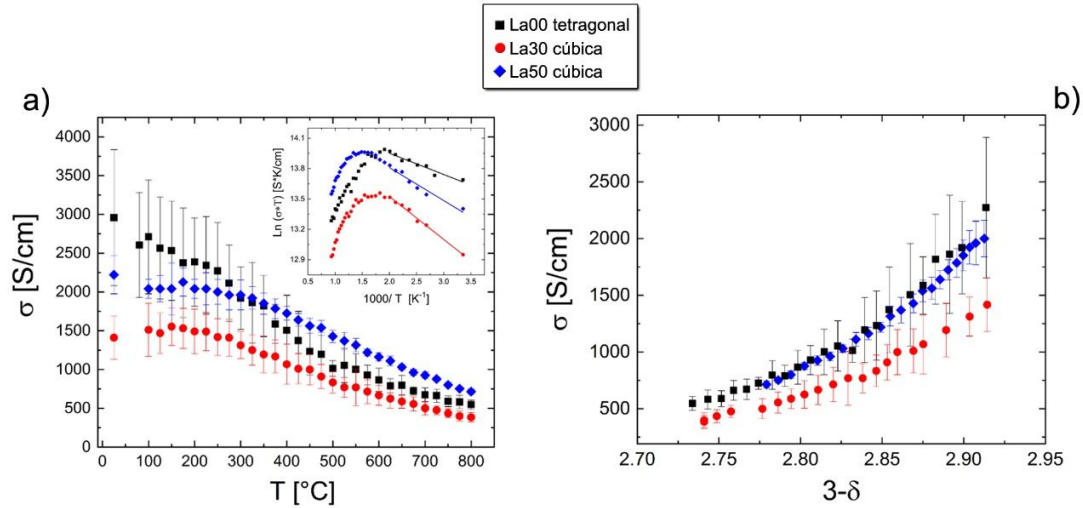


*Figura 3.4: Contenido de oxígeno de las muestras La50, La30 y La00 en función de la temperatura, obtenidas a través de medidas termogravimétricas in situ.*

### 3.3 Conductividad eléctrica

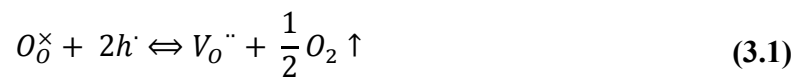
Como se menciona en el Capítulo 1, los materiales que se estudian en esta tesis deben ser buenos conductores mixtos para poder considerarlos potenciales candidatos como electrodos en celdas SOFC o SOEC. Debido a esto, mediciones de conductividad eléctrica e iónica son fundamentales para una correcta evaluación de los materiales de estudio. Por lo general, en estas perovskitas ricas en cobalto, la conductividad iónica es menor a  $10^{-1} \text{ Scm}^{-1}$  y la conductividad eléctrica está entre 100 y 1000  $\text{S cm}^{-1}$  [36,38]; por lo tanto, es una buena aproximación considerar que la conductividad eléctrica es casi igual a la conductividad total ( $\sigma_{total} \approx \sigma_{el}$ ). La *Figura 3.5.a.* muestra las conductividades eléctricas en equilibrio ( $\sigma_{el}$ ) de La00, La30 y La50 en función de la temperatura (el inset muestra el correspondiente gráfico de Arrhenius), donde se puede observar que la conductividad disminuye con la temperatura mostrando un comportamiento tipo metálico. Alrededor de los 300-400 °C, se puede observar

en la gráfica de Arrhenius, un cambio de valores de las pendientes de negativos a positivos que sugiere un cambio en el mecanismo de transporte. Vale la pena señalar que todas las muestras tienen una conductividad eléctrica superior a las reportadas para otras perovskitas, que alcanzan valores de conductividad máximos de alrededor de 200–500 Scm<sup>-1</sup> a 400 °C [38,74,75].



**Figura 3.5:** a) Conductividad eléctrica en equilibrio ( $\sigma_e$ ) en función de la temperatura para las muestras La50, La30 y La00. En el inset se presenta el gráfico de Arrhenius,  $\ln(\sigma T)$  versus  $T^{-1}$ , para las mismas muestras. b)  $\sigma$  en función del contenido de oxígeno normalizado,  $3-\delta$ , en aire.

Teniendo en cuenta trabajos anteriores sobre cobaltitas de lantano-bario [43,76], se puede suponer para el sistema  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ , que la conductividad es de tipo p, con portadores de carga electrón-hueco ( $h^\cdot$ ) [77] que saltan de los iones  $\text{Co}^{+4}$  hacia  $\text{Co}^{+3}$  a través de las bandas  $\text{Co}3d\text{-O}2p$  [38]. Por lo tanto, utilizando la notación Kröger-Vink, las vacancias de oxígeno  $V_{\text{O}}^{\cdot\cdot}$  se crean a medida que aumenta la temperatura consumiendo los electrones-huecos de acuerdo con:



Combinando los datos de conductividad eléctrica con los datos del contenido de oxígeno en función de la temperatura, la dependencia de la  $\sigma_{el}$  en función del contenido de oxígeno “normalizado” ( $3-\delta$ ) se representa en la *Figura 3.5.b*, lo que muestra que, efectivamente, para todas las muestras, la conductividad aumenta con  $3-\delta$  de acuerdo con la conductividad tipo p. En la tesis de maestría, en la cual se estudió el transporte eléctrico en muestras cúbicas  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  y tetragonales  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ , se demostró que el ordenamiento catiónico induce una conductividad bidimensional en lugar de tridimensional, debido al bloqueo de la dirección c como consecuencia de la alta concentración de vacancias de oxígeno en la capa de La-O3 [36,43]. Aún así, en la *Figura 3.5.b* es posible ver que las muestras tetragonales  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  (La00) y cúbica  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  (La50) tienen valores de conductividad similares para la misma concentración de vacancias de oxígeno, lo que sugiere que el reemplazo de un átomo de La por otro de Pr compensa la pérdida de dimensionalidad de la conductividad eléctrica. Esto podría deberse a la posibilidad de que la mezcla de valencias  $\text{Pr}^{+3}/\text{Pr}^{+4}$  contribuya al transporte eléctrico o a la disminución del volumen de la celda unitaria con la consiguiente disminución de las distancias de salto de los electrones-huecos. Por otro lado, la muestra cúbica La30 tiene la conductividad eléctrica más baja en función de la temperatura y contenido de oxígeno en comparación con las otras dos muestras. Esto podría deberse a que la distribución aleatoria de Ba, La y Pr con diferentes radios iónicos en la misma posición de Wyckoff genera una distorsión en la red y perjudica el solapamiento de los orbitales 3d del cobalto y 2p del oxígeno obstruyendo el salto desde  $\text{Co}^{+4}$  hacia  $\text{Co}^{+3}$ .

### 3.4 Permeabilidad de oxígeno

La *Figura 3.6* compara las variaciones en el flujo de permeabilidad de oxígeno  $j_{O_2}$  a través de las membranas cerámicas La50, La30 y La00 en función del  $\log(pO_2'/pO_2'')$ . Todas las membranas mostraron un incremento de  $j_{O_2}$  con la temperatura debido a un incremento en la cantidad de vacancias de oxígeno (ver *Figura 3.4*) y al aumento de la conductividad del ión oxígeno, como se ha observado con otros sistemas de perovskita [78]. A una temperatura dada, el valor de  $j_{O_2}$  disminuye de La50 a La00, como se ve en la *Figura 3.6*.

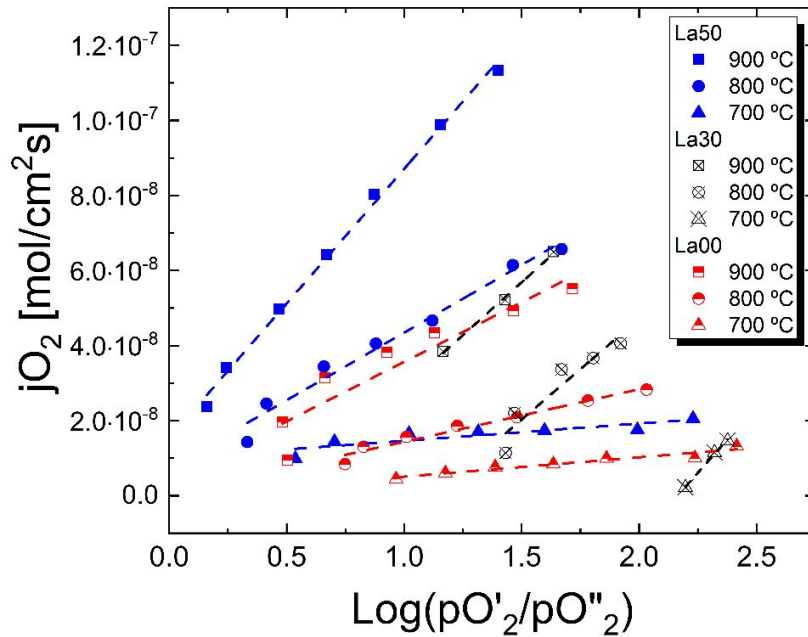


Figura 3.6: Variación del flujo de permeabilidad de oxígeno  $j_{O_2}$  de las muestras La50, La30 y La00 con  $\log(pO'_2/pO''_2)$  a diferentes temperaturas. Las mediciones se realizaron en muestras de 1.4 mm de espesor.

En un trabajo anterior [36] se concluyó que, para membranas con  $L \geq 1.1$  mm, la tasa de permeabilidad de oxígeno en las muestras de  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}$  y  $\text{Sm}$ ) se rige por la difusión en el interior del material en lugar del intercambio en la superficie. Basado en la alta conductividad eléctrica observada  $\sigma_{el} > 400 \text{ Scm}^{-1}$  para todas las muestras a  $T \leq 900 \text{ }^\circ\text{C}$  (Figura 3.5.a),  $j_{O_2}$  se puede expresar como

$$j_{O_2} = \frac{RT}{4^2 F^2 L} \overline{\sigma_{ion}} \ln(pO'_2/pO''_2) \quad (3.2)$$

La conductividad iónica promedio,  $(\overline{\sigma_{ion}})$ , para las muestras de La50, La30 y La00 se calcula a partir de los datos de la Figura 3.6 utilizando la ecuación (3.2).

En la Tabla 3.1 se sumen los valores de conductividad iónica y eléctrica obtenidos y su respectivas energías de activación, en el rango de temperatura de 600 - 900 °C. Mientras que

la conductividad eléctrica sigue la tendencia  $\sigma_{el}^{La50} > \sigma_{el}^{La00} > \sigma_{el}^{La30}$ , la conductividad iónica de la La30 es más alta, obteniendo que  $\bar{\sigma}_{ion}^{La30} > \bar{\sigma}_{ion}^{La50} > \bar{\sigma}_{ion}^{La00}$ . Los bajos valores de las energías de activación (<0.04 eV) para la conductividad eléctrica están de acuerdo con una conductividad eléctrica de tipo metálico, mientras que las energías de activación de ~1 eV para la conductividad iónica de las muestras La00 y La50 es consistente con el transporte de iones O en el interior del sólido. Por otro lado, la menor energía de activación y el alto valor de conductividad iónica para las muestras de La30 sugieren un rápido transporte de iones de O, probablemente debido a que la tensión de la red aumenta las concentraciones de defectos en las regiones de carga espacial o en los límites del borde grano [29].

| Muestra     | Conductividad iónica<br>[S/cm] |        |        | $E_a^{ion}$ [eV] | Conductividad eléctrica<br>[S/cm] |        |        | $E_a^{el}$ [eV] |
|-------------|--------------------------------|--------|--------|------------------|-----------------------------------|--------|--------|-----------------|
|             | 900 °C                         | 800 °C | 700 °C |                  | 800 °C                            | 700 °C | 600 °C |                 |
| <b>La00</b> | 0.030                          | 0.014  | 0.006  | 0.89             | 547                               | 672    | 865    | 0.02            |
| <b>La30</b> | 0.093                          | 0.054  | 0.079  | 0.16             | 385                               | 500    | 666    | 0.04            |
| <b>La50</b> | 0.067                          | 0.037  | 0.005  | 1.37             | 714                               | 926    | 1163   | 0.03            |

*Tabla 3.1: Valores de conductividad iónica, eléctrica y energías de activación para las muestras La50, La30 y La00 en el rango de temperatura de 600 – 900 °C.*

### 3.5 Conclusiones

Se sintetizaron óxidos de  $La_{0.5-x}Pr_xBa_{0.5}CoO_{3-\delta}$  con  $0 \leq x \leq 0.5$  a 1100 °C. Para concentraciones de praseodimio (x) entre 0 y 0.25, las muestras tienen una estructura cristalina cúbica y para los valores más grandes de x las muestras tienen una estructura ordenada catiónica tetragonal.

Se realizaron mediciones de conductividad eléctrica e iónica y también se analizó el contenido de oxígeno de tres de las muestras de la serie  $La_{0.5-x}Pr_xBa_{0.5}CoO_{3-\delta}$ , (x=0 La50, x=0.2 La30 y x=0.5 La00). Como resultado, se obtuvo que la muestra cúbica La50 tiene el mayor contenido de oxígeno en todo el rango de temperatura medido y que la incorporación de Pr en cantidades parciales genera una distorsión en la red cristalina, de modo que las conexiones con los átomos de oxígeno se debilitan generando así más vacancias, como en el

caso de La<sub>3</sub>O. Esta distorsión favorece la movilidad de los iones de oxígeno y, por lo tanto, se favorece también la conductividad iónica en estos materiales, pero al mismo tiempo dificulta el salto entre los orbitales  $Co3d-O2p$ , generando una conductividad eléctrica más baja en este material.

# Capítulo 4

---

## 4 Análisis estructural de la serie LPBC sintetizada a 1000°C.

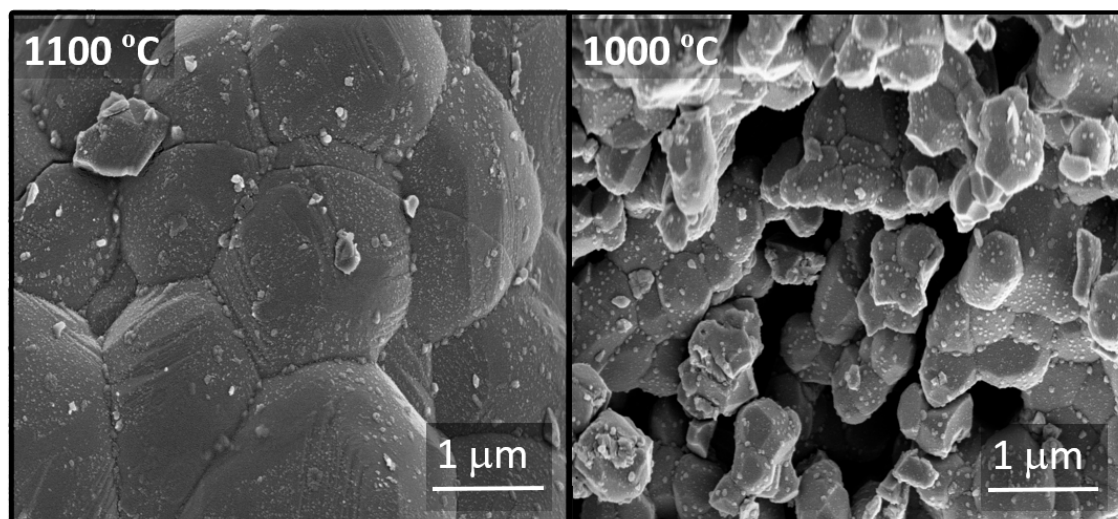
Tomando en consideración que la serie  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  sintetizada a 1100 °C presenta un tamaño de partícula y de cristalita del orden de los micrones se procedió a la obtención de las muestras a una menor temperatura para conseguir minimizar el tamaño de cristalita y de partícula. El objetivo fue conseguir muestras nanométricas, lo cual aumentaría el área activa para la reacción sólido/gas. Sin embargo, las condiciones de síntesis suaves dieron lugar a una microestructura única con una coexistencia de fases cristalinas.

En este capítulo se muestra un estudio detallado de la microestructura y estructura cristalina de las muestras obtenidas a 1000 °C utilizando de manera combinada las técnicas de DRX y HR-TEM.

### 4.1 Reducción de la temperatura de síntesis

Como se menciona anteriormente, para conseguir tamaños de granos más pequeños es necesario disminuir la temperatura a la cual son obtenidas las muestras. Por lo tanto, se comenzó por reducir la temperatura de a 50 °C realizando un tratamiento térmico a 1050 °C durante 4 hs en aire. Se pudo obtener la serie de muestras sin fases secundarias con polvos con tamaños de partículas de un orden menor que a 1100 °C y con una porosidad mayor. Al bajar la temperatura de síntesis 50 °C (1000 °C) más se pudo obtener la serie de muestras sin fases secundarias con una morfología muy similar a la obtenida a 1050 °C. Por debajo de los 1000 °C las muestras presentaban impurezas y por ende, toda la serie de muestras fue sintetizada a 1000 °C como se describe en la *sección 2.1.3*. Elegir la menor temperatura de

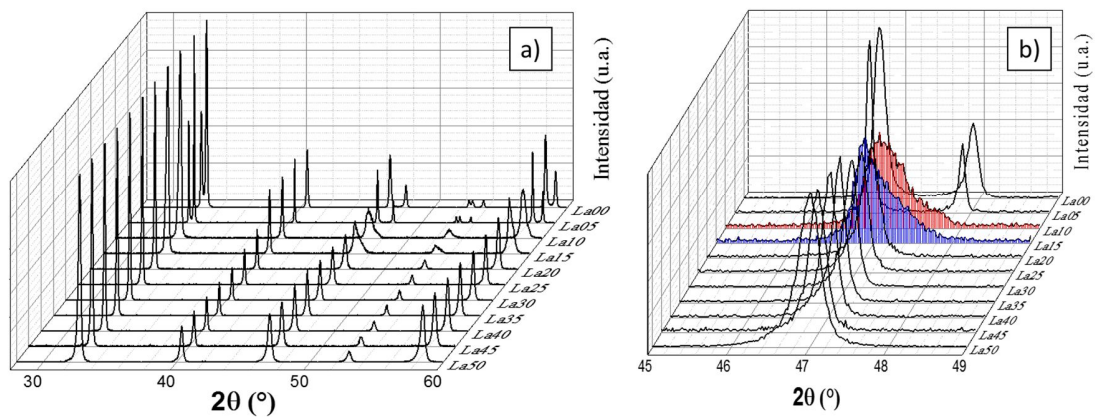
síntesis posible tiene también como objetivo final, además de la reducción del tamaño de partícula, reducir los costos de fabricación de los materiales a gran escala. En la *Figura 4.1* se presentan imágenes SEM a modo de ejemplo de la muestra La30 a 1100 °C y 1000 °C donde se puede apreciar la diferencia de tamaño de partícula y porosidad.



**Figura 4.1:** Imágenes SEM de la muestra La30 sintetizada a diferentes temperaturas, 1100 °C (izquierda) y 1000 °C (derecha).

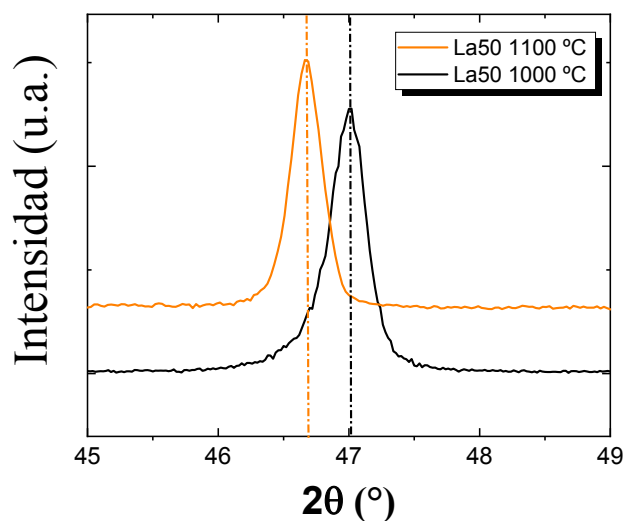
Teniendo en cuenta los resultados de los refinamientos de las muestras a 1100 °C, se intentó un análisis similar para los difractogramas adquiridos con el difractor de nuestro laboratorio. Sin embargo, si bien se pudieron asignar simetrías cúbicas ( $Pm\bar{3}m$ ) para  $0 \leq x \leq 0.30$  y una simetría tetragonal ( $P4/mmm$ ) para  $0.45 \leq x \leq 0.50$  de estos datos no era posible determinar la simetría de las muestras para  $0.35 \leq x \leq 0.40$ . Es decir, a qué valor de  $x$  (cantidad de Praseodimio en las muestras) ocurría la transición de fase en composición de cúbica a tetragonal. Esto se debía a que los patrones de difracción de rayos X de las muestras La10 y La15 no pudieron ser refinados efectivamente mediante el método de Rietveld, utilizando como modelo estructural de una fase única cúbica o tetragonal. Para poder realizar un análisis más preciso sobre las estructuras cristalinas de estas muestras se decidió realizar un estudio de difracción de rayos X con luz sincrotrón. En la *Figura 4.2.a.* se presentan los difractogramas medidos a temperatura ambiente en aire de la serie  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$

sintetizada a 1000 °C adquiridos en la línea D10B-XPD del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón de Campinas, Brasil y en la *Figura 4.2.b.* se presentan los mismos datos en el rango angular 45-49°. En esta última figura se puede ver cómo el pico comprendido en el rango angular 45-49° para las muestras La10 y La15, que se presentan coloreados, parecerían ser una mezcla entre el pico simple de las muestras ricas en lantano y el doble pico presente en las muestras ricas en praseodimio.



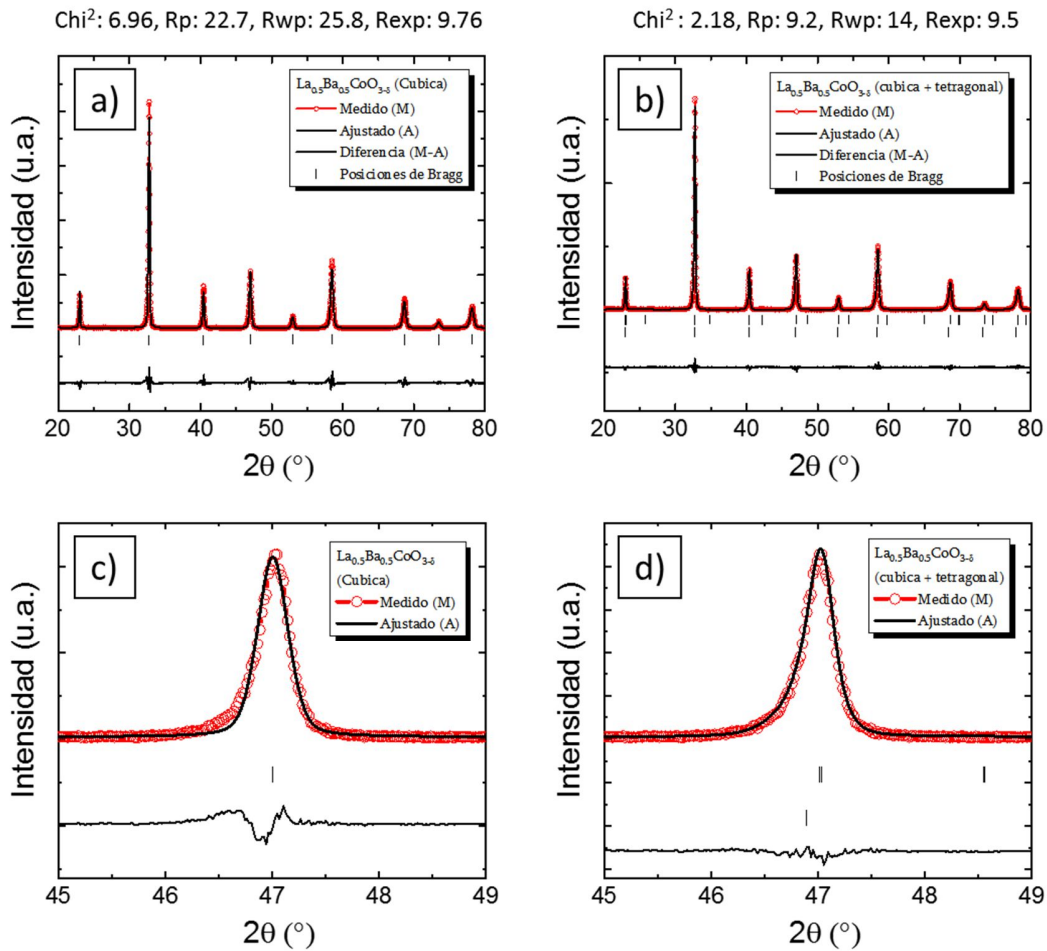
**Figura 4.2:** a) Difractogramas de la serie  $La_{0.5-x}Pr_xBa_{0.5}CoO_{3-\delta}$  sintetizada a 1000 °C adquiridos en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón de Campinas, Brasil. b) Se presenta el rango angular 45-49° para una mejor comprensión.

Los datos que se presentan en la *Figura 4.2* no sólo permitieron un correcto análisis de las estructuras cristalinas de las muestras La10 y La15, sino también permitieron revelar que las muestras ricas en lantano que se creían monofásicas y cúbicas, no lo eran. En la *Figura 4.3* se presentan los difractogramas de la muestra La50 sintetizada a 1000 °C y a 1100 °C en un rango angular de 45-49°. En esta imagen se puede ver que el difractograma de la muestra sintetizada a mayor temperatura presenta un pico simétrico mientras que la de menor temperatura no, lo cual fue un indicador de algún efecto microestructural. Esta asimetría se presenta en todos los difractogramas de las muestras que se creían cúbicas, es decir, para las muestras con un contenido de praseodimio  $x \leq 0.30$ . Esto mismo no fue observado para las muestras ricas en Praseodimio, La05 y La00, cuyos difractogramas a 1000 °C y a 1100 °C son similares y presentan una estructura tetragonal como fase única.



**Figura 4.3:** Difractogramas de la muestra La50 sintetizada a 1000 °C y a 1100 °C en el rango angular de 45-49°.

Frente a la sospecha de que las muestras con mayor contenido de lantano  $x \leq 0.40$  presentaban al menos dos estructuras cristalinas se procedió a refinar los patrones de difracción utilizando como modelo estructural una combinación de fases: una con simetría cúbica ( $Pm\bar{3}m$ ) y otra con simetría tetragonal ( $P4/mmm$ ). Comenzando el refinamiento de esta manera el ajuste de los parámetros resultaba muy complicado y las intensidades calculadas diferían de las observadas. Es por esto que se decidió realizar un paso previo al refinamiento del perfil global a través de un método denominado método de Le Bail. Este método extrae las intensidades ( $I_{hkl}$ ) y las posiciones de los picos de difracción con el fin de encontrar intensidades que sean adecuadas para determinar la estructura atómica de un material cristalino y refinar la celda unitaria. El procedimiento del refinamiento de los datos por este método es similar al realizado con Rietveld con la diferencia de que no se tienen en cuenta los átomos de la muestra, es decir, no se incluyen como parámetro de ajuste. La idea de este método es proponer un grupo espacial, refinar los parámetros de red junto con los parámetros instrumentales y estructurales que se incluyen en la función pseudo-Voigt (U, V y W) de esta manera de usar estos datos como semillas para el refinamiento de Rietveld.



**Figura 4.4:** Difractogramas de rayos X de la muestra La50 medidos y calculados por el método de Rietveld. En ambos casos se presentan los parámetros de fidelidad del ajuste. a) Se presenta el ajuste por el método de Rietveld considerando la presencia de una fase cúbica. b) Se presenta el ajuste considerando la presencia de dos fases, cúbica y tetragonal. c) y d) Se presenta el rango angular 45-49° de las figuras a y b respectivamente.

En la *Figura 4.4* se presenta a modo de ejemplo dos refinamientos por el método de Rietveld de la muestra La50 sintetizada a 1000 °C. En la figura *Figura 4.4.a.* se muestra el ajuste al considerar que la muestra posee una estructura cristalina cúbica como única fase y en la figura *Figura 4.4.b.* considerando que hay una estructura cúbica y una tetragonal. En ambas figuras se presentan los perfiles medidos, calculados y la diferencia entre ambos; y en la parte superior de cada figura se presentan los parámetros de fidelidad del ajuste. En las *Figura 4.4.c)* y *d)* se presenta el rango angular de 45-49° de las figuras a y b, respectivamente. Se puede apreciar en la *Figura 4.4.c)* que al considerar solo la estructura cúbica la asimetría

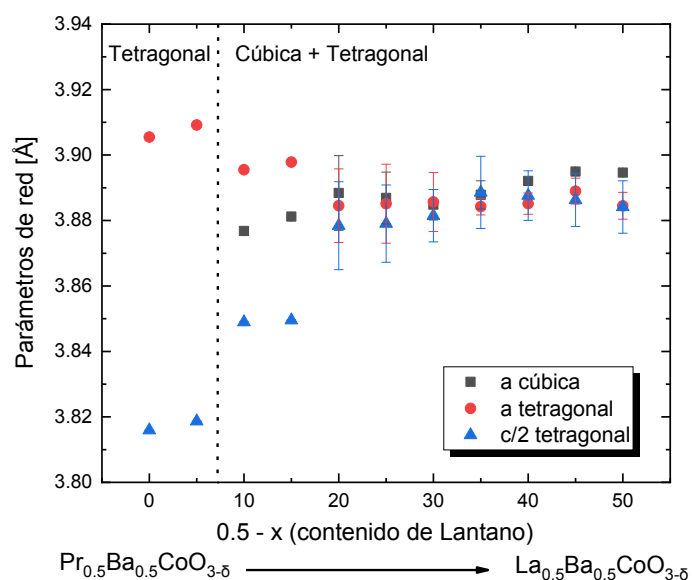
del pico mencionada anteriormente no se ajusta correctamente pero si lo hace cuando se considera una mezcla de fases cúbica y tetragonal, como se ve en la *Figura 4.4.d*). Esta mejora en los refinamientos al considerar la coexistencia de fases se observó en todas las muestras con un contenido de praseodimio  $x \leq 0.40$ .

Con el criterio de una coexistencia de fases se refinaron todas las muestras y los resultados se presentan en la *Tabla 4.1*. En la misma se pueden ver los porcentajes de cada estructura cristalina presente en cada una de las muestras y sus parámetros de red como así también los valores de los factores de confiabilidad para cada ajuste. Estos datos corresponden a valores promedio, es decir, los refinamientos se realizaron utilizando diferentes “semillas” dando lugar a resultados con una cierta dispersión que se ha tenido en cuenta en el cálculo de los errores. De estos resultados podemos decir que las perovskitas de composición  $0 \leq x \leq 0.40$  presentan una mezcla de fases cúbica y tetragonal, donde esta última es la fase mayoritaria en todos los casos. Las muestras La00 y La05 presentan una estructura cristalina tetragonal como única fase.

| Muestra     | % cúbica | % Tetragonal | Cúbica          | Tetragonal      |                 | Factores de confiabilidad |      |      |      |
|-------------|----------|--------------|-----------------|-----------------|-----------------|---------------------------|------|------|------|
|             |          |              | a [Å]           | a [Å]           | c [Å]           | Chi <sup>2</sup>          | Rp   | Rwp  | Rexp |
| <b>La50</b> | 45 ± 4   | 55 ± 4       | 3.8946 ± 0.0004 | 3.8845 ± 0.004  | 7.77 ± 0.02     | 2.134                     | 9.42 | 13.9 | 9.52 |
| <b>La45</b> | 38 ± 1   | 62 ± 1       | 3.8950 ± 0.0005 | 3.889 ± 0.004   | 7.77 ± 0.02     | 2.464                     | 19.6 | 22.2 | 14.1 |
| <b>La40</b> | 34 ± 5   | 66 ± 5       | 3.8921 ± 0.0003 | 3.885 ± 0.003   | 7.78 ± 0.02     | 2.538                     | 63.1 | 19.5 | 12.3 |
| <b>La35</b> | 32 ± 1   | 68 ± 1       | 3.888 ± 0.004   | 3.884 ± 0.003   | 7.78 ± 0.02     | 2.536                     | 19   | 21   | 13.2 |
| <b>La30</b> | 35 ± 30  | 65 ± 30      | 3.885 ± 0.005   | 3.886 ± 0.009   | 7.76 ± 0.02     | 2.635                     | 17.3 | 20.6 | 12.7 |
| <b>La25</b> | 34 ± 38  | 66 ± 39      | 3.887 ± 0.008   | 3.89 ± 0.01     | 7.76 ± 0.02     | 1.406                     | 8.07 | 11.6 | 9.75 |
| <b>La20</b> | 29 ± 29  | 71 ± 29      | 3.89 ± 0.01     | 3.89 ± 0.01     | 7.76 ± 0.03     | 2.822                     | 86.8 | 22.7 | 13.5 |
| <b>La15</b> | 50 ± 5   | 50 ± 5       | 3.8812 ± 0.0002 | 3.8979 ± 0.0006 | 7.6991 ± 0.0003 | 2.886                     | 20.3 | 22.7 | 13.4 |
| <b>La10</b> | 31 ± 5   | 69 ± 5       | 3.8768 ± 0.0001 | 3.8955 ± 0.0004 | 7.6979 ± 0.0004 | 3.116                     | 11.9 | 15.3 | 8.65 |
| <b>La05</b> | 0 -      | 100 -        | - -             | 3.9092 ± 0.0001 | 7.6374 ± 0.0001 | 3.24                      | 24   | 24.7 | 13.7 |
| <b>La00</b> | 0 -      | 100 -        | - -             | 3.9055 ± 0.0001 | 7.6319 ± 0.0001 | 3.54                      | 13.9 | 18.8 | 10   |

*Tabla 4.1: Porcentajes de cada estructura cristalina presente en cada una de las muestras y sus parámetros de red como así también los valores de los factores de confiabilidad para cada ajuste.*

Para una mejor interpretación de estos resultados se presenta en la *Figura 4.5* la variación de los pseudo parámetros de red de las estructuras cúbica y tetragonal ( $a = b = c$  para  $Pm3m$   $a = b \approx c/2$  para  $P4/mmm$ ) en función del contenido de lantano. Como se puede observar en esta figura, las muestras con alto contenido de lantano ( $La \geq 0.20$ ) presentan parámetros de red muy similares para ambas fases. A medida que disminuye el contenido de lantano, las muestras tienden a ser más "tetragonales" con una mayor separación del parámetro de red pseudo cúbico entre las fases cúbica y tetragonal. La presencia de dos fases en las muestras ricas en lantano fue confirmada por HR-TEM como se describe en la sección siguiente.



*Figura 4.5: Variación de los parámetros de red de la estructura cúbica ( $a = b = c$ ) y pseudo cúbica ( $a = b, c' = c/2$  para la tetragonal) con el contenido de lantano ( $0.5-x$ ) para la serie  $La_{0.5-x}Pr_xBa_{0.5}CoO_{3-\delta}$ .*

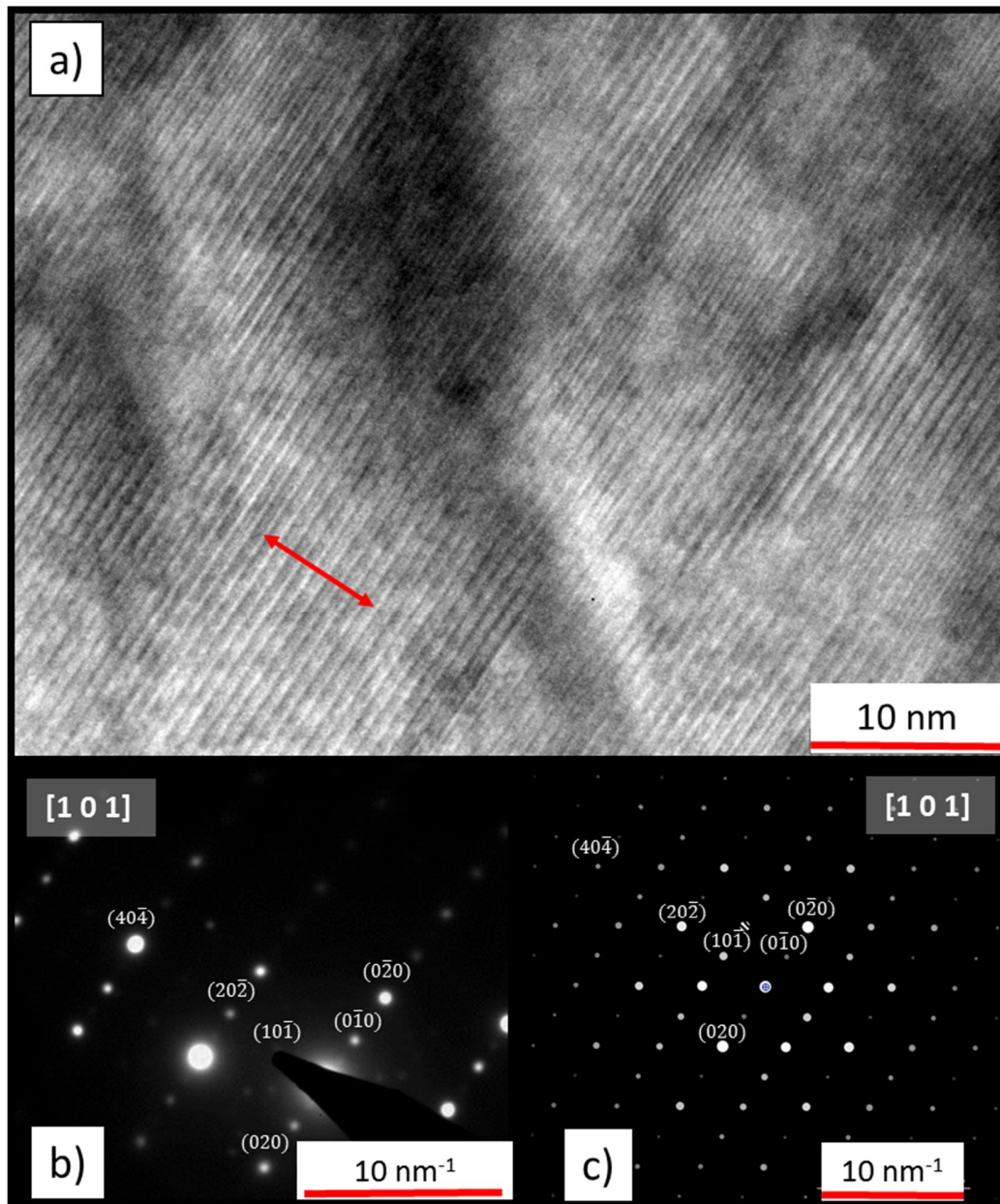
## 4.2 Análisis de resultados obtenidos por HR-TEM

Teniendo como objetivo confirmar los resultados obtenidos del análisis de los datos de XRD, las muestras La15 y La45 fueron preparadas como se describe en la *sección 2.3.3* para ser observadas por TEM.

El primer paso para analizar las muestras fue obtener imágenes de calidad de alta resolución y patrones de difracción en diferentes partículas de la muestra. Se trató de obtener al menos 3 imágenes de cada muestra para realizar un análisis representativo. El segundo paso fue obtener las transformadas de Fourier de las imágenes de manera de poder complementar la información con los patrones de difracción obtenidos. Como tercer paso, se procedió a indexar los patrones de difracción utilizando el programa JEMS [66]. Ingresando el grupo espacial, posiciones de los átomos y parámetros de red (obtenidos del análisis realizado por el método de Rietveld) este programa busca los posibles ejes de zona que den como resultado un patrón de difracción como el que se está analizando. Los posibles ejes de zona se simulan y se comparan con el patrón de difracción y/o las transformadas de Fourier obtenidas a partir de las imágenes de TEM de manera tal de poder confirmar que la asignación de estructura fue adecuada.

En la *Figura 4.6.a.* se presenta una imagen de HR-TEM de la muestra La15 donde se puede observar el ordenamiento catiónico en capas, tal como se presentó en la *Figura 3.3.a.*, con líneas más claras y otras más oscuras. Para poder medir la distancia entre dichos planos se midió la distancia entre 10 de ellos (la distancia entre 10 líneas claras, por ejemplo) como se marca con la flecha roja. Esta distancia fue medida varias veces debido a que la medición no es muy precisa y para obtener mayor estadística. El valor medido fue de  $7.8 \pm 0.2 \text{ \AA}$  coincidente con el valor del parámetro  $c$  de la celda tetragonal refinada por el método de Rietveld,  $c = 7.6991 \pm 0.0003 \text{ \AA}$ . Esto nos estaría indicando que la muestra La15 presenta como una de sus fases una estructura tetragonal acorde al resultado obtenido por Rietveld.

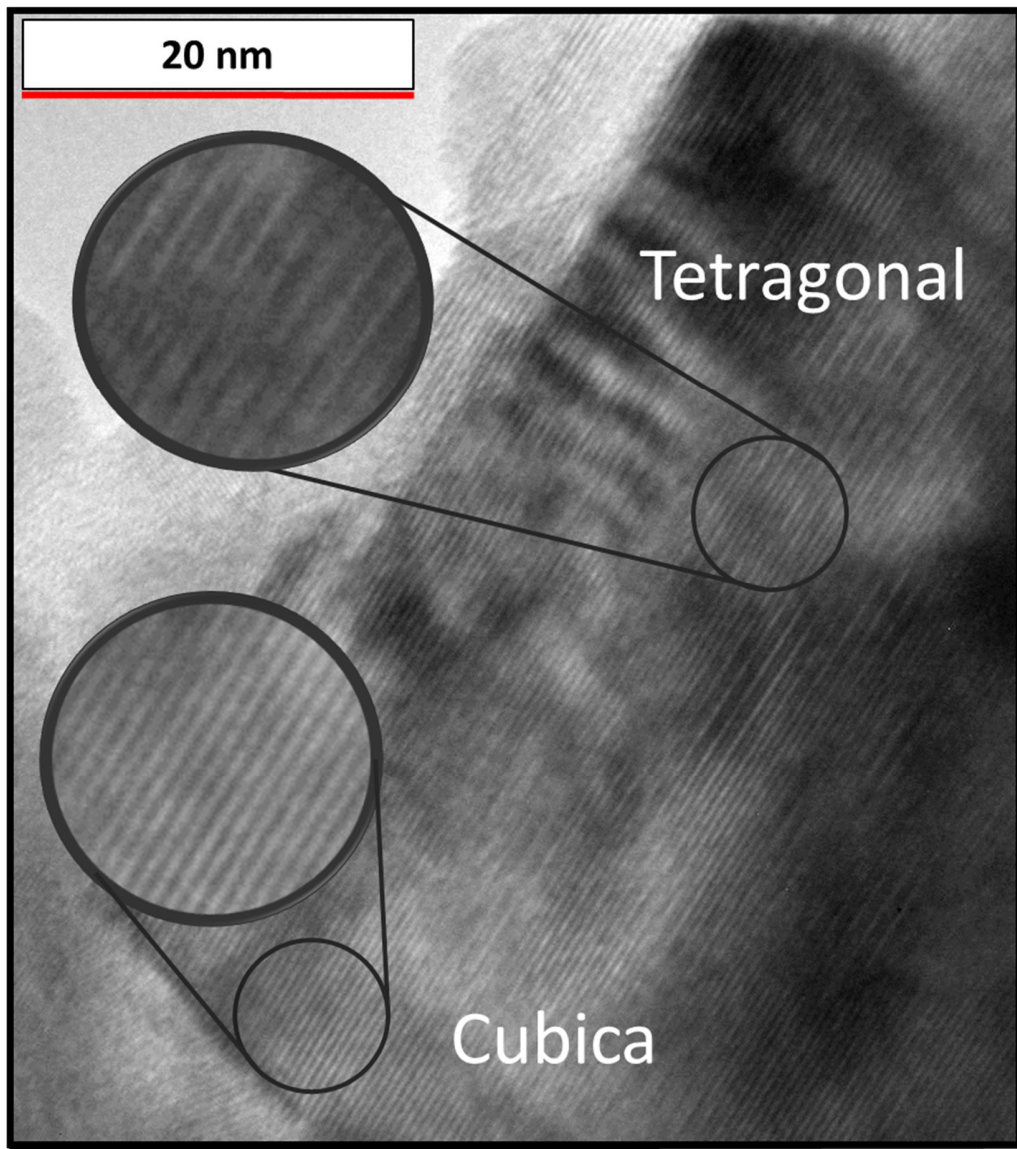
Se presenta también en la *Figura 4.6.b.* el patrón de difracción correspondiente a la zona de la muestra expuesta en la figura *a*, el cual puede ser indexado como fase tetragonal con un parámetro de red pseudocúbica de  $a = b = 3.9 \pm 0.2 \text{ \AA}$  y  $c/2 = 3.9 \pm 0.2 \text{ \AA}$  que están de acuerdo con los valores obtenidos de los refinamientos de Rietveld. La *Figura 4.6.c.* es una simulación del eje de zona [101] que se propone como resultado del análisis del patrón de difracción. Este resultado corresponde a un eje de zona de una estructura tetragonal de grupo espacial ( $P4/mmm$ ). No se encontraron resultados posibles compatibles con la estructura cúbica propuesta ( $Pm\bar{3}m$ ).



**Figura 4.6:** a) Imagen de HR-TEM de la muestra La15. Se presenta también b) el patrón de difracción correspondiente a la zona de la muestra expuesta en a), y c) la simulación del eje de zona que se propone como resultado del análisis.

En la *Figura 4.7* se presenta una imagen HR-TEM de la muestra La45 donde se pueden observar zonas con el orden típico en capas de la estructura tetragonal, que se convierte suavemente en la estructura cúbica con una coincidencia perfecta entre los parámetros de red

de acuerdo con los observados por XRD (véase en la *Figura 4.7* círculos de áreas amplificadas con estructuras típicas tetragonales y cúbicas). En esta imagen también se han medido las distancias entre planos obteniendo como resultado  $a_{\text{cúbica}} = 3.9 \pm 0.2 \text{ \AA}$  y  $c_{\text{tetragonal}} = 7.9 \pm 0.2 \text{ \AA}$ .



*Figura 4.7: a) Imagen de HR-TEM de la muestra La<sub>45</sub>.*

### 4.3 Conclusiones

Con el objetivo de obtener toda la serie de muestras con una microestructura más favorable para las propiedades catalíticas que la obtenida al realizar el tratamiento de síntesis a 1100 °C, se redujo en 100 °C dicha temperatura.

A 1000 °C se pueden obtener toda la serie de muestras con tamaños de partículas, ~200 nm, un orden menor que a 1100 °C y con una porosidad mayor. No todas las muestras ahora obtenidas presentan una única fase como estructura cristalina. Las perovskitas de composición  $0 \leq x \leq 0.40$  (La50, La45, ..., La10) presentan una coexistencia de fases cúbica y tetragonal, donde esta última es la fase mayoritaria en todos los casos. De hecho, en las imágenes obtenidas por HR-TEM se puede observar que ambas fases están íntimamente mezcladas. Las muestras La00 y La05 en cambio, presentan una estructura cristalina tetragonal como única fase.

# Capítulo 5

---

## **5 Estudio de los estados de oxidación del Co y Pr por Espectroscopía de Absorción de Rayos X (XANES)**

Como se explicó en el capítulo introductorio el Co juega un rol crucial en las propiedades de las cobaltitas pensadas como electrodos en celdas SOFC y SOEC debido a la capacidad que tiene este catión de presentarse en tres estados de oxidación diferente. La valencia mixta de este catión permite generar portadores de carga electrónicos tipo hueco-electrón o tipo electrón, así como acomodar una gran cantidad de defectos de oxígeno en la red para compensar estas variaciones de carga. En estos compuestos no sólo el Co puede presentar más de un estado de oxidación sino también el Pr que puede estar tanto en estado  $\text{Pr}^{3+}$  como  $\text{Pr}^{4+}$ .

En este capítulo se pretende estudiar el comportamiento químico del Pr en las muestras  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  y su vinculación con el Co. Para ello se miden los bordes de absorción K-Co y  $L_2$ -Pr por Espectroscopía de Absorción de Rayos X en todo el rango de composiciones y en dos de ellas se realizan medidas en función de la temperatura y la presión parcial de oxígeno. Estos resultados serán correlacionados más adelante con la información electroquímica para una mejor comprensión de los mecanismos de reacción del electrodo y el rol de los diferentes sustituyentes en la serie  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ .

## 5.1 Introducción al análisis de los datos XANES

### 5.1.1 Corrección de la energía

El primer paso a realizar en el análisis de los datos de XANES es controlar que los valores de energía están correctamente calibrados y, en caso de ser necesario, corregir los valores de energía utilizando como patrón un material donde el valor del borde de absorción es bien conocido. En este trabajo se utilizó Co metálico ( $E_0 = 7.7089$  KeV) en las mediciones del borde K-Co y Mn ( $E_0 = 6.5390$  KeV) para las mediciones de borde L<sub>2</sub>-Pr.

Para realizar este control se procede a medir el valor de  $E_0$  (como se explica a la sección siguiente) del Co metálico y el Mn modificando la *Ecuación (2.10)* de la siguiente manera:

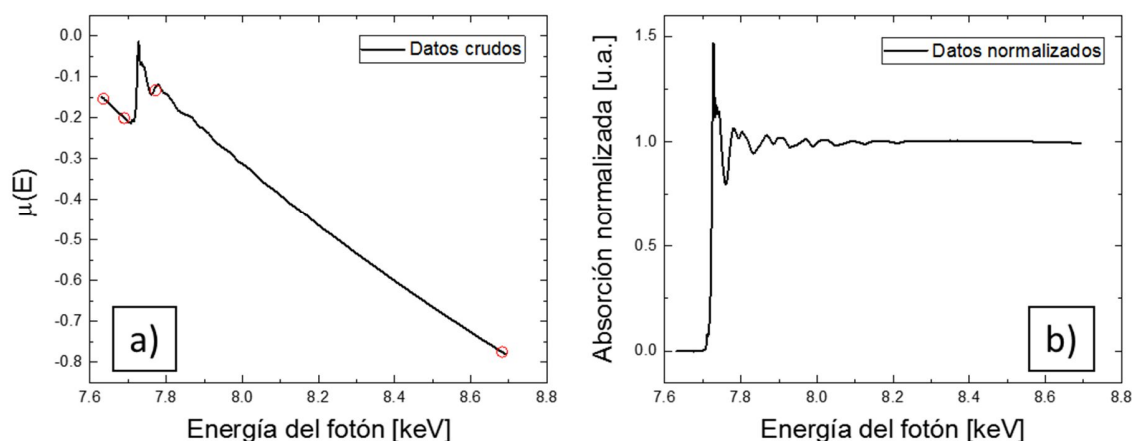
$$\mu x = \text{Ln} \left( \frac{I_t}{I_{ref}} \right) \quad (5.1)$$

para luego comparar los resultados con los valores de tabla. Es importante aclarar que en cada medición se mide el borde de absorción de la muestra deseada y el material de referencia simultáneamente (ver *Figura 2.4*) por lo tanto este control se puede realizar en cada medida.

### 5.1.2 Normalización de los datos

El paso siguiente a la corrección de energía en el análisis de los datos de XANES es la normalización de los espectros. La normalización estandariza los espectros de XANES para eliminar variaciones entre las muestras debido a los efectos de la concentración del elemento absorbente. Las diferencias en las características entre los espectros normalizados se atribuyen a las diferencias en el entorno de coordinación local del ión de prueba. La *Figura 5.1* muestra un espectro del borde K del Co de la muestra La30 crudo y normalizado. La pendiente descendente en un espectro de transmisión, como lo es en nuestro caso, se produce porque la absorción total de la muestra disminuye al aumentar la energía de los rayos X incidentes, de modo que se transmiten más rayos X a través de la muestra a energías de rayos X superiores y  $\ln(I_0/I_i)$  (*Ecuación (2.10)*) disminuye. Las muestras con una absorción total

más grande tendrán una pendiente más pronunciada que las muestras con una absorción total menor.



**Figura 5.1:** Espectros XANES del borde K-Co de la muestra La30 a) crudos y b) normalizados.

El proceso de normalización implica realizar una regresión al espectro XANES en la región del pre pico (-200 a -30 eV antes de la energía del borde) y la región posterior al borde (50-1000 eV por encima de la energía del borde) delimitadas por los pequeños círculos en la *Figura 5.1.a*. Usualmente, se utiliza una función lineal para realizar la regresión en la región anterior al borde, y una función lineal o cuadrática para la región posterior al borde. En este trabajo se utilizó una función lineal y una cuadrática para la región pre y post borde, respectivamente. Estas líneas se extrapolan al borde de absorción,  $E_0$ , y la diferencia de absorción entre estas líneas proyectadas en  $E_0$  se denomina paso de borde. Los espectros  $\mu(E)$  normalizados se producen restando la línea anterior al borde de todo el espectro de datos y luego dividiendo el espectro por la altura del paso. En el espectro normalizado, la región anterior al borde se encuentra a lo largo de la absorción cero y el paso del escalón es 1 (*Figura 5.1.b*). Es importante que el procedimiento de normalización se aplique consistentemente entre las muestras y los patrones.

### 5.1.3 Determinación de $E_0$

No existe consenso acerca de la metodología a seguir en el análisis de los espectros de XANES del Co y Pr. Los criterios más utilizados en la literatura se pueden encuadrar en dos metodologías diferentes: 1) el análisis de la energía de la línea blanca del elemento seleccionado, y 2) el análisis de la energía del borde de absorción del elemento. En este último caso, se definirá la energía del borde de absorción  $E_0$  como la correspondiente al máximo absoluto de la derivada del coeficiente  $\mu$  respecto de la energía,  $\frac{\partial\mu}{\partial E}$ , o lo que es lo mismo el cero de la derivada segunda,  $\frac{\partial^2\mu}{\partial^2E}$ . De esta manera es posible determinar en forma cuantitativa el estado de oxidación de los materiales bajo estudio. A lo largo de este capítulo utilizaremos la metodología 2) y se harán los análisis correspondientes considerando la energía del borde de absorción.

### 5.1.4 Análisis por combinación lineal de patrones

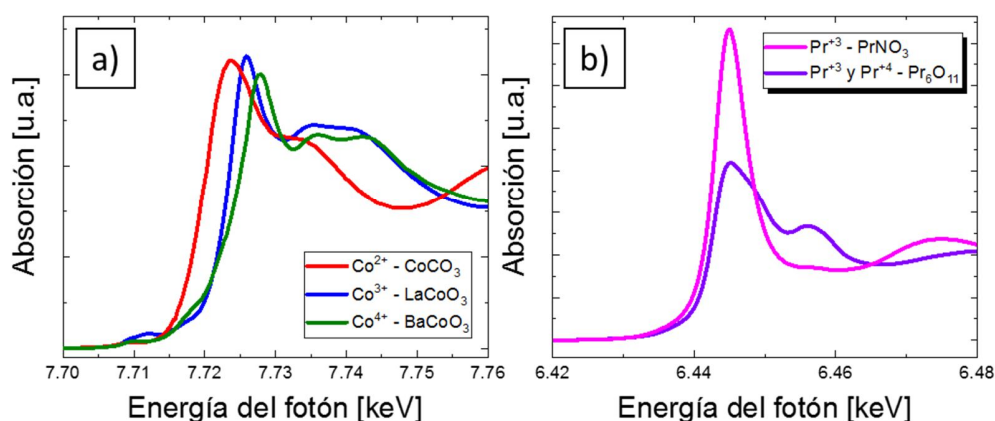
El principio subyacente del análisis por combinación lineal de patrones (Linear Combination Fitting - LCF) es la naturaleza aditiva de la absorción de cada especie en la muestra. Este ajuste implica modelar el espectro para una muestra de especiación química desconocida utilizando espectros de patrones representativos. Matemáticamente,

$$Modelo = \sum_i f_i(STD_i) \quad (5.2)$$

donde “Modelo” representa el ajuste de mínimos cuadrados al espectro de muestra sobre un rango de energía seleccionado, y  $f_i$  representa los factores de escala aplicados a cada espectro del estándar correspondiente ( $STD_i$ ) a través de ese rango de energía del ajuste. De esta manera es posible determinar, si contamos con los patrones adecuados, el porcentaje de estados de oxidación presente en la muestra.

El rango de energía para ajustar un espectro XAS utilizando LCF es flexible, siempre que los datos sobre ese rango estén disponibles tanto para muestras como para los estándares.

Debido a que la característica dominante en un espectro de XANES es la línea blanca, esta característica tendrá la mayor influencia en el resultado de ajuste de XANES. Por lo tanto, LCF es particularmente sensible a diversas especies químicas cuando cada especie ofrece características únicas en la región de la línea blanca. En la *Figura 5.2* se presentan los espectros patrones del a) Co:  $\text{Co}^{2+}$  ( $\text{CoCO}_3$ ),  $\text{Co}^{3+}$  ( $\text{LaCoO}_3$ ) y  $\text{Co}^{4+}$  ( $\text{BaCoO}_3$ ); y del b) Pr:  $\text{Pr}^{3+}$  ( $\text{PrNO}_3$ ) y  $\text{Pr}^{3+}$ - $\text{Pr}^{4+}$  ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ). Como se puede ver, cada espectro patrón del Co permite determinar de manera directa el valor de  $E_0$ , con lo cual es posible determinar a través de LCF el porcentaje de cada estado de oxidación presente en la muestra. Por otro lado, en el caso del Pr no es posible determinar el valor de  $E_0$  del  $\text{Pr}^{4+}$  debido a que una de las líneas blancas correspondientes al  $\text{Pr}^{4+}$  se superpone con la línea blanca del  $\text{Pr}^{3+}$ , por lo tanto, en este caso no es posible realizar el LCF. Por este motivo, se ha utilizado un criterio diferente en el análisis del borde  $L_2$ -Pr que se explicará con detalle en la *sección 5.3*.



**Figura 5.2:** a) Espectros XANES del borde K-Co de los patrones utilizados para  $\text{Co}^{2+}$  ( $\text{CoCO}_3$ ),  $\text{Co}^{3+}$  ( $\text{LaCoO}_3$ ) y  $\text{Co}^{4+}$  ( $\text{BaCoO}_3$ ); b) Espectros XANES del borde  $L_2$ -Pr de los patrones utilizados para  $\text{Pr}^{3+}$  ( $\text{PrNO}_3$ ) y  $\text{Pr}^{3+}$ - $\text{Pr}^{4+}$  ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ).

## 5.2 Análisis del estado de oxidación del Co

En la *Figura 5.3.a* se presentan los espectros XANES del borde K-Co de toda la serie de muestras  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  y de los patrones utilizados para  $\text{Co}^{2+}$  ( $\text{CoCO}_3$ ),  $\text{Co}^{3+}$  ( $\text{LaCoO}_3$ ) y  $\text{Co}^{4+}$  ( $\text{BaCoO}_3$ ). En la misma se indica que la línea blanca (línea de absorción

principal) tiene su origen en las transiciones  $1s \rightarrow 4p$  permitidas por la regla de selección de dipolo eléctrico (Recordar que el orbital  $4p$  está vacío en la configuración electrónica del cobalto:  $[\text{Ar}] 3d^7 4s^2$ ). Las oscilaciones observadas a mayores energías se deben a fenómenos de dispersión múltiple del fotoelectrón en átomos de la primera esfera de coordinación del Co. Las mismas contienen información sobre el tipo de entorno (tetraédrico, octaédrico, etc.). A energías menores que el borde de absorción principal se observa un pico, llamado pre-pico, de baja altura atribuido a transiciones  $1s \rightarrow 3d$ . De su estudio es posible obtener información estructural del material y estado de spin del Co [79,80]. A pesar de que las transiciones  $1s \rightarrow 3d$  están prohibidas, experimentalmente estas transiciones se ven débilmente pero no están ausentes para compuestos centro-simétricos. En este tipo de átomos, los mecanismos de acoplamiento más probables son el acoplamiento cuadripolar directo o el acoplamiento dipolar permitido [81,82]. De un primer análisis de esta figura podemos ver que no hay diferencias significativas en los espectros XANES en función de la composición y que los mismos “coinciden” mayormente con el patrón de  $\text{Co}^{3+}$  y  $\text{Co}^{4+}$ . Para conocer el estado de oxidación promedio del Co en la serie en estudio se decidió realizar la derivada segunda de la absorción en función de la energía del fotón donde el cero principal de esta gráfica es el valor de  $E_0$  como se marca con una flecha en la *Figura 5.3.b*. El resultado de ese análisis se presenta en la *Figura 5.3.c* donde se presentan también los valores de  $E_0$  de los patrones utilizados. Vemos que el valor promedio del estado de oxidación para todas las muestras es un valor entre  $\text{Co}^{3+}$  y  $\text{Co}^{4+}$  que es lo esperado para la neutralidad de carga para la composición  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ .

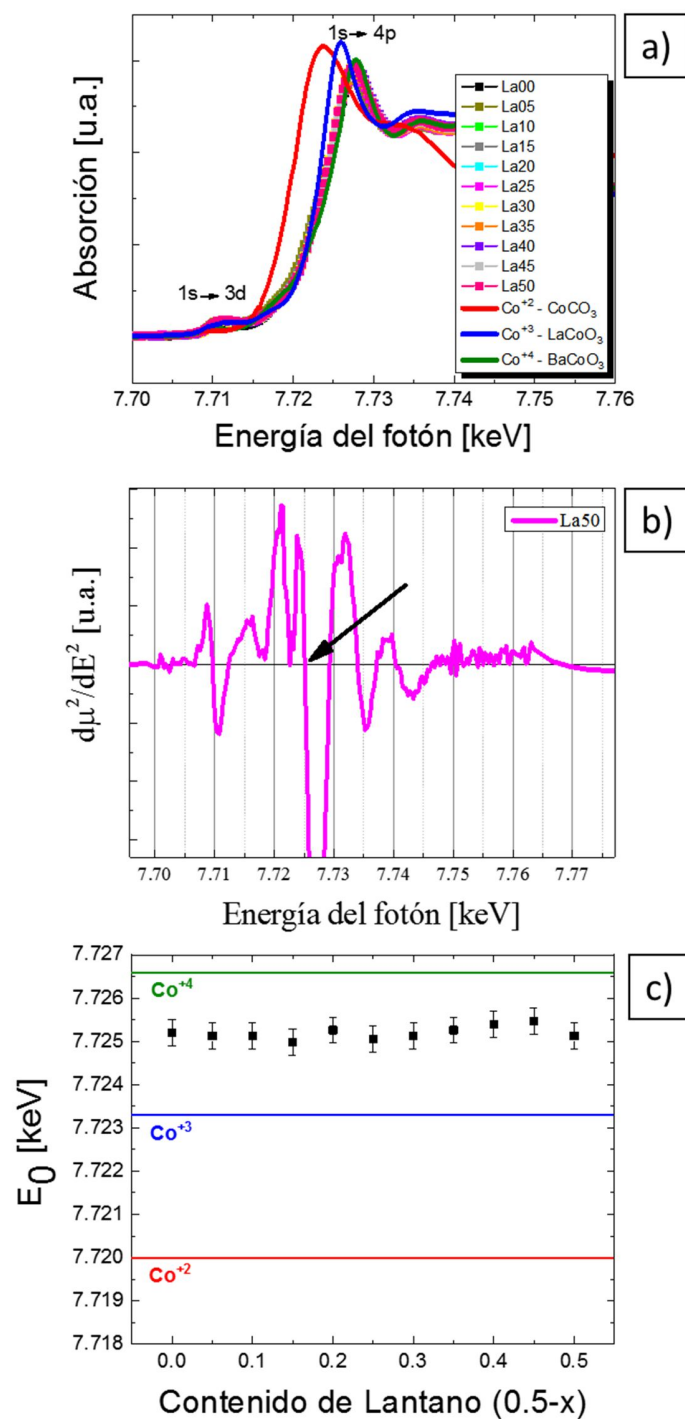
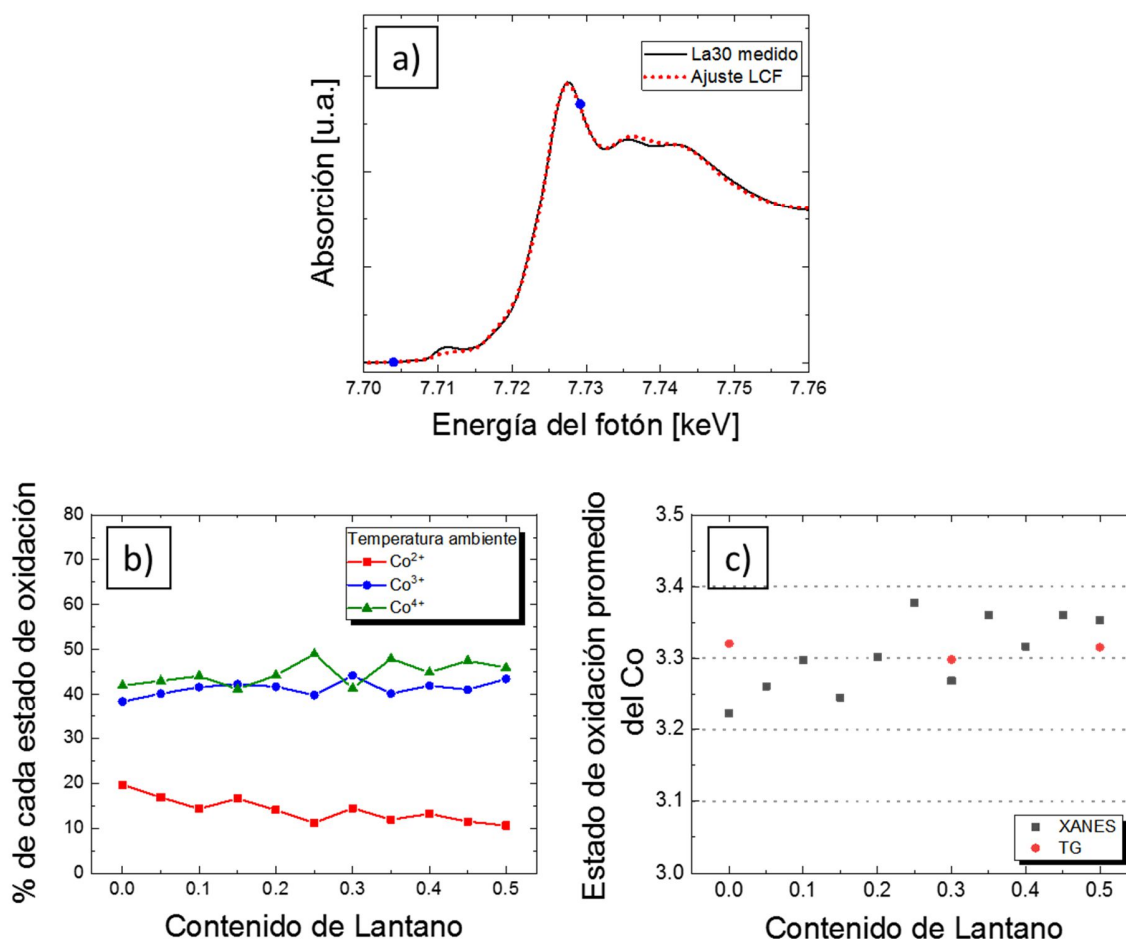


Figura 5.3: a) Espectros XANES del borde K-Co de toda la serie de muestras  $La_{0.5-x}Pr_xBa_{0.5}CoO_{3-\delta}$  y de los patrones utilizados para  $Co^{2+}$  ( $CoCO_3$ ),  $Co^{3+}$  ( $LaCoO_3$ ) y  $Co^{4+}$  ( $BaCoO_3$ ). b) Derivada segunda del espectro de absorción en función de la energía para la muestra La50 donde se indica a modo de ejemplo la selección del borde  $E_0$ . c) Valores de  $E_0$  en función de la composición a temperatura ambiente.

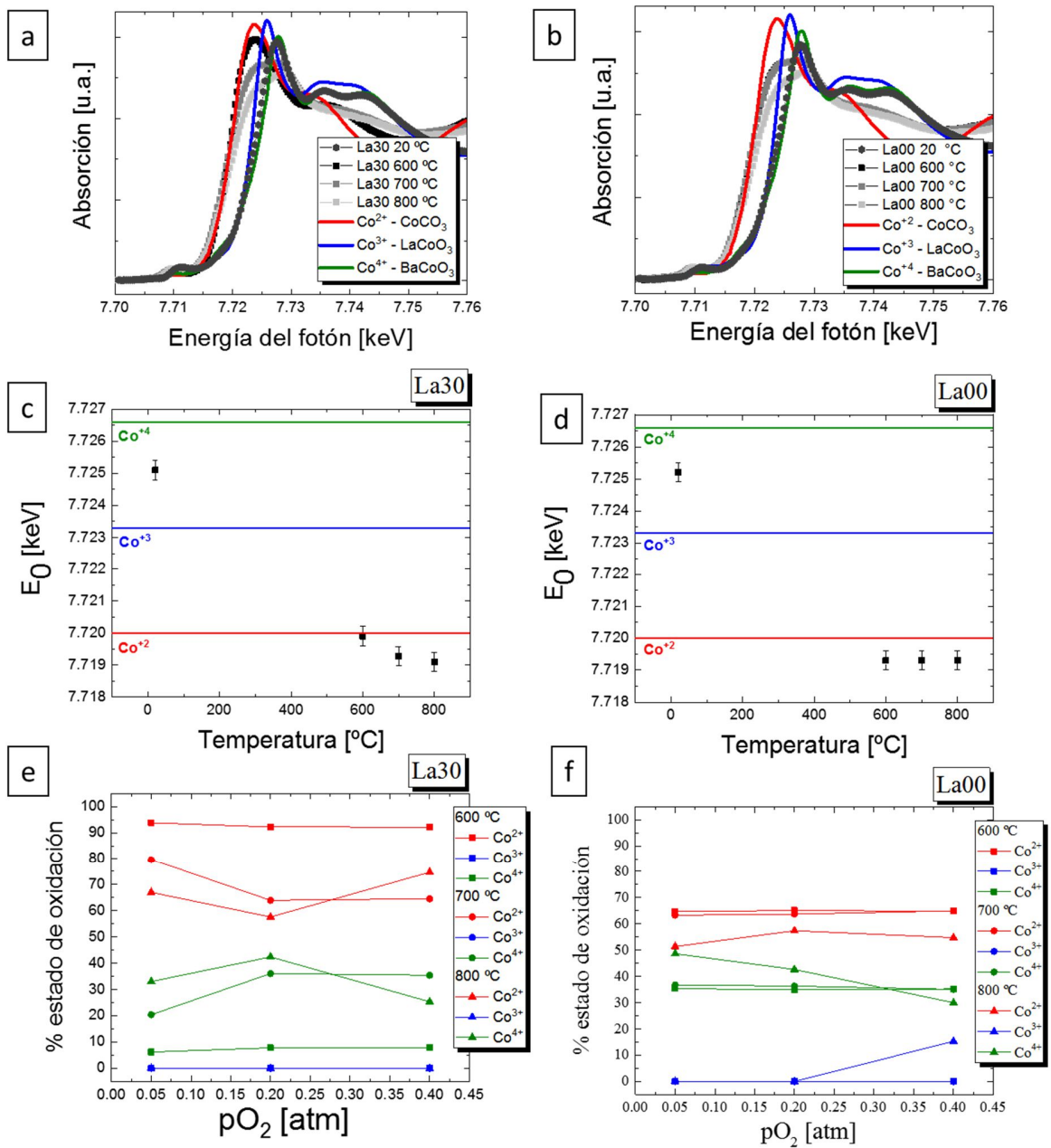
En la *Figura 5.4.a* se presenta de manera de ejemplo un ajuste LCF de la muestra La30 medida a temperatura ambiente. Lo importante de este ajuste es que sea de buena calidad en la zona de  $E_0$  y la línea blanca, que sería la zona delimitada por los puntos azules en la figura. De este análisis se pudo extraer el porcentaje de cada estado de oxidación presente en la muestra, los cuales se presentan en la *Figura 5.4.b*. Podemos decir que en general las muestras presentan en mayor medida cobalto en estado de oxidación  $\text{Co}^{3+}$ , luego  $\text{Co}^{4+}$  y en menor proporción  $\text{Co}^{2+}$ . Este resultado se ha visto en muestras similares como por ejemplo  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  [80].



**Figura 5.4:** a) Espectro XANES K-Co de la muestra La30 a temperatura ambiente y el correspondiente ajuste por LCF. b) Porcentaje de cada estado de oxidación del Co presente en cada muestra a temperatura ambiente. c) Valor del estado de oxidación promedio del Co calculado por XANES y TG.

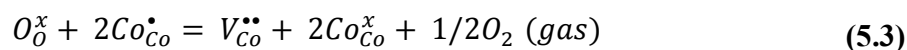
De los porcentajes presentados en la *Figura 5.4.b* se calculó el estado de oxidación promedio del Co y se lo comparó con el valor del estado de oxidación promedio estimado a partir de los datos de termogravimetría (TG) y ambos datos se presentan en la *Figura 5.4.c*. Para este último se asumió que el estado de oxidación del Pr es +3 en todos los casos para simplificar el cálculo. Se puede observar que los datos obtenidos por ambas técnicas experimentales son consistentes quedando los valores para todas las composiciones entre  $\text{Co}^{3.2+}$  y  $\text{Co}^{3.4+}$ .

Las muestras La30 y La00 han sido medidas, además, a 600, 700 y 800°C en función de la  $p\text{O}_2$  utilizando atmósferas con un 5%, 20% y 40% de  $\text{O}_2$ . La *Figura 5.5.a* presentan los espectros XANES del borde K-Co para la muestra La30 en función de la temperatura en aire. Como ayuda para el análisis visual de los datos se presentan también los espectros XANES de los patrones utilizados. Se puede observar que al aumentar la temperatura los bordes de absorción se desplazan a valores de menores energías indicando una disminución en el estado de oxidación promedio del Co presente en la muestra. En la *Figura 5.5.c* se presentan los valores de  $E_0$  para la muestra La30 en función de la temperatura en aire y en la *Figura 5.5.d* los porcentajes de cada especie presentes en la muestra La30 en función de la temperatura y  $p\text{O}_2$ . Las *Figura 5.5.b, d y f* presentan la misma información para la muestra La00.



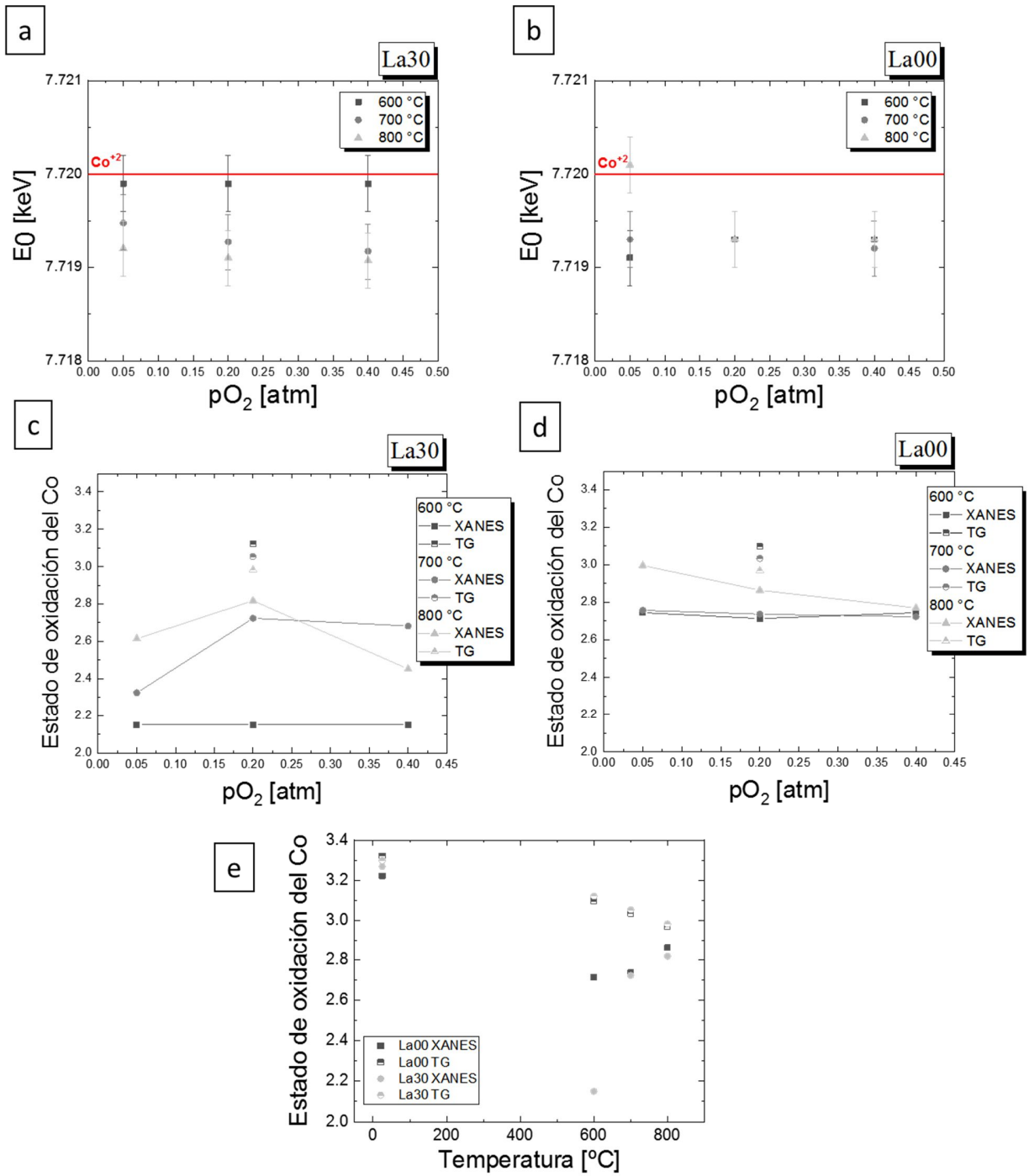
**Figura 5.5:** Espectros XANES del borde K-Co de la muestra a) La30, b) La00 a temperatura ambiente 600°C, 700°C y 800°C. Se presentan también los patrones utilizados para  $\text{Co}^{2+}$  ( $\text{CoCO}_3$ ),  $\text{Co}^{3+}$  ( $\text{LaCoO}_3$ ) y  $\text{Co}^{4+}$  ( $\text{BaCoO}_3$ ). c y d) Valores de  $E_0$  en función de la temperatura para las muestras La30 y La00, respectivamente. e y f) porcentaje de cada estado de oxidación del Co presente en función de la temperatura y la  $p\text{O}_2$  calculado por LCF para las muestras La30 y La00, respectivamente.

Del análisis de los datos presentados en la *Figura 5.5.a y b* para las muestras La30 y La00 se observa que la posición del borde de absorción de K-Co ( $1s \rightarrow 4p$ ) se desplazó a energías más bajas al aumentar la temperatura, lo que indica un menor estado de oxidación del Co. Este comportamiento está de acuerdo con un aumento de la concentración de vacancias de O para compensar este exceso de carga (y por ende con una disminución del contenido de oxígeno observado en la *Figura 3.4*). Sabemos además que una disminución de la  $pO_2$  introduce más vacancias de oxígeno, junto con la reducción de la valencia promedio de Co. Esto confirmó que al generarse vacancias de oxígeno los iones de Co se reducen de acuerdo con la siguiente ecuación en notación Kröger-Vink:



Lo cual nos estaría sugiriendo que el orbital Co 3d está fuertemente hibridizado con el orbital O-2p en las muestras  $La_{0.5-x}Pr_xBa_{0.5}CoO_{3-\delta}$ . Este resultado han sido reportado en otros materiales como  $La_{0.6}Sr_{0.4}CoO_{3-\delta}$  [80,83]. En las *Figura 5.5.c y d* se presentan los valores de  $E_0$  en función de la temperatura donde se puede ver la reducción del Co como se señaló anteriormente. Es importante mencionar que algunos de los valores del estado de oxidación promedio del Co en las *Figura 5.5.c y d* se posicionan por debajo del valor de absorción de energía para el  $Co^{2+}$  del patrón, esto se puede deber a que los patrones utilizados en esta tesis presentan estructuras cristalinas diferentes a las muestras medidas ( $Co^{2+}$ : ortorrómbica –  $Pm\bar{c}n$ ,  $Co^{3+}$ : ortorrómbica –  $Pbnm$  y  $Co^{4+}$ : hexagonal –  $P63/mnc$ ) lo cual genera, como se explicó anteriormente, corrimientos en los valores del borde de energía influenciados por entornos químicos diferentes.

Observando las *Figura 5.5.e y f* se puede ver que al aumentar la temperatura la concentración de  $Co^{2+}$  pasa a ser mayoritaria seguida por el  $Co^{4+}$  con un pequeño porcentaje de  $Co^{3+}$  mientras que a temperatura ambiente el  $Co^{2+}$  estaba presente en menor proporción. No solo se observan cambios más significativos en los porcentajes de cada estado de oxidación presente al cambiar la  $pO_2$  a altas temperaturas sino que las muestras no presentan ningún cambio a 600 °C al variar la presión parcial de oxígeno.



**Figura 5.6:** a) y b) Valores de  $E_0$  en función de la temperatura y  $pO_2$  para las muestras La30 y La00, respectivamente. c) y d) Estado de oxidación promedio del Co presente en función de la temperatura y la  $pO_2$  en las muestras La30 y La00, respectivamente calculado por XANES y TG. e) Valores del estado de oxidación promedio del Co calculado por XANES y TG en función de la temperatura.

En las *Figura 5.6.a y b* se presentan los valores de  $E_0$  en función de la temperatura para las muestras La30 y La00, respectivamente. En las *Figura 5.6.c y d* se presentan los estados de oxidación promedio en función de la temperatura y la  $pO_2$  calculados por XANES y TG para las muestras La30 y La00, respectivamente. En la *Figura 5.6.e* se presentan los valores del estado de oxidación promedio en función de la temperatura en aire calculados por XANES y TG para las muestras La30 y La00. De acuerdo a los datos presentados en las figuras a y b uno supondría que el estado de oxidación promedio del cobalto de las muestras analizadas es +2 sin embargo, de las figuras c y d se puede ver que los estados de oxidación promedio para todo el rango de  $pO_2$  y temperatura varían entre +2.15 y +2.8 para la muestra La30 y entre +2.7 y +3 para la muestra La00. Lo que se concluye de esto es que el método del cálculo de  $E_0$  puede resultar un método que desprende resultados orientativos pero para un análisis más profundo el método de LCF resulta ser más preciso e indicado.

Por último, en la *Figura 5.6.e* se ven dos diferencias entre los estados de oxidación promedio calculados por TG y XANES. La primer diferencia que se observa es que los valores obtenidos por XANES son menores que los obtenidos por TG a temperaturas mayores que la ambiente, esto puede deberse a que se asumió que el estado de oxidación del Pr es +3 para los cálculos de TG y lo que en realidad podría estar sucediendo es una coexistencia de  $Pr^{3+}$  y  $Pr^{4+}$  lo cual indicaría que tanto el cobalto como el praseodimio participan en la compensación de carga producida por la no estequiometría de oxígeno. Sumado a esto podríamos tener una localización de cargas alrededor del cobalto en las bandas hibridizadas del  $Co3d-O2p$ , este comportamiento se ha reportado para la muestra  $La_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$  por J. María et al. quienes realizan un cálculo teórico por DFT donde efectivamente ven una acumulación de cargas alrededor del Co [84]. La segunda diferencia es que en el rango de 600-800 °C el cobalto se oxida al aumentar la temperatura mientras que según los datos de TG el cobalto se reduce al aumentar T en todo el rango de temperatura medido. Este comportamiento no está aún clarificado.

### 5.3 Análisis del estado de oxidación del Pr

El análisis del estado de oxidación del Pr en las muestras  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  presenta mayores dificultades que en el caso del Co ya que los bordes L<sub>2</sub>-Pr presentan picos superpuestos para las líneas blancas del Pr<sup>3+</sup> y Pr<sup>4+</sup>. Se decidió medir la transición L<sub>2</sub>-Pr porque la transición L<sub>3</sub>-Pr tiene un valor en energía cercano al de la transición L<sub>2</sub>-La con cual ambos picos se superpondrían dificultando aún más el análisis.

Fujishiro et al. [85] estudiaron el borde L<sub>2</sub>-Pr del compuesto  $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  por XANES usando como patrones  $\text{Pr}_2\text{O}_3$  (Pr<sup>3+</sup>) y  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  (Pr<sup>3+</sup>-Pr<sup>4+</sup>). Los espectros recolectados fueron modelados por la suma de tres funciones de Lorentz y una función de arco tangente que representa el borde escalonado de las excitaciones continuas. Una función Lorentziana (llamado por los autores pico A: 6442 eV) muestra una fluorescencia desde L<sub>2</sub> (2p<sub>1/2</sub>) a M<sub>4</sub> (3d<sub>3/2</sub>), que representa iones Pr<sup>3+</sup>. Las otras funciones Lorentzianas (pico B2: 6445 eV y pico B1: 6455 eV) muestran las excitaciones de 2p<sub>3/2</sub> a 4f<sup>2</sup>L<sub>5</sub>d\* y 4f<sup>1</sup>5d\*, siendo L un hueco de ligadura en el orbital O 2p, que representarían los iones Pr<sup>4+</sup>. Fujishiro et al. resolvieron el problema de la determinación de E<sub>0</sub> para el Pr fijando las diferencias de energía entre los picos A, B2 y B1 de acuerdo con los resultados de Hu et al. [86], quienes en 1994 publicaron un trabajo donde estudiaron el borde L<sub>2</sub>-Pr del compuesto  $\text{PrO}_2$  (Pr<sup>4+</sup>) utilizando la técnica de XANES. En este trabajo se utilizó un criterio similar al adoptado por estos autores.

En la *Figura 5.7.a* se presentan los espectros XANES del borde L<sub>2</sub>-Pr de toda la serie de muestras  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  y de los patrones utilizados para el Pr<sup>3+</sup> ( $\text{PrNO}_3$ ) y Pr<sup>3+</sup>-Pr<sup>4+</sup> ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ). En la misma figura se indica también qué transiciones dan origen a cada línea blanca, explicado en el párrafo anterior. En ella podemos ver que los espectros XANES de las muestras son muy parecidos al espectro del patrón para Pr<sup>3+</sup> y que el segundo pico atribuible a Pr<sup>4+</sup> es muy difícil de apreciar, lo cual nos estaría indicando la existencia de un porcentaje muy pequeño de Pr<sup>4+</sup> en las muestras. Si observamos con detenimiento la intensidad de los picos mencionados podemos ver que a medida que aumenta el contenido de lantano el pico correspondiente al Pr<sup>3+</sup> aumenta, mientras que la intensidad del pico relacionado al Pr<sup>4+</sup> disminuye como se ve en el inset de la *Figura 5.7.a* lo cual nos estaría

indicando que a medida que aumenta el contenido de lantano aumenta la fracción de  $\text{Pr}^{3+}$  y disminuye la de  $\text{Pr}^{4+}$ .

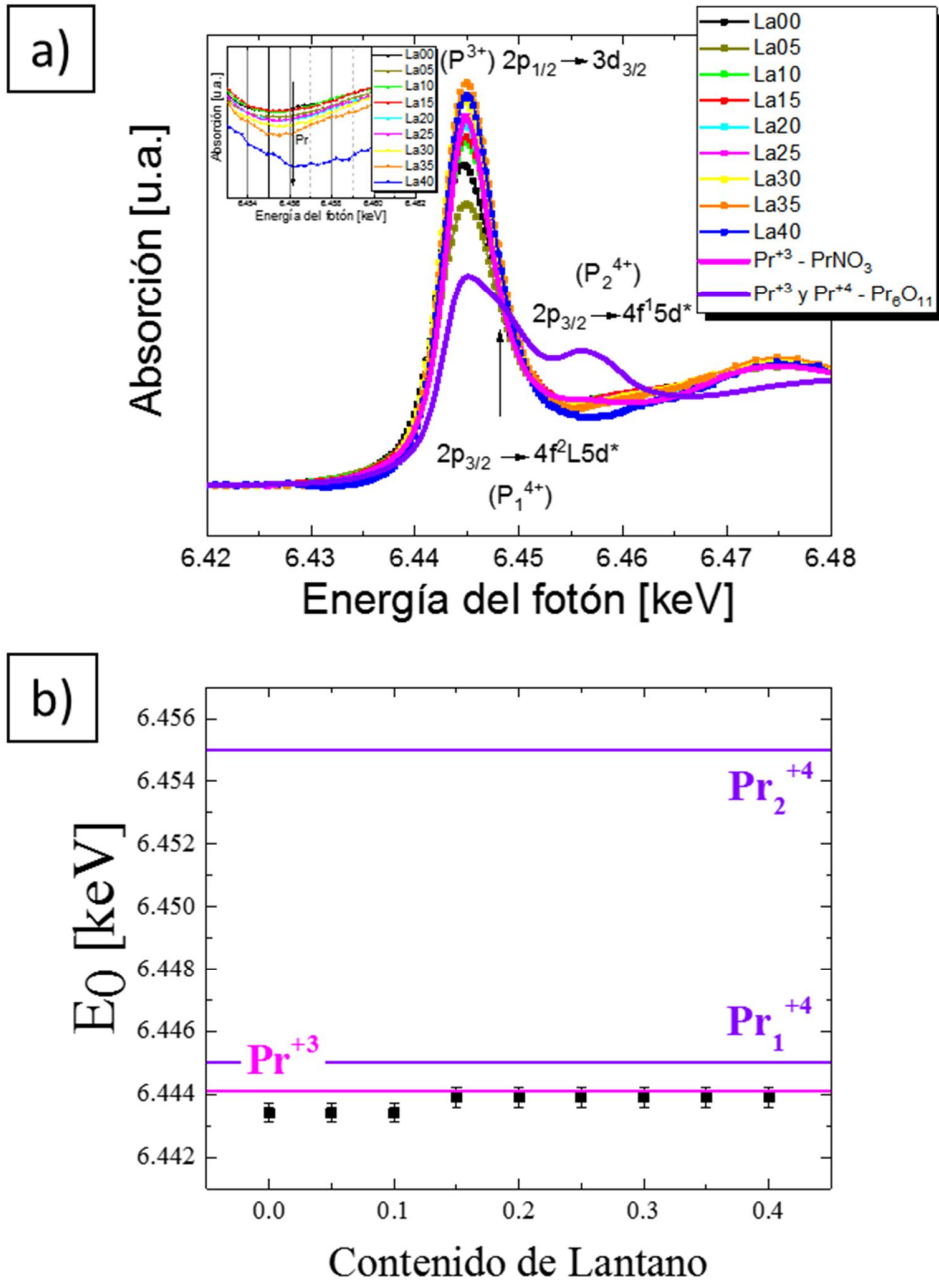
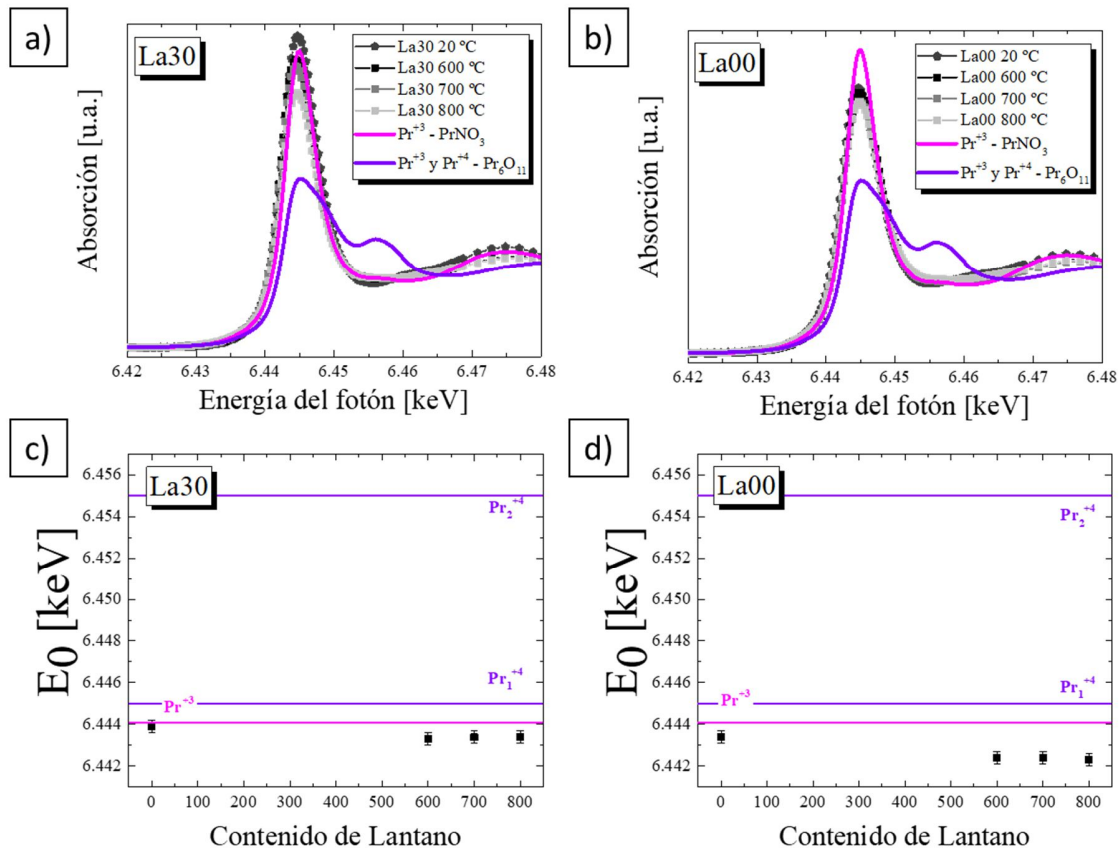


Figura 5.7: a) Espectros XANES del borde  $L_2\text{-Pr}$  de toda la series de muestras  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  y de los patrones utilizados para  $\text{Pr}^{3+}$  ( $\text{PrNO}_3$ ) y  $\text{Pr}^{3+}\text{-Pr}^{4+}$  ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ). b) Valores de  $E_0$  en función de la composición.

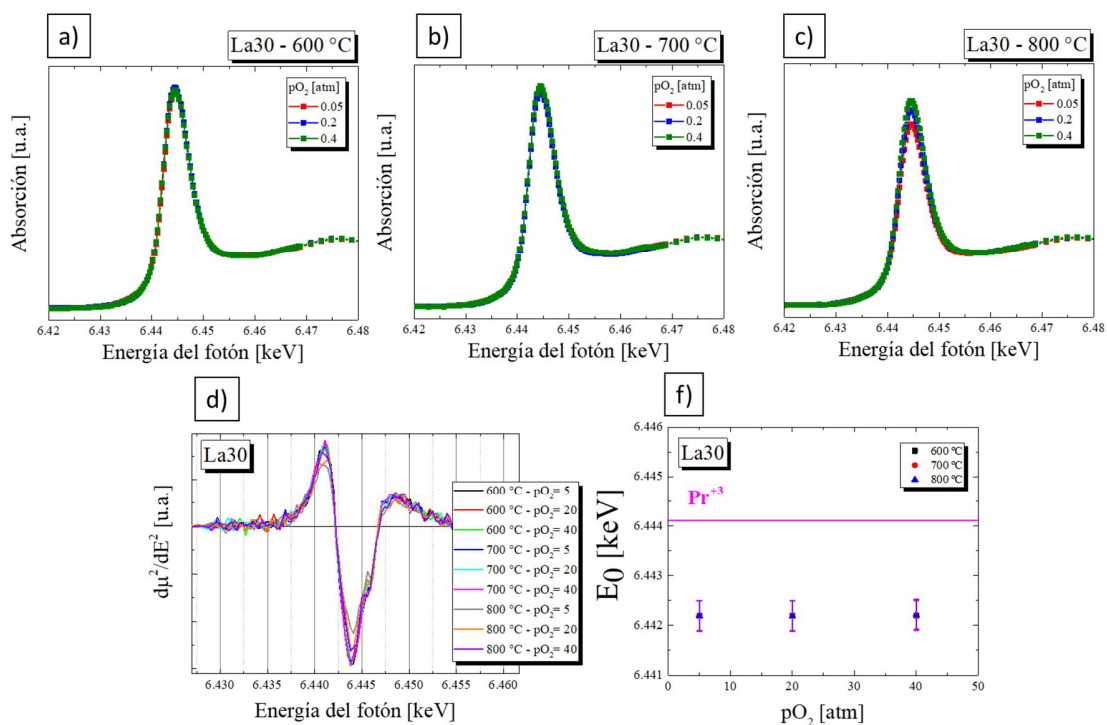
En la *Figura 5.7.b* se presentan al igual que para los datos del borde K-Co, los valores de  $E_0$  de todas las muestras a temperatura ambiente. Las líneas horizontales corresponden a los valores de  $E_0$  de los patrones, una línea para  $\text{Pr}^{3+}$  y dos para  $\text{Pr}^{4+}$ . Es importante aclarar que el valor de  $E_0$  correspondiente a  $\text{Pr}^{3+}$  fue extraído luego de realizar la derivada segunda del espectro de absorción del patrón  $\text{PrNO}_3$  obteniendo un valor de 6443 eV, similar al reportado por Fujishiro et al. Esto nos permite utilizar los valores reportados por dichos autores para el  $\text{Pr}^{4+}$ . Lo que se ve hasta aquí es que realizando el análisis con el criterio del valor de  $E_0$  no es posible ver lo analizado en la gráfica a) ya que lo que se está viendo en este caso es el valor de  $E_0$  del  $\text{Pr}^{3+}$  para todas las composiciones si no se quita de vista el hecho de que el patrón  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  contiene tanto  $\text{Pr}^{3+}$  como  $\text{Pr}^{4+}$  haciendo obsoleto el análisis de la *Figura 5.7.b*. Debido a esto se intentó hacer un ajuste lineal de patrones LCF teniendo en consideración que el patrón  $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$  contiene un 67% de  $\text{Pr}^{4+}$  pero el ajuste en la zona del segundo pico era de muy mala calidad por lo cual se descartó este método. Queda pendiente explorar el realizar un ajuste modelando los espectros con la suma de tres funciones de Lorentz y una función de arco tangente.

En la *Figura 5.8.a y b* se pueden ver los espectros XANES del borde  $L_2 - \text{Pr}$  de la muestra La30 y La00, respectivamente, a temperatura ambiente 600°C, 700°C y 800°C. Se presentan también los patrones utilizados para  $\text{Pr}^{3+}$  ( $\text{PrNO}_3$ ) y  $\text{Pr}^{3+}-\text{Pr}^{4+}$  ( $\text{Pr}_6\text{O}_{11}$ ). En ambas figuras se puede observar que a medida que sube la temperatura disminuye ligeramente el contenido de  $\text{Pr}^{3+}$  y aumenta en contenido de  $\text{Pr}^{4+}$ . Por completitud se presentan también las *Figura 5.8.c y d* que contienen los valores de  $E_0$  en función de la temperatura para las muestras La30 y La00, respectivamente.



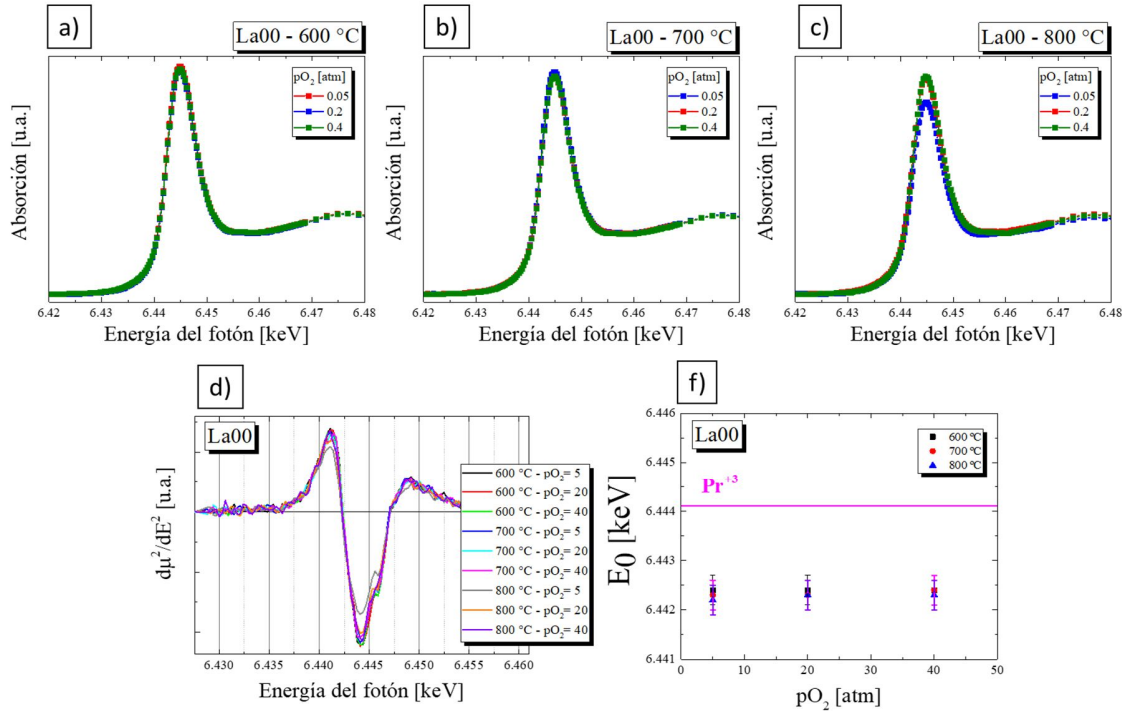
**Figura 5.8:** Espectros XANES del borde L<sub>2</sub>- Pr de la muestra a) La30, b) La00 a temperatura ambiente 600°C, 700°C y 800°C. Se presentan también los patrones utilizados para Pr<sup>3+</sup> (PrNO<sub>3</sub>) y Pr<sup>3+</sup>-Pr<sup>4+</sup> (Pr<sub>6</sub>O<sub>11</sub>). c y d) Valores de E<sub>0</sub> en función de la temperatura para las muestras La30 y La00, respectivamente.

En las *Figura 5.9.a, b y c* se presentan los espectros XANES del borde L<sub>2</sub>- Pr de la muestra La30 en función de la pO<sub>2</sub> a 600°C, 700°C y 800°C, respectivamente. En estas figuras se puede ver que no hay variaciones en los espectros en función de la temperatura ni en función de la pO<sub>2</sub>, lo cual nos indica que no hay variaciones en el estado de oxidación del Pr en estos rangos de temperatura y pO<sub>2</sub> siendo el Pr<sup>3+</sup> el estado de oxidación predominante. Por completitud se presentan también las *Figura 5.9.d y e* que contienen la derivada segunda del espectro de absorción en función de la energía y los valores de E<sub>0</sub> en función de la temperatura y la pO<sub>2</sub> para las muestras La30, respectivamente.



**Figura 5.9:** Espectros XANES de la muestra La30 en función de la  $pO_2$  a 600°C a), 700°C b) y 800°C c). d) Derivada segunda de todos los espectros presentados en las tres gráficas anteriores. e) Valores de  $E_0$  en función de la temperatura y  $pO_2$  para la muestra La30.

En las *Figura 5.10.a, b y c* se presentan, al igual que para la muestra La30, los espectros XANES del borde  $L_2 - Pr$  de la muestra La00 en función de la  $pO_2$  a 600°C, 700°C y 800°C, respectivamente. Aquí se observa un comportamiento similar al observado para la muestra La30 debido a que en estas figuras tampoco hay variaciones en los espectros en función de la temperatura ni en función de la  $pO_2$ , lo cual nos indica que el estado de oxidación prioritario es el  $Pr^{3+}$  en estos rangos de temperatura y  $pO_2$ . Por completitud se presentan también las *Figura 5.10.d y e* que contienen la derivada segunda del espectro de absorción en función de la energía y los valores de  $E_0$  en función de la temperatura y la  $pO_2$  para la muestra La00, respectivamente.



**Figura 5.10:** Espectros XANES de la muestra La00 en función de la  $pO_2$  a 600°C a), 700°C b) y 800°C c). d) Derivada segunda de todos los espectros presentados en las tres gráficas anteriores. e) Valores de  $E_0$  en función de la temperatura y  $pO_2$  para la muestra La00.

Considerando los todos los resultados hasta aquí analizados de los datos obtenidos por la técnica XANES vemos que el estado de oxidación del Pr permanece invariante frente a cambios de temperatura y presión parcial de oxígeno. En función de la concentración de Pr se observó que, a mayor contenido de Pr, la relación  $Pr^{3+} - Pr^{4+}$  varía, siendo en todos los casos predominante el estado de oxidación +3. A su vez vemos que los cambios en los estados de oxidación de Co son independientes del Pr y de su concentración. Estos resultados parecen contrastar con resultados presentados por otros autores para composiciones similares donde los estados de oxidación de los elementos bivalentes están íntimamente influenciados. Un ejemplo de puede ser el trabajo publicado por Lenser et al. [51] para la muestra  $Pr_xCe_{1-x}O_{2-\delta}$  donde la presencia de  $Pr^{3+}$  y  $Pr^{4+}$  está directamente relacionada con el contenido de  $Ce^{3+}$  y  $Ce^{4+}$ . Esta diferencia puede estar relacionada al tipo de estructura cristalina, el caso de Lenser las muestras son fluoritas en las cuales ambos cationes bivalentes ocupan el mismo sitio cristalográfico, mientras que las muestras estudiadas aquí son perovskitas donde el dopaje

con Pr se da en el sitio A sustituyendo un  $\text{La}^{3+}$ . En estas condiciones el Pr prioriza el estado de oxidación +3.

## 5.4 Conclusiones

En este capítulo se estudiaron las posibles variaciones del estado de oxidación del cobalto y el praseodimio en los compuestos  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  al variar la composición, temperatura y/o la  $p\text{O}_2$ . Para ello se realizaron medidas de los bordes de absorción K-Co y L<sub>2</sub>-Pr por Espectroscopía de Absorción de Rayos X en todo el rango de composiciones. Para las muestras La30 y La00 se realizaron también medidas en función de la temperatura y la presión parcial de oxígeno.

De los resultados obtenidos se pudo concluir que la compensación de carga debido a la no estequiometría de oxígeno la realiza el Co en todas las muestras estudiadas, siendo que el Pr mantiene invariante su estado de oxidación al cambiar la temperatura y la  $p\text{O}_2$ . A temperatura ambiente todas las muestras presentan en mayor medida cobalto en estado de oxidación  $\text{Co}^{3+}$ , luego  $\text{Co}^{4+}$  y en menor proporción  $\text{Co}^{2+}$ , dando como resultado un valor promedio de oxidación entre  $\text{Co}^{3.2+}$  y  $\text{Co}^{3.4+}$ , que coincide con los resultados obtenidos por termogravimetría para el estado de oxidación promedio del Co. Al aumentar la temperatura el estado de oxidación del Co disminuye, como era de esperar (mayor no estequiometría de oxígeno) y se evidencia por el hecho de que la concentración de  $\text{Co}^{2+}$  pasa a ser mayoritaria seguida por el  $\text{Co}^{4+}$  con un pequeño porcentaje de  $\text{Co}^{3+}$ . Esto da como resultado un valor promedio del estado de oxidación del cobalto  $\text{Co}^{2.15+}$ ,  $\text{Co}^{2.72+}$  y  $\text{Co}^{2.81+}$  a 600, 700 y 800 °C, respectivamente, para la muestra La30 y de  $\text{Co}^{2.71+}$ ,  $\text{Co}^{2.73+}$  y  $\text{Co}^{2.86+}$  a 600, 700 y 800 °C, respectivamente, para la muestra La00. En el caso de los datos correspondientes a alta temperatura, no se observa un acuerdo con los datos de TG, en cuanto a que el estado de oxidación local del Co, mucho menor al esperado del valor promedio de TG, aumentaría con la temperatura. Esta diferencia podría indicar un cierto grado de transferencia de carga de los O hacia el Co, la cual disminuye a medida que aumenta la temperatura por una mayor movilidad y menor concentración de oxígeno en el óxido.

Con los métodos de análisis utilizados en esta tesis no se logró determinar cuantitativamente el valor del estado de oxidación del Pr pero se logró hacer un análisis cualitativo del mismo. Se pudo observar que a temperatura ambiente el contenido de  $\text{Pr}^{4+}$  aumenta y el de  $\text{Pr}^{3+}$  disminuye a medida que aumenta el contenido de praseodimio en las muestras. No obstante, como se mencionó anteriormente, estos valores permanecieron invariantes al modificar la temperatura o la  $\text{pO}_2$ .



# Capítulo 6

---

## 6 Estudio de la reacción de electrodo de O<sub>2</sub> por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.

En este capítulo se investigan los mecanismos limitantes de la Reacción de Reducción de Oxígeno (*Oxygen Reduction Reaction* ORR) que ocurren en el cátodo de una celda SOFC y por ende los mecanismos limitantes al oxidarse el ion oxígeno en el ánodo de una SOEC, de toda la serie La<sub>0.5-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> sintetizada a 1000 °C. Para realizar este estudio se utiliza la técnica de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica (EIS) en celdas simétricas electrodo/electrolito/electrodo. Se examinan diferentes condiciones de temperatura y presión parcial de oxígeno con el objetivo de determinar los mecanismos que controlan la reacción de electrodo. Una vez identificados estos procesos, se espera poder establecer cuál es la composición o composiciones que optimizan las propiedades de estos materiales para su uso como electrodos.

### 6.1 Introducción

Como se menciona en el *Capítulo 1*, actualmente se están realizando investigaciones tendientes a disminuir la temperatura de operación y alargar la vida útil de las celdas SOFC y SOEC.

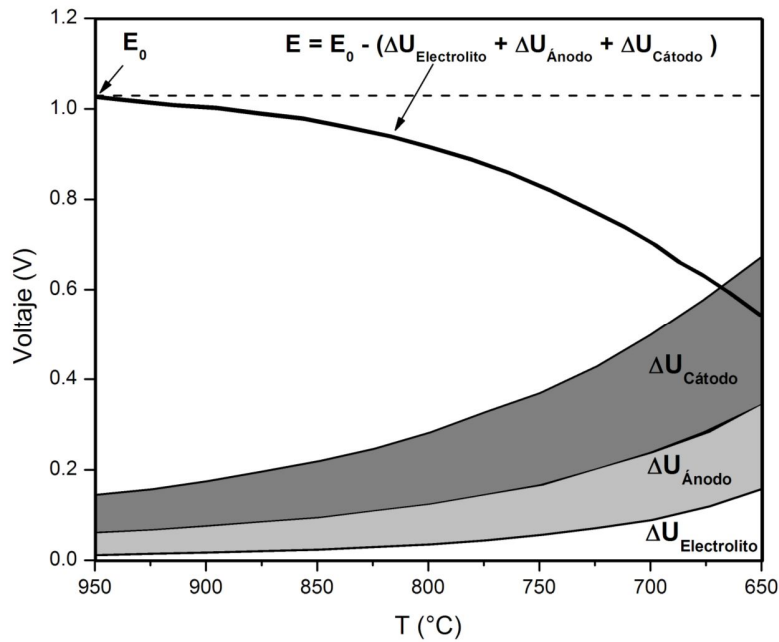
El voltaje de salida de una celda SOFC (E) está dado por:

$$E = E_0 - (\Delta U_{\text{Cátodo}} + \Delta U_{\text{Ánodo}} + \Delta U_{\text{Electrolito}}) \quad (6.1)$$

donde  $E_0$  es el voltaje de la celda a circuito abierto y  $\Delta U_{\text{Cátodo}}$ ,  $\Delta U_{\text{Ánodo}}$  y  $\Delta U_{\text{Electrolito}}$  son los sobrepotenciales en el cátodo, el ánodo y el electrolito, respectivamente.

La temperatura de funcionamiento de una SOFC está restringida por diferentes procesos activados térmicamente, como la conductividad de iones en el electrolito sólido y diferentes etapas de reacción química y electroquímica en los electrodos o en las interfaces electrodo/electrolito. La *Figura 6.1* muestra el voltaje de salida y las pérdidas de una única celda electrolito-soportada, es decir, un sustrato de electrolito de circonia estabilizada con itria (8YSZ) con un cátodo de manganita de lantano dopado con estroncio (LSM) y un ánodo de cermet Ni/YSZ. Este tipo de celda puede operar en un rango de temperatura de 850 a 1000 °C, mientras que a temperaturas más bajas la resistencia interna es demasiado grande, es decir, la eficiencia o la densidad de potencia no son satisfactorias.

A medida que disminuye la temperatura de operación, el voltaje de salida disminuye debido a que aumentan los sobrepotenciales de cada uno de los componentes (ver *Figura 6.1* [87]). Por otro lado, se mejora la estabilidad a largo plazo del sistema y los costos del mismo se pueden reducir mediante el uso de aleaciones de metal menos costosas como interconexiones y para componentes externos. Dado que el sobrepotencial catódico es el que más aumenta con la temperatura, el rendimiento de las IT-SOFCs se encuentra limitado principalmente por este potencial. Por lo tanto, es necesario mejorar el rendimiento electroquímico de los cátodos (o ánodo en el caso de las SOECs) optimizando su microestructura y composición. Debido a esto, es muy importante el estudio e identificación de las etapas limitantes de la reacción de reducción de oxígeno a fin de desarrollar estrategias que permitan la reducción del sobrepotencial catódico en las IT-SOFC.



**Figura 6.1:** Voltaje de salida de una única celda electrolito-soportada (sustrato de electrolito 8YSZ de 150  $\mu\text{m}$ ) a una densidad de corriente constante de 100 mA/cm<sup>2</sup> en función de la temperatura de funcionamiento. Esta figura se presenta como ejemplo del voltaje de salida de una SOFC (E) y caídas de tensión correspondientes a cada componente de la misma ( $\Delta U_{\text{Cátodo}}$ ,  $\Delta U_{\text{Ánodo}}$  y  $\Delta U_{\text{Electrolito}}$ ) en función de la temperatura de operación.

Las etapas involucradas en la reducción de oxígeno pueden identificarse como [88]:

1. Difusión molecular en fase gaseosa libre y/o dentro de los poros del electrodo.
2. Adsorción/desorción de oxígeno molecular y posterior disociación. Esta etapa también puede ocurrir en un solo paso de adsorción disociativa. Además, en esta etapa se puede producir la reducción parcial del oxígeno formando especies electroactivas.
3. Transporte de oxígeno y/o especies electroactivas a la interfaz electrodo/electrolito. En el caso que el material de electrodo sea un conductor mixto, esta etapa involucra los siguientes pasos: transferencia de carga (reducción de oxígeno), incorporación iónica al material de electrodo y difusión de O<sup>2-</sup> dentro del mismo.

4. Transferencia de especies electroactivas desde el electrodo al electrolito. En el caso de conductores mixtos, esto puede ocurrir en toda la interfaz electrodo/electrolito también llamada *double phase boundary* (DPB).

Dada la variedad y complejidad de los procesos involucrados, es difícil identificar qué etapas realmente controlan el sobrepotencial de la ORR. Sin embargo, en los electrodos algunos procesos son más lentos que otros, siendo estas etapas limitantes las que definen la velocidad de la reacción. Cuáles son las etapas que dominan la reacción depende de variables experimentales como la temperatura, la presión parcial de oxígeno y de características de los electrodos como por ejemplo la microestructura, composición y naturaleza (conductor electrónico o mixto) del electrodo. 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 (y en consecuencia de las SOECs).

El uso de la técnica de EIS para determinar las etapas limitantes de una reacción involucra varios pasos. Primero, se obtienen los espectros de impedancia bajo diferentes condiciones experimentales. Estos espectros se representan en diagramas de Nyquist ( $Z'$  vs  $-Z''$ ) o de Bode ( $|Z|$  vs  $\text{Log}(\omega)$  y  $\phi$  vs  $\text{Log}(\omega)$ ) como se menciona en la *sección 2.4.3*. A continuación se propone un circuito eléctrico equivalente compuesto por una combinación de uno o más elementos<sup>4</sup> en serie y/o paralelo. Este circuito representa los procesos que tienen lugar en la reacción de electrodo y debe ajustar el espectro de impedancia obtenido. La propuesta del circuito equivalente se realiza en base a la forma de los espectros y al conocimiento previo que se tenga del sistema. Luego, usando un algoritmo de ajuste complejo no lineal por cuadrados mínimos (*Complex Nonlinear Least Squares* - CNLS) se ajustan los espectros experimentales y se determinan los parámetros de elementos que componen el circuito.

Por ejemplo, el circuito R//CPE está compuesto por una resistencia y un elemento de fase constante (*Constant phase Element* - CPE) conectados en paralelo. El elemento de fase constante CPE tiene una impedancia  $Z_{CPE} = 1/(T(j\omega)^P)$ . Cuando el valor de P está entre 0.9 y 1, se relaciona a las inhomogeneidades del sistema (superficies rugosas o sistemas porosos),

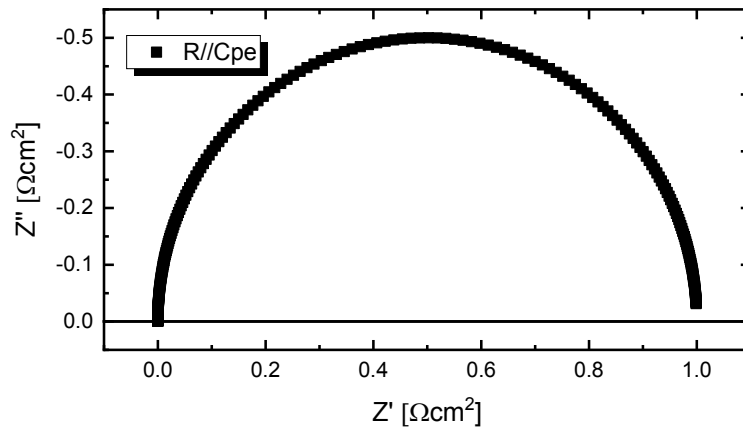
---

<sup>4</sup> Para que sea válido aplicar la transformada de Fourier, que permite cambiar la variable tiempo por la variable frecuencia, los elementos eléctricos deben ser lineales: resistencias, capacitancias e inductancias.

mientras que cuando  $P = 0.5$  se relaciona a procesos difusivos. Si  $P = 1$ , se obtiene la respuesta de un capacitor ideal. El espectro correspondiente al circuito R//CPE tiene forma de círculo achatado y la expresión de la impedancia correspondiente a este circuito es:

$$Z_{R//CPE} = \frac{R}{1 + RC(j\omega)^P} \quad (6.2)$$

Los parámetros a ajustar en este caso son R, C y P.

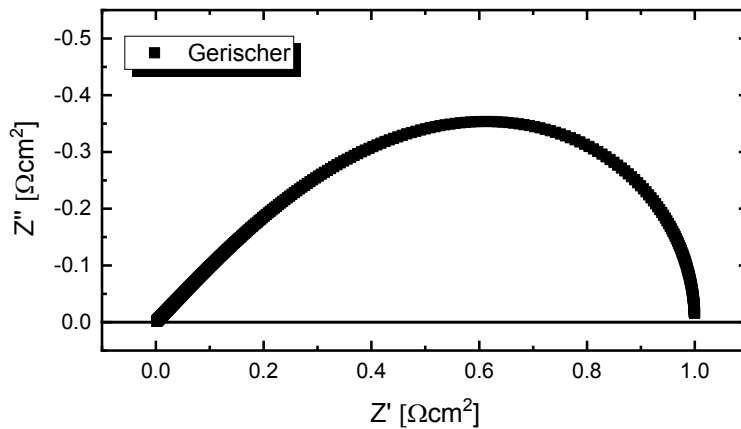


**Figura 6.2:** Representación de un elemento R//CPE en un diagrama Nyquist donde  $R=C=P=1$ .

El espectro generado por un elemento Gerischer difiere en su forma del generado por un circuito paralelo R//CPE. El espectro correspondiente a un Gerischer comienza con una recta con pendiente de  $45^\circ$  y termina con un semicírculo al ser representado en el diagrama de Nyquist. La expresión de la impedancia del elemento Gerischer es:

$$Z_G = R_G \frac{1}{(1 + j\omega\tau_G)^P} \quad (6.3)$$

Los parámetros a ajustar son  $R_G$ ,  $P$  y  $\tau_G$ . Más detalle de esta componente de impedancia se dará en el *Capítulo 7*.



**Figura 6.3:** Representación de un elemento Gerischer en un diagrama Nyquist donde  $R_G=1$ ,  $\tau_G=0.05$  y  $P=0.5$ .

Otros elementos interesantes de mencionar son la inductancia cuya impedancia es  $Z_L = j\omega L$ , en este caso podemos ver fácilmente que la representación de una inductancia en un diagrama Nyquist es una recta vertical ya que esta tiene solo componente compleja y además es positiva. Otro elemento simple pero útil son las resistencias ( $Z_R = R$ ) que representada en un diagrama Nyquist son una recta horizontal debido a que sólo poseen componente real.

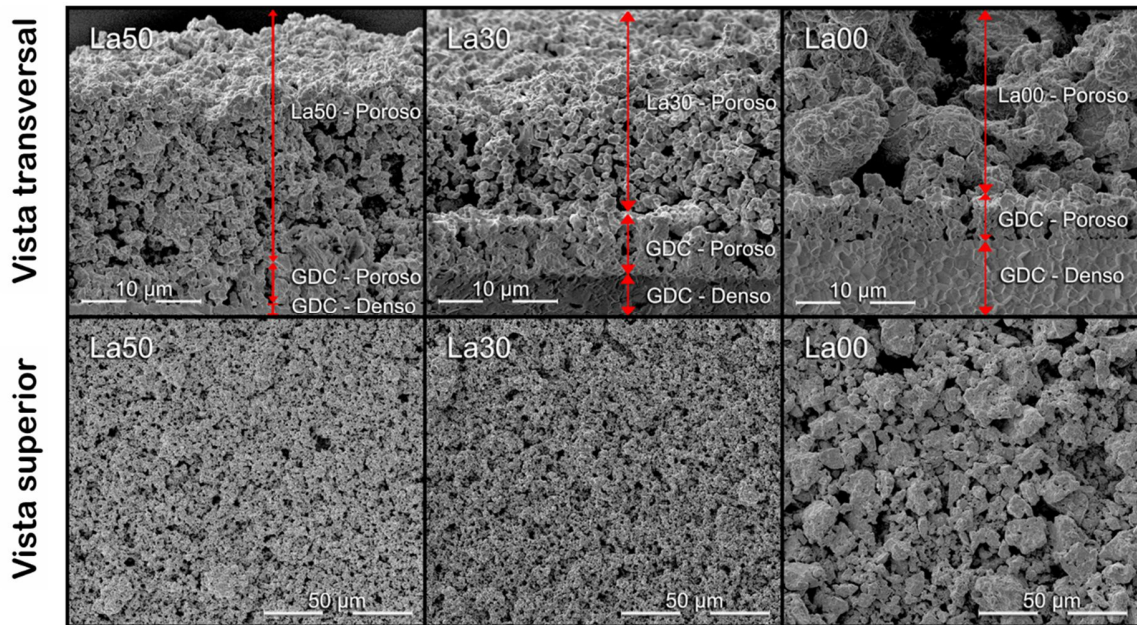
Es importante tener en cuenta que distintas combinaciones de elementos pueden generar la misma respuesta en impedancia. Por este motivo, tanto el circuito propuesto como los parámetros de los elementos ajustados deben guardar coherencia con los procesos físicos, químicos y electroquímicos que ocurren durante la reacción y con las características (químicas, estructurales, morfológicas, etc.) del sistema bajo estudio.

## 6.2 Caracterización microestructural

Como se menciona en la *sección 2.4.3*, las medidas de Espectroscopía de Impedancia Electroquímica se llevaron a cabo sobre celdas simétricas electrodo/electrolito/electrodo. Como material de electrodo se utilizaron las muestras LPBC sintetizadas a 1000 °C. Se utiliza

GDC como electrolito por su operación a temperaturas intermedias y porque de acuerdo a la bibliografía [44], las cobaltitas de La, Pr y Ba no reaccionan con él.

En la *Figura 6.4* se presentan las imágenes de SEM de las celdas simétricas utilizadas para las medidas de EIS. La *Figura 6.4* muestra las secciones transversales y superiores de los depósitos de las muestras La50, La30 y La00, de manera representativa de toda la serie LPBC. En estas imágenes se puede apreciar la porosidad de las películas y la buena adherencia electrodo/electrolito que se consiguió gracias a la incorporación de una capa porosa de GDC, como se explica en la *sección 2.4.3*. También se puede apreciar, como se explica en el *Capítulo 4*, que todas las muestras presentan un tamaño de partícula similar siendo la muestra La00 menos porosa que las otras.

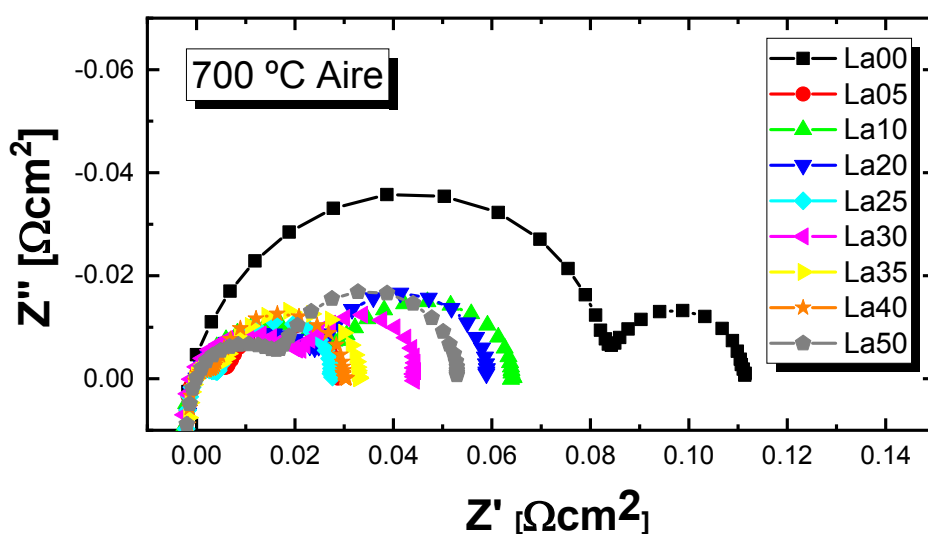


**Figura 6.4:** Imágenes SEM de los electrodos La50, La30 y La00. Se presentan tanto las imágenes con vista transversal como con vista superior.

El espesor de los electrodos, medidos en diferentes puntos a lo largo de ambos lados de las celdas simétricas, presenta valores entre 10 y 15 μm aproximadamente para todas las muestras.

### 6.3 Evaluación preliminar

Con el fin de determinar las etapas limitantes de la ORR se realizaron mediciones de EIS utilizando celdas simétricas LPBC/GDC/LPBC en el rango de temperaturas entre 400 °C y 800 °C en aire ( $pO_2 = 0.2 \text{ atm}$ ). Para los valores de temperatura de 600 °C, 700 °C y 800 °C se realizaron medidas en función de  $pO_2$  variando esta última entre  $0.003 \text{ atm} < pO_2 < 0.9 \text{ atm}$  para las muestras La00, La10, La20, La30, La40 y La50.

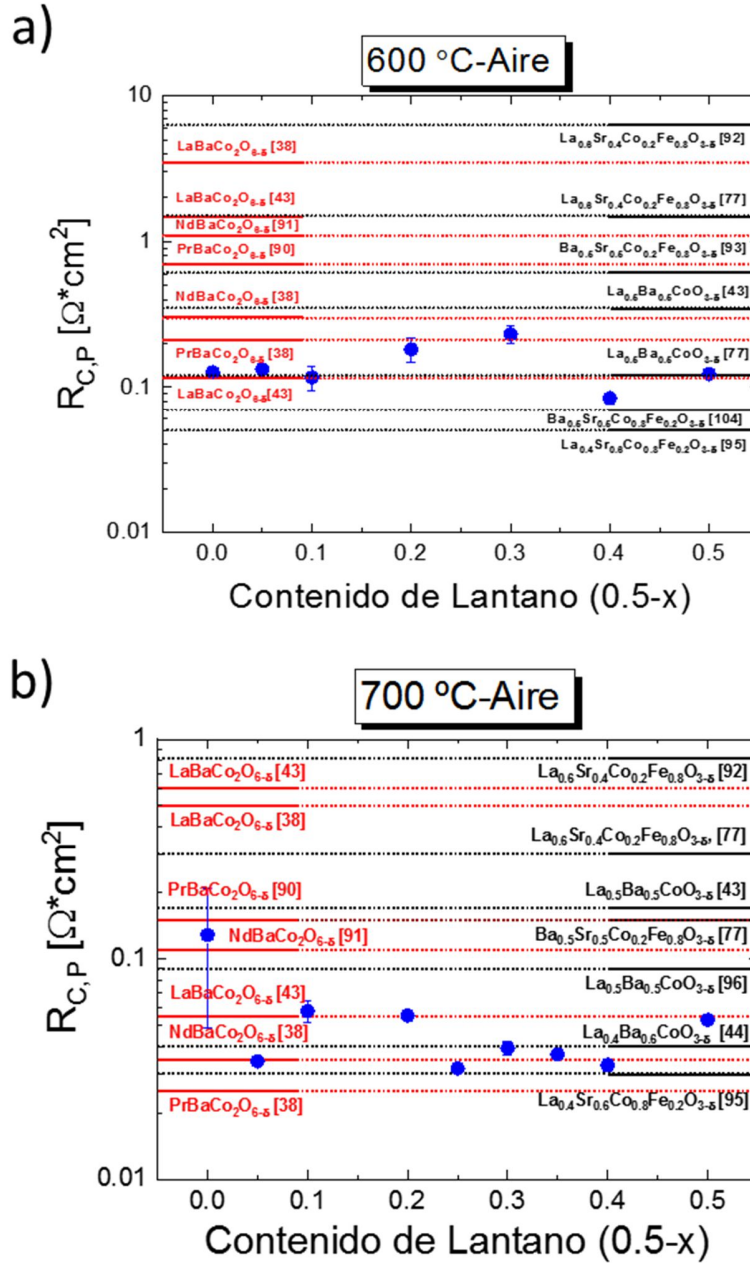


*Figura 6.5: Espectros EIS de las celdas LPBC/GDC/LPBC medidas a 700 °C en aire ( $pO_2 = 0.2 \text{ atm}$ ) representadas en un diagrama Nyquist.*

En la *Figura 6.5* se presentan los espectros EIS de las celdas LPBC/GDC/LPBC a 700 °C en aire. Los valores de impedancia están normalizados considerando el área del electrodo y la simetría de la celda ( $Z_{\text{normalizado}} = Z \cdot A/2$ ).

Las resistencias totales de polarización del cátodo ( $R_{C,P}$ ) obtenidas de las mediciones de EIS en aire a 600 y 700 °C se presentan en la *Figura 6.6*. Independientemente del contenido de lantano,  $R_{C,P}$  toma valores entre 0.07 y 0.22  $\Omega\text{cm}^2$  a 600 °C y entre 0.03 y 0.06  $\Omega\text{cm}^2$  a 700 °C. Estos valores se comparan con algunas resistencias catódicas de perovskitas típicas con simetría cúbica (líneas negras) y dobles perovskitas (líneas rojas), informadas en la

literatura. Estas cifras muestran que la  $R_{C,P}$  de  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  son competitivas con los mejores cátodos reportados en la literatura.

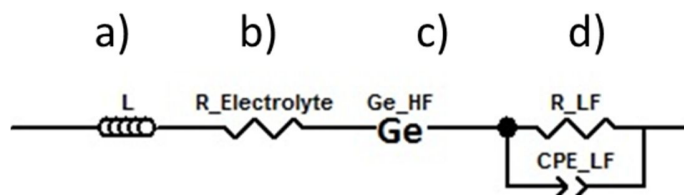


**Figura 6.6:** Resistencia total de polarización catódica en función del contenido de lantano en aire. Las Figuras a) y b) comparan la  $R_{C,P}$  de la serie  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  a 600 y 700 °C en aire, respectivamente, con otros cátodos porosos de fase única con simetría cúbica (líneas negras) y dobles perovskitas (líneas rojas) [38,42,96,77,89–95].

Para realizar los ajustes de los espectros de impedancia se utiliza un circuito eléctrico equivalente (CEE) diseñado a partir de la observación de los datos obtenidos teniendo en cuenta la forma de las respuestas de impedancia y ensayando diferentes combinaciones. El modelo finalmente utilizado se presenta en la *Figura 6.7*. El mismo consta de:

- a) Un inductor que se atribuye a la inductancia de los cables utilizados en las mediciones.
- b) Una resistencia, relacionada con la resistencia del electrolito.
- c) Un circuito R//CPE que de acuerdo a su dependencia con la  $pO_2$  va a representar diferentes procesos. Si la dependencia con la  $pO_2$  de la forma  $R \propto pO_2^{-1}$  se lo relaciona con la difusión gaseosa. En cambio sí depende levemente con la  $pO_2$ , ( $R \propto pO_2^0$ ) puede estar relacionado con la transferencia de carga en la interfase electrodo/electrolito.
- d) Un elemento Gerischer relacionado con la difusión en el interior del sólido y el intercambio superficial de oxígeno. En este caso tenemos una dependencia de la impedancia con la  $pO_2$  de la forma  $R \propto pO_2^{-1/4}$ .

La asignación de cada elemento a un proceso físico determinado como por ejemplo difusión en la fase gaseosa, adsorción disociativa, etc., se realiza de acuerdo a la dependencia observada en función de la  $pO_2$ , los valores de capacitancia y los rangos de frecuencia donde ocurre cada proceso de acuerdo a lo reportado en bibliografía [88,95].



*Figura 6.7: Circuito utilizado para modelar y ajustar los espectros de impedancia.*

## 6.4 Determinación de la etapa limitante del mecanismo de reacción

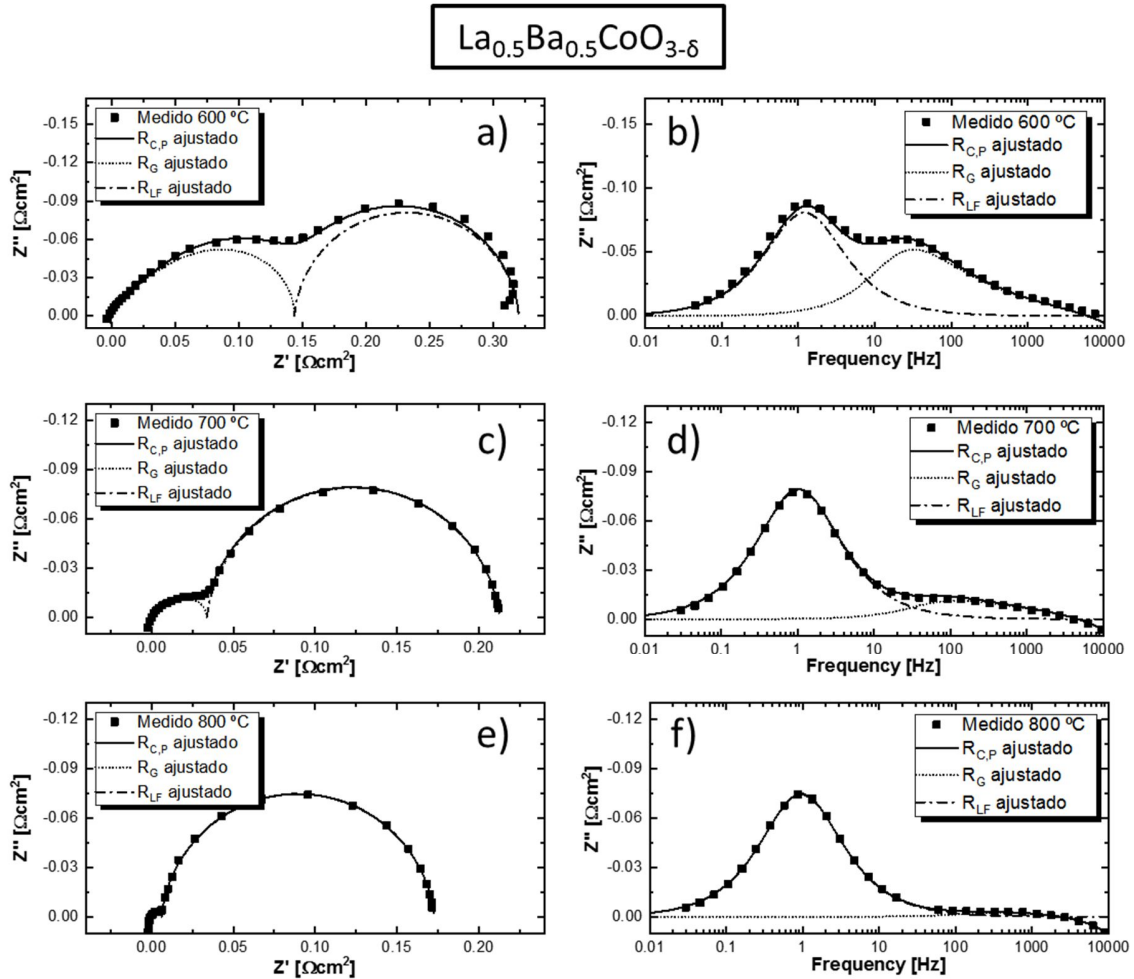
En esta sección se discutirán cuáles son los procesos limitantes para cada una de las composiciones utilizadas en la fabricación de las celdas simétricas anteriormente mencionadas.

Para determinar los procesos que limitan la ORR en cada muestra se realizaron ajustes de las medidas de EIS en función de la temperatura y de la  $pO_2$  utilizando el circuito eléctrico equivalente propuesto en la sección anterior.

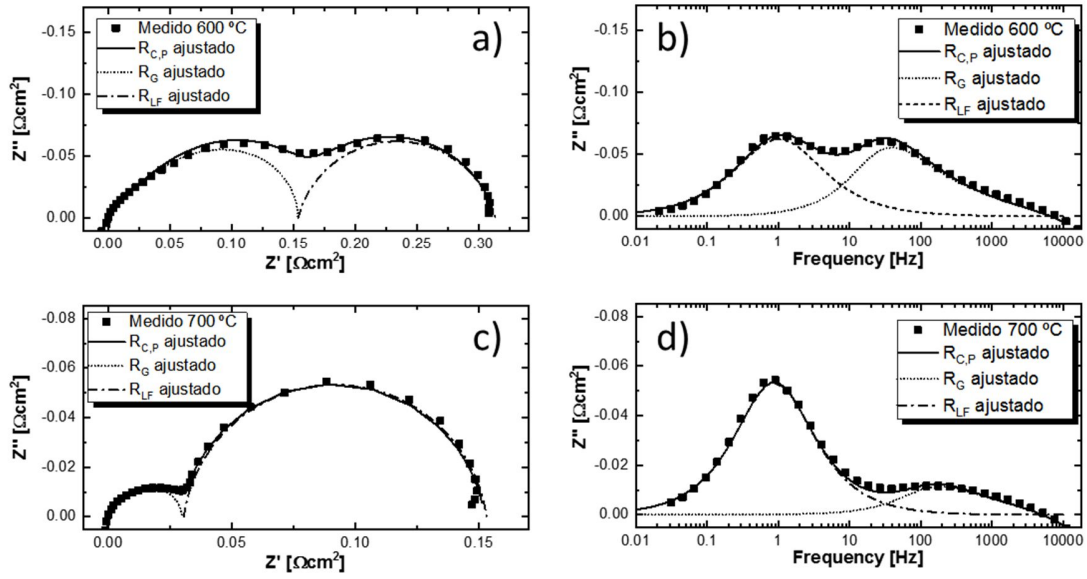
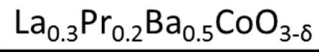
Los valores de  $R_{C,P}$  son el resultado de diferentes procesos de cátodo que pueden ser separados en frecuencia por la espectroscopia de impedancia. Como ejemplo, las *Figura 6.8.a)* y *b)* muestran los espectros de impedancia, diagramas de Nyquist y Bode, medidos a 600 °C y a una  $pO_2 = 0.05$  atm para la celda simétrica La50/GDC/La50 y las *Figura 6.8.c)* y *d)* muestran la misma información a 700°C y las *Figura 6.8.e)* y *f)* a 800 °C. Todos los espectros se normalizaron por el área geométrica de los electrodos en la configuración de celda simétrica y muestran dos arcos que denotan los dos procesos diferentes, además, la resistencia del electrolito fue restada en los espectros EIS para una mejor comprensión visual de la variación de la  $R_{C,P}$  en función de la temperatura. Las *Figura 6.9* y *Figura 6.10* muestran la misma información que la *Figura 6.8* para las muestras La30 y La00, respectivamente. Estas tres figuras son muy similares entre sí, en cada espectro se ve un arco con forma de Gerischer a alta frecuencia y otro con forma de R//CPE para baja frecuencia. Los espectros de impedancia para las muestras no presentadas en este capítulo se encuentran en el Apéndice B) y todas ellas se describen de manera muy similar. En algunos casos los espectros de diferentes contribuciones pueden superponerse y esta distinción no es tan sencilla de hacer a simple vista. Cabe notar que para la muestra La30 no se presentan datos medidos a 800 °C a una  $pO_2 = 0.05$  atm porque las resistencias de polarización a esa temperatura toman valores tan pequeños que en algunos casos interferían con el propio ruido del equipo de medición

Las medidas de EIS se ajustaron utilizando el circuito propuesto en la *Figura 6.7* el cual está compuesto por la inductancia de los conectores (L) y la resistencia del electrolito

( $R_{\text{electrolito}}$ ), mientras que la respuesta del electrodo se ajusta mediante la combinación de un elemento Gerischer para el arco de alta frecuencia ( $Z_G$ ) y una resistencia ( $R_{LF}$ ) en paralelo con un capacitor ( $C_{pLF}$ ) para el arco de baja frecuencia ( $Z_{LF}$ ) (como se marca con líneas punteadas en las *Figura 6.8*, *Figura 6.9* y *Figura 6.10*). Utilizando este modelo los ajustes resultantes muestran una buena concordancia con el espectro medido.



**Figura 6.8:** a, c, e) Diagramas de Nyquist y b, d, f) Bode obtenidos para la muestra de La50 a una  $pO_2 = 0.05 \text{ atm}$  a 600, 700 y 800°C, respectivamente. Los datos de puntos cuadrados representan los datos medidos, la línea continua representa los arcos resultantes de los datos de ajuste con las líneas discontinuas propuestas por el CEE que indican las diferentes contribuciones.



**Figura 6.9:** a y c) Diagramas de Nyquist y b y d) Bode obtenidos para la muestra de La30 a una  $p\text{O}_2 = 0.05$  atm a 600 y 700 °C, respectivamente. Los datos de puntos cuadrados representan los datos medidos, la línea continua representa los arcos resultantes de los datos de ajuste con las líneas discontinuas propuestas por el CEE que indican las diferentes contribuciones.

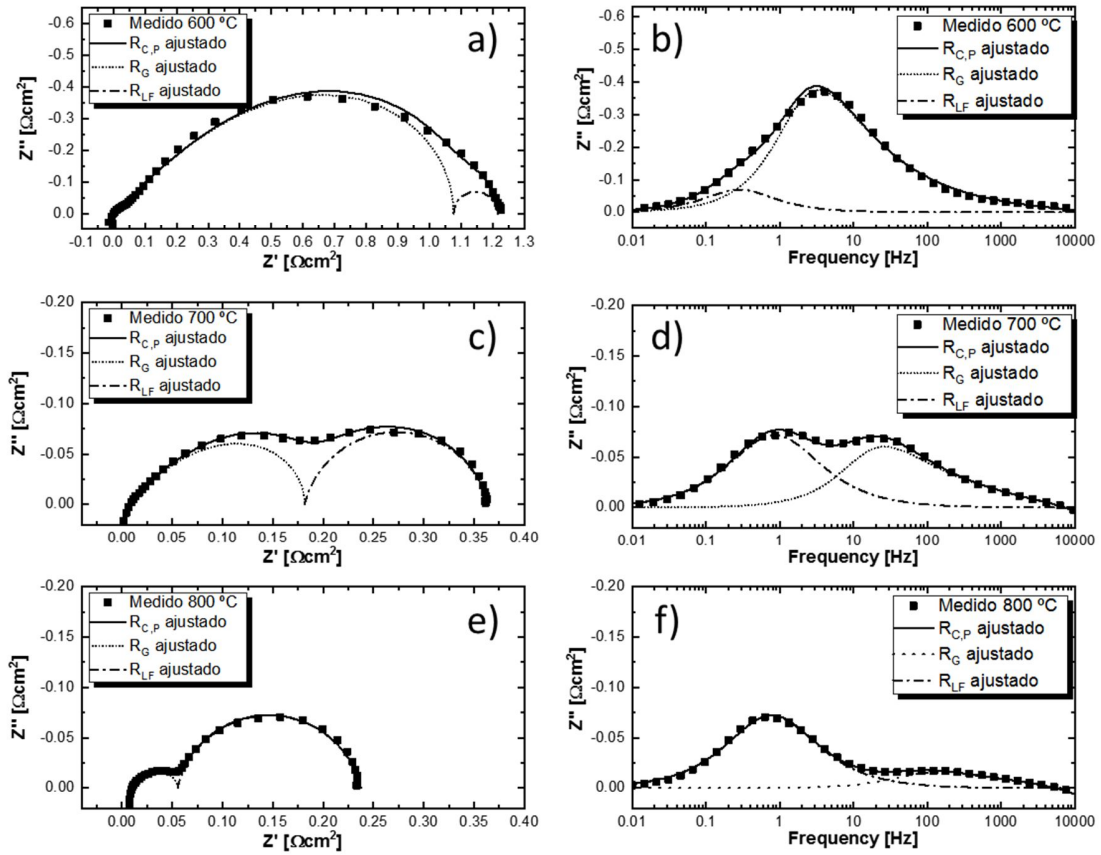
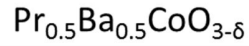
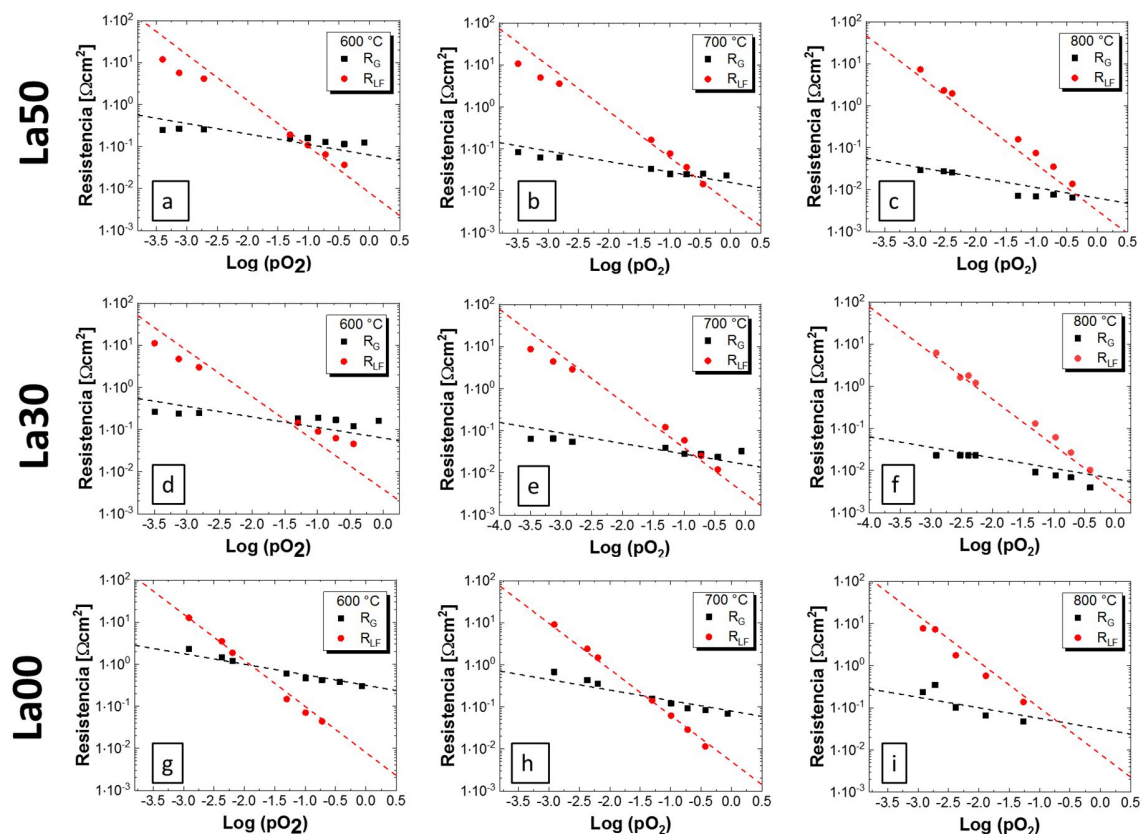


Figura 6.10: a, c, e) Diagramas de Nyquist y b, d, f) Bode obtenidos para la muestra de La00 a una  $p\text{O}_2 = 0.05 \text{ atm}$  a 600, 700 y 800 °C, respectivamente. Los datos de puntos cuadrados representan los datos medidos, la línea continua representa los arcos resultantes de los datos de ajuste con las líneas discontinuas propuestas por el CEE que indican las diferentes contribuciones.

La Figura 6.11 muestra los gráficos log-log para la resistencia de alta frecuencia Gerischer ( $R_G$ ) y la resistencia de baja frecuencia ( $R_{LF}$ ) en función de la  $p\text{O}_2$  para las muestras La50, La30 y La00 a 600 700 y 800 °C. Las dependencias con la  $p\text{O}_2$  de  $R_G$  y  $R_{LF}$  se ajustan aproximadamente a  $R_G \propto (p\text{O}_2)^{-0.25}$  y  $R_{LF} \propto (p\text{O}_2)^{-1}$ , lo cual nos estaría indicando que el proceso que aparece a alta frecuencia lo podemos relacionar con un proceso de difusión de  $\text{O}^{2-}$  en el sólido e intercambio superficial de oxígeno mientras que el proceso que ocurre a baja frecuencia nos indica que está relacionado con el proceso de difusión de oxígeno en la fase gaseosa. Las  $R_{LF}$  presentan valores similares, a misma  $p\text{O}_2$  y temperatura,

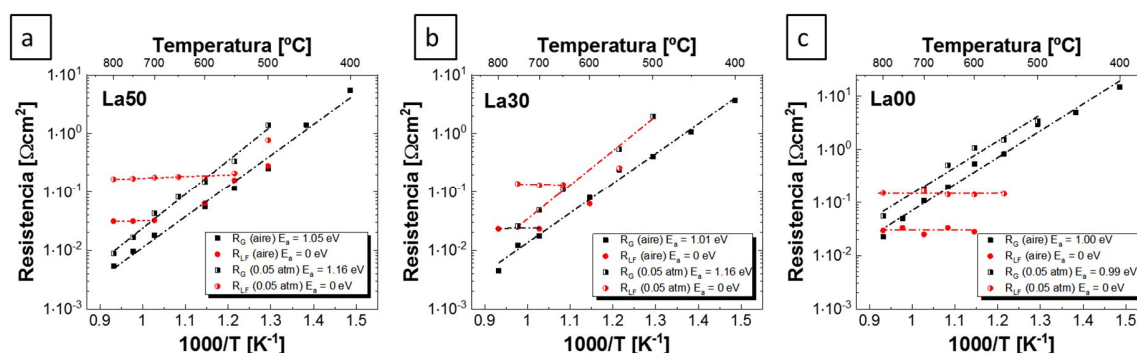
independientemente de la composición del cátodo para la serie  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ , salvo para la muestra La00 que como se ve en la *Figura 6.4* la porosidad es menor.



**Figura 6.11:** a) b) y c) Diagramas log-log de la resistencia de alta frecuencia Gerischer ( $R_G$ ) y la resistencia de baja frecuencia ( $R_{LF}$ ) en función de la  $pO_2$  a 600 700 y 800 °C para la muestra de La50. Las figuras d, e y f) presentan la misma información para la muestra La30 y el grupo de figuras g, h e i) son los diagramas log-log para la muestra La00. Las líneas de puntos indican las dependencias de la  $pO_2$ ,  $R_G \propto (pO_2)^{-0.25}$  y  $R_{LF} \propto (pO_2)^{-1}$ .

La *Figura 6.12* muestra el gráfico de Arrhenius para las resistencias  $R_G$  y  $R_{LF}$  obtenido del ajuste de los espectros EIS recogidos en función de  $T$  en aire y  $pO_2 = 0.05$  atm para las muestras La50, La30 y La00. Los resultados para el resto de las muestras se presentan en el Apéndice B). En todas las muestras ambos procesos presentan energías de activación marcadamente diferentes ya sea en aire o a una  $pO_2 = 0.05$  atm. Mientras que la  $R_G$  tiene una energía de activación de  $\sim 1$  eV, la difusión de  $O_2$  en el gas es casi independiente de  $T$ . Estos resultados sugieren que la respuesta electroquímica se debe a un mecanismo de óxido

reducción de oxígeno limitado por uno o dos pasos de reacción, dependiendo de las condiciones. A temperaturas  $\leq 600$  °C, que es la temperatura objetivo para las SOFC de baja temperatura [97], la respuesta electroquímica está dominada por la contribución de alta frecuencia  $R_G$ , que está asociada con procesos químicos co-limitados por el intercambio superficial de oxígeno y difusión de O-ion [90,92]. Mientras que a temperaturas más altas ( $T > 700$ °C) o a muy baja  $pO_2$ ,  $R_G$  se vuelve lo suficientemente pequeña y la respuesta de baja frecuencia  $R_{LF}$  aumenta, siendo en ambos casos la difusión de  $O_2$ -gas el principal responsable de las pérdidas de polarización del cátodo. Sin embargo, el proceso químico aumenta su impedancia para composiciones ricas en Pr que son comparables a la difusión de  $O_2$  en el gas.



**Figura 6.12:** Diagrama de Arrhenius para la resistencia Gerischer ( $R_G$ ) y la resistencia de baja frecuencia ( $R_{LF}$ ) en aire y  $pO_2 = 0.05$  atm para la muestra a) La50, b) La30 y c) La00. Las energías de activación están indicadas en la gráfica.

## 6.5 Conclusiones

En este capítulo se utiliza la técnica de EIS para medir la resistencia total de polarización de las muestras de composición  $La_{0.5-x}Pr_xBa_{0.5}CoO_{3-\delta}$  obteniendo valores entre 0.07 y 0.22  $\Omega cm^2$  a 600 °C y entre 0.03 y 0.06  $\Omega cm^2$  a 700 °C, siendo competitivas con otros electrodos reportados en la literatura.

Se investigaron también los mecanismos limitantes de la reacción de reducción de oxígeno y para ellos se recolectaron espectros de EIS en función de la temperatura y de la  $pO_2$ . Los

espectros de impedancia de las muestras presentan uno o dos arcos en todo el rango de temperatura y  $pO_2$  medidos. Utilizando en método del circuito eléctrico equivalente se ajustó el arco de alta frecuencia con un elemento Gerischer concluyendo que este proceso está relacionado con la difusión de iones oxígeno en el interior del sólido y el intercambio superficial de oxígeno. Por otro lado, el arco de baja frecuencia fue ajustado con un elemento R//CPE el cual indicó que el proceso relacionado es la difusión de oxígeno en la fase gaseosa. A altas temperaturas y bajas  $pO_2$  este proceso es el mayor responsable de las pérdidas de polarización del cátodo siendo más importante en la muestra con mayor contenido de praseodimio.

Al estar dominado la  $R_{C,P}$  en un amplio rango de temperaturas y  $pO_2$  por un proceso puramente físico (difusión de  $O_2$  en el gas), no se ha visto una marcada influencia de la composición o estructura cristalina en la tendencia en los valores de  $R_{C,P}$ .



# Capítulo 7

---

## 7 Estudio de los mecanismos de difusión e intercambio superficial de los electrodos porosos.

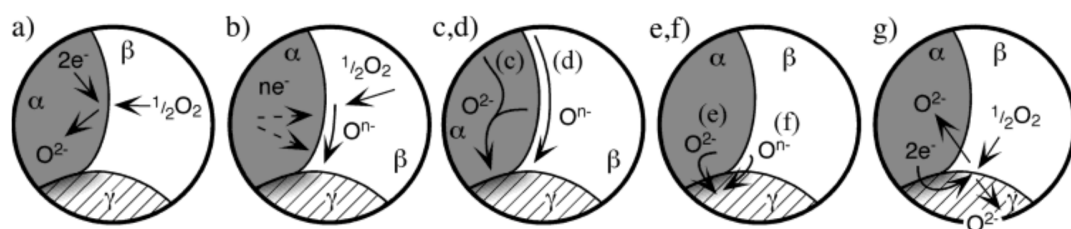
Los materiales con estructura perovskita son de gran interés no sólo para aplicaciones como electrodos en celdas SOFC y SOEC sino también para la fabricación de membranas de separación de oxígeno, sensores y como catalizadores para reacciones redox. Esto llevó a que numerosos estudios sean realizados con el objetivo de comprender mejor las propiedades de las perovskitas de conducción mixta, incluidos los defectos termodinámicos, propiedades de transporte eléctrico e iónico y la cinética de superficie para la absorción/desorción de oxígeno. Debido a la disponibilidad de estos datos, a mediados de la década de 1990 se comenzaron a realizar modelados para comprender mejor el rendimiento de la conducción mixta de electrodos porosos basados en estas propiedades.

En este capítulo se discute de manera combinada los resultados obtenidos sobre las reacciones limitantes del electrodo presentados en el capítulo anterior con los datos de microestructura y composición de la superficie que se obtuvieron a través de la técnica FIB-SEM e ICP-OES. Dicho estudio se realiza analizando los espectros de impedancia presentados en el capítulo anterior en el marco del modelo para electrodos porosos macro-homogéneo 1D propuesto por Adler-Lane-Steel (ALS), el cual se detalla a continuación.

### 7.1 Descripción del modelo ALS

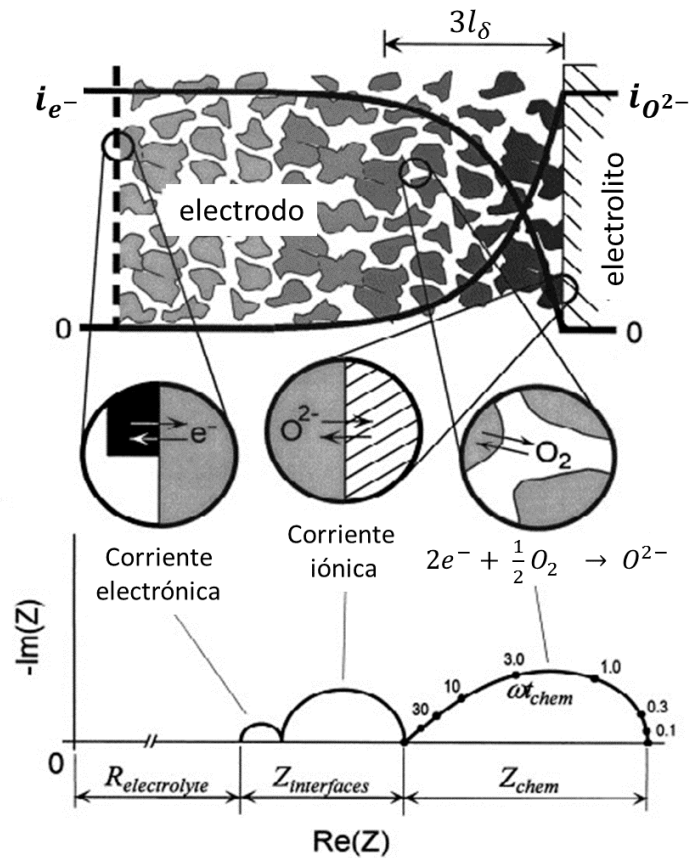
Los modelos presentes en la literatura proponen diferentes pasos en el proceso completo de la reducción de oxígeno. En la *Figura 7.1*, se presenta un resumen de algunos de los posibles mecanismos físicoquímicos postulados como limitantes de la tasa de reducción de oxígeno en un electrodo poroso de conducción mixta. Estos incluyen (a) reacción de incorporación de  $O_2$  al interior del conductor mixto, (b) reacción de adsorción disociativa

con transferencia de carga y reducción parcial de oxígeno en la superficie del electrodo, (c) difusión del  $O^{2-}$  en el interior del electrodo o (d) transporte superficial de  $O^{2-}$  u  $O^{n-}$ , respectivamente, hacia la interfaz conductor mixto/electrolito, (e) transferencia del ión  $O^{2-}$  o (f) combinaciones de  $O^{n-}$  y  $e^-$ , respectivamente, a través de la interfaz del conductor mixto/electrolito, y (g) difusión de alguna de las especies involucradas mediante uno o más de estos mecanismos en los que el propio electrolito actúa como un conductor mixto debido al dopado por reacción con los materiales del electrodo.



**Figura 7.1:** Esquema de los posibles mecanismos que pueden controlar la reducción de oxígeno en los cátodos SOFC. Las fases  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  se refieren al conductor mixto, al gas y el electrolito, respectivamente: (a) reacción de incorporación de  $O_2$  al interior del conductor mixto, (b) reacción de adsorción disociativa con transferencia de carga y reducción parcial de oxígeno en la superficie del conductor mixto, (c) difusión del  $O^{2-}$  en el interior del electrodo o (d) transporte superficial de  $O^{2-}$  u  $O^{n-}$ , respectivamente, a la interfaz  $\alpha/\gamma$ , (e) transferencia de iones  $O^{2-}$  o (f) combinaciones de  $O^{n-}$  y  $e^-$ , respectivamente, a través de la interfaz  $\alpha/\gamma$ , y (g) difusión de alguna de las especies involucradas mediante uno o más de estos mecanismos en los que el propio electrolito actúa como un conductor mixto debido al dopado por reacción con los materiales del electrodo.

Uno de los límites en los modelos existentes es considerar una ruta totalmente en el interior del sólido que consiste en pasos a-c-e de la *Figura 7.1*. Este escenario corresponde a la situación en la que la incorporación de oxígeno y su difusión en el interior del sólido se ve favorecida, dominando el mecanismo general de reacción del electrodo, incluso cuando la ruta a través de la superficie (b-d-f) está disponible debido a la existencia de un punto triple. La mayoría de estos modelos se enfoca en el comportamiento de estado estacionario donde las fuerzas motrices son moderadas o altas; sin embargo, una excepción es el modelo ALS, denominado así por los apellidos de los autores Adler-Lane-Steel [98,99], que examina las consecuencias de la suposición de una ruta totalmente en el interior del sólido para la impedancia y la capacitancia química de los electrodos de conducción mixta.



**Figura 7.2:** Modelo macrohomogéneo 1D de Adler-Lane-Steel para la respuesta de impedancia de un electrodo poroso con conducción mixta. La reducción de oxígeno se considera como una conversión homogénea de corriente eléctrica e iónica dentro del electrodo, que se produce principalmente a una distancia característica  $l_\delta$  a partir de la interfaz electrodo/electrolito (región de utilización) [100].

Como se muestra esquemáticamente en la *Figura 7.2*, el modelo de ALS toma como hipótesis que los conductores mixtos con alta conductividad iónica funcionan por el mismo mecanismo subyacente que una película densa, es decir, el camino a-c-e en la *Figura 7.1*. Además, debido a que el transporte iónico es relativamente rápido, el modelo también asume que las variaciones en la composición dentro del electrodo ocurrirán a distancias mayores que el tamaño microestructural característico (tamaño de partículas) que componen el electrodo poroso. Por lo tanto, como se hace a menudo en teoría de electrodos porosos, el transporte y la reacción en y entre las fases sólida y gaseosa se tratan usando parámetros estructurales promedio: área superficial ( $a$ ), porosidad ( $\epsilon$ ) y tortuosidad ( $\tau$ ). Con esta

suposición, la reacción global del electrodo,  $\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$ , puede verse como una conversión macrohomogénea 1D de corriente eléctrica a corriente iónica sobre el espesor del electrodo (en la *Figura 7.2* se esquematizan las líneas de corriente eléctrica e iónica para una mejor interpretación).

Debido a que el modelo de Adler es dependiente del tiempo, permite la predicción de la impedancia, así como los correspondientes perfiles de concentración de estado sólido y gaseoso dentro del electrodo en función del tiempo. Bajo condiciones de polarización cero, el modelo predice que la impedancia medida se puede expresar como una suma de resistencia electrolítica ( $R_{electrolito}$ ), impedancias electroquímicas en el colector de corriente y las interfaces electrolíticas ( $Z_{interfaces}$ ), y una impedancia "química" ( $Z_{chem}$ ) que es una convolución de contribuciones de procesos químicos que incluyen la absorción de oxígeno y la difusión de iones (como se ilustra de manera ejemplificativa en la *Figura 7.2*).

En el límite de un electrodo poroso semi-infinito (grosso,  $L \gg l \delta$ ) sin limitaciones de difusión en fase gaseosa, el término químico  $Z_{chem}$  se reduce a una impedancia que refleja la co-limitación por absorción y transporte de oxígeno.

$$Z_{chem} = R_{chem} \frac{1}{\sqrt{1 + j\omega\tau_{chem}}} \quad (7.1)$$

En este modelo, la resistencia  $R_{chem}$  y la constante de tiempo  $\tau_{chem}$  pueden ser directamente relacionadas a parámetros microestructurales, termodinámicos y cinéticos de la forma:

$$R_{chem} = \frac{RT}{4F^2} \frac{1}{\sqrt{4a\mathfrak{R}_O c_O x_V^0 D_{ef}}} \quad (7.2)$$

$$\tau_{chem} = \frac{(1 - \varepsilon)c_O x_V^0}{4a\mathfrak{R}_O A_O} \quad (7.3)$$

donde  $R$  es la constante universal de los gases ideales,  $T$  es la temperatura,  $F$  es la constante de Faraday,  $\mathfrak{R}_o$  es la tasa molar de intercambio superficial,  $D_{ef}$  ( $D_{ef} = \frac{(1-\varepsilon) D_{chem}}{\tau A_o}$ ) es el coeficiente de difusión efectivo de las vacancias de oxígeno,  $c_o$  es la concentración de sitios de oxígeno en la red que se ven envueltos en los mecanismos de difusión,  $x_V^0 = \delta_{eqb}/3$  es la fracción molar de vacancias de oxígeno en el equilibrio,  $a$  es el área de superficie específica (área/volumen) y  $A_o = -\frac{1}{2RT} \frac{\partial \mu_{O_2}}{\partial \ln \delta}$  es el factor termodinámico que describe cómo la no estequiometría de oxígeno varía con el potencial químico de oxígeno en el caso de defectos por vacancias de oxígeno. La  $\mathfrak{R}_o$  puede tener diferentes dependencias con la  $pO_2$ ,

$$\mathfrak{R}_o = \frac{k_{chem}}{A_o} c_V pO_2^m, \quad (7.4)$$

donde  $m$  toma valores entre 0 y 1 dependiendo de qué mecanismo limite la velocidad de reacción superficial [101,102],  $c_V$  es la concentración molar de vacancias de oxígeno y  $k_{chem}$  es el coeficiente químico de reacción superficial.

Un punto importante a remarcar es que el modelo ALS es válido si la morfología del electrodo satisface ciertos criterios. Esto se puede entender considerando la longitud característica  $l_\delta$  (ver *Figura 7.2*), definida como:

$$l_\delta = \sqrt{\frac{D_{ef} c_o x_V^0}{4a \mathfrak{R}_o}} \quad (7.5)$$

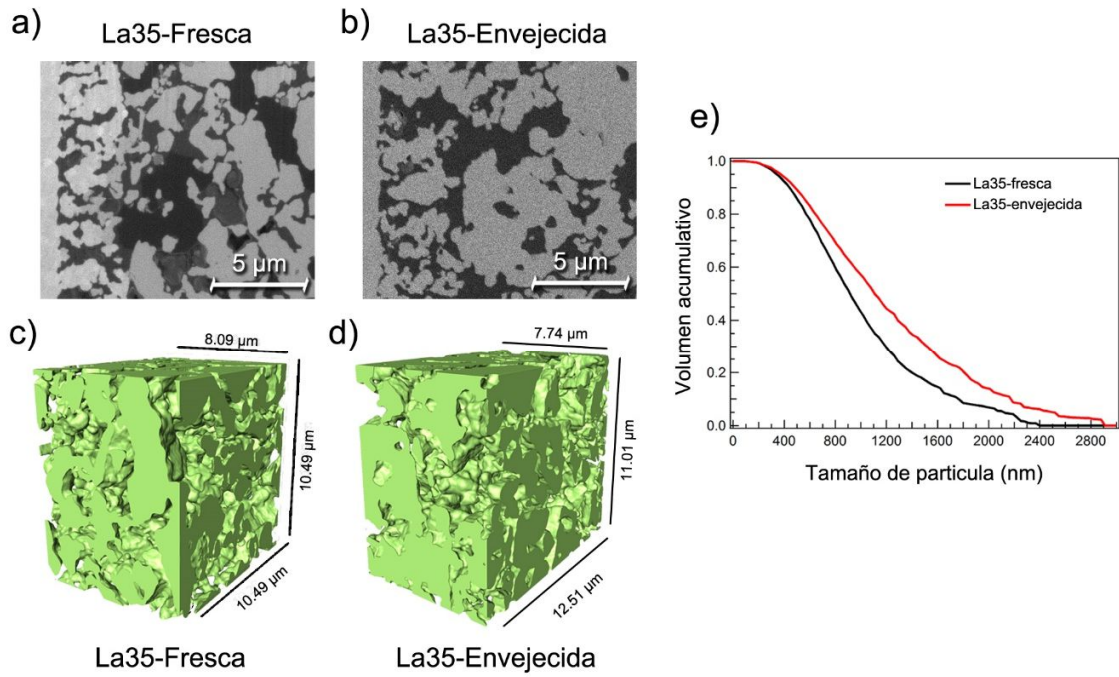
$l_\delta$  debe ser sustancialmente más pequeño que el espesor del electrodo, para estar de acuerdo con la suposición del modelo ALS de un electrodo semi-infinito. Por otro lado, si  $l_\delta$  es comparable o mayor al tamaño de algunas características morfológicas, por ejemplo, el diámetro promedio de partícula, entonces la suposición del modelo ALS de un electrodo macrohomogéneo 1D no es válido. En nuestras muestras  $l_\delta \sim 5 \cdot 10^{-5}$  cm y el tamaño del electrodo es de aproximadamente 15  $\mu\text{m}$ , es decir  $= 1.5 \cdot 10^{-3}$  cm por lo tanto es válido aplicar el modelo ALS.

## 7.2 Aplicación modelo ALS

### 7.2.1 Determinación de parámetros microestructurales

Como se mencionó anteriormente, la microestructura juega un papel importante en la determinación del rendimiento general del electrodo. Si se conocen los parámetros microestructurales del electrodo ( $\epsilon$ ,  $a$  y  $\tau$ ) junto con los coeficientes cinéticos del oxígeno dentro material, entonces el modelo ALS se puede usar para predecir la respuesta electroquímica del electrodo y por lo tanto su rendimiento. Por el contrario, si se mide la respuesta EIS y se conocen los parámetros microestructurales, entonces  $D_{chem}$ ,  $\mathcal{R}o$  y  $k_{chem}$  se pueden obtener de las ecuaciones (7.2), (7.3) y (7.4). Esta última será la estrategia que se utilizará en este capítulo. En cualquiera de los enfoques, la respuesta de impedancia debe medirse en condiciones en las que la longitud de utilización satisfaga los criterios anteriores en relación con la morfología del electrodo.

Para el cálculo de los parámetros estructurales del electrodo se utilizó la técnica 3D FIB-SEM. En el próximo capítulo se discute sobre la degradación de los electrodos luego de permanecer a 700 °C por 400 horas y cómo los coeficientes cinéticos cambian con el tiempo. Por este motivo, los resultados de 3D FIB-SEM se presentan como “fresca” y “envejecida”, haciendo referencia a las muestras medidas por EIS a 0 horas y 400 horas, respectivamente. La *Figura 7.3.a* y *b* ilustran imágenes en sección transversal 2D FIB-SEM de la celda simétrica La35/GDC/La35 fresca y envejecida, respectivamente. La fase brillante representa las partículas y la fase oscura son los poros infiltrados con un resina (epoxi) de alta viscosidad y mínima contracción durante el curado. La estructura reconstruida en 3D correspondiente de la capa porosa de la muestra fresca y envejecida de La35 se muestra en la *Figura 7.3.c* y *d*), hay que tener en cuenta que se ignoró la capa porosa de GDC para el análisis. La estructura es típica de los electrodos de celdas SOFC y SOEC, se pueden ver tamaños razonables de partículas uniformes y una buena porosidad. La *Tabla 7.1* muestra los parámetros microestructurales: fracción de fase sólida ( $\epsilon$ ), tortuosidad de fase sólida y fase porosa ( $\tau_s$ ,  $\tau_p$ ), área de superficie específica ( $a$ ) y el tamaño de partícula medio determinado a partir del análisis de los datos 3D y la distribución de tamaño de partícula acumulado (*Figura 7.3.e*) de La35 antes y después de las pruebas de envejecimiento.



**Figura 7.3:** Imagen de sección transversal 2D FIB-SEM típica de a) La35-fresca y b) La35-envejecida con la fase de poro infiltrada por epoxi. La reconstrucción 3D correspondiente de c) La35-fresca y d) La35-envejecida con partículas LPBC se muestra en verde y los poros son transparentes. Tener en cuenta que la vista 3D solo muestra la región del electrodo. e) Distribución de tamaño de partícula acumulada de LPBC calculada a partir de conjuntos de datos 3D obtenidos.

| Muestra           | Fración de fase sólida ( $\epsilon$ ) | Tortuosidad de la fase sólida ( $\tau_s$ ) | Tortuosidad de la fase porosa ( $\tau_p$ ) | área de superficie específica ( $a$ ) | tamaño medio de partículas |
|-------------------|---------------------------------------|--|--|---------------------------------------|----------------------------|
| La35 - fresca     | 52.4 %                                | 1.28                                       | 1.22                                       | $3.78 \mu\text{m}^{-1}$               | 900 nm                     |
| La35 - envejecida | 53.7%                                 | 1.28                                       | 1.25                                       | $3.12 \mu\text{m}^{-1}$               | 1100 nm                    |

**Tabla 7.1:** Parámetros microestructurales para el electrodo poroso La35 obtenidos de la reconstrucción 3D FIB-SEM.

## 7.2.2 Determinación de coeficientes cinéticos: $D_{chem}$ , $\mathfrak{R}o$ y $k_{chem}$ y su análisis en el marco del mecanismo de reacción de reducción de oxígeno.

El coeficiente de difusión química de oxígeno ( $D_{chem}$ ) y el coeficiente de reacción química superficial ( $k_{chem}$ ) se pueden calcular combinando  $R_G$  and  $\tau_G$  obtenidos de los datos ajustados de EIS en función de T y  $pO_2$  con la impedancia tipo Gerischer, los parámetros de la microestructura ( $\varepsilon$ ,  $a$  y  $\tau$ ) se obtienen de los datos de la tomografía 3D FIB-SEM y la concentración de vacancias de oxígeno (ver *Figura 3.4*) y  $A_O$  de los datos de termogravimetría ( $A_O = -0.5 * g$ , donde  $g$  es la pendiente de un gráfica “ $\ln(pO_2)$  vs  $\ln(\delta/3)$ ”). La *Figura 7.4* muestra  $D_{chem}$ ,  $\mathfrak{R}o$  y  $k_{chem}$  para todas las muestras medidas en función de la  $pO_2$  a 700 °C. La *Figura 7.4.a*) muestra la independencia de  $D_{chem}$  con  $pO_2$ , lo cual indica un mecanismo de difusión del ión oxígeno dominado por saltos de vacancias de oxígeno en el interior del material [92,103]. La muestra tetragonal  $Pr_{0.5}Ba_{0.5}CoO_{3-\delta}$  presenta los valores más bajos para  $D_{chem}$  ( $\sim 10^{-8}$  cm<sup>2</sup>/s para La00), uno y dos órdenes de magnitud más bajos que las muestras que tienen una combinación de fases cúbica y tetragonal. Esto indicaría que el proceso difusivo presente en estas muestras se favorece con el desordenamiento catiónico. Al contrario de  $D_{chem}$ , el  $\mathfrak{R}o$  muestra una fuerte dependencia con  $pO_2$ , con n entre 0.3 y 0.8 (ver *Figura 7.4.b*), que puede asignarse a un proceso de superficie dominado por disociación en la superficie o adsorción disociativa en la superficie de acuerdo con el modelo de Adler [98]. La *Figura 7.4.c.* muestra el  $k_{chem}$  obtenido de  $\mathfrak{R}o$  suponiendo que  $m = 0.5$ . A diferencia de lo observado para la difusión del ión oxígeno, no hay una diferencia importante entre los  $k_{chem}$  obtenidos para la muestra con fase tetragonal de aquellos con mezcla de fases ( $k_{chem} \sim 0.4 \cdot 10^{-4} - 2 \cdot 10^{-4}$  cm/s a 700 °C en el aire).

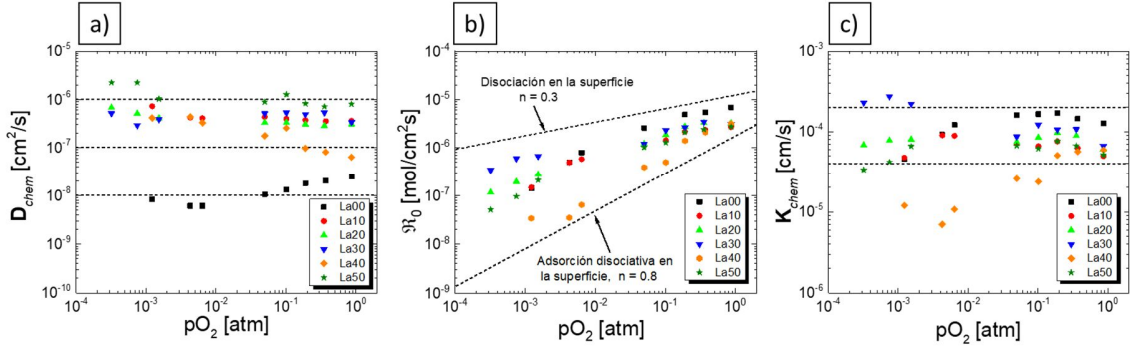


Figura 7.4: Parámetros cinéticos a)  $D_{chem}$ , b)  $R_0$  y c)  $k_{chem}$  obtenidos a partir de los datos EIS vs  $pO_2$  a 700 °C utilizando el modelo ALS para todas las muestras.

La energía de activación para  $D_{chem}$  (y  $R_0$ ) obtenida de la Figura 7.5.a (y Figura 7.5.b) sugiere una diferencia sustancial entre la muestra La00 tetragonal y las otras muestras con fases mixtas. Para la muestra La00, la energía de activación para  $D_{chem}$  es mayor ( $\sim 1.1$  eV) que las otras muestras ( $\sim 0.7$  eV), mientras que se observa lo contrario para  $R_0$  con una energía de activación de  $\sim 0.9$  eV, menor que el valor de  $\sim 1.3$  eV observado para los otros compuestos. La Tabla 7.2 muestra  $D_{chem}$  y  $k_{chem}$  a 600 y 700 °C, así como sus energías de activación.

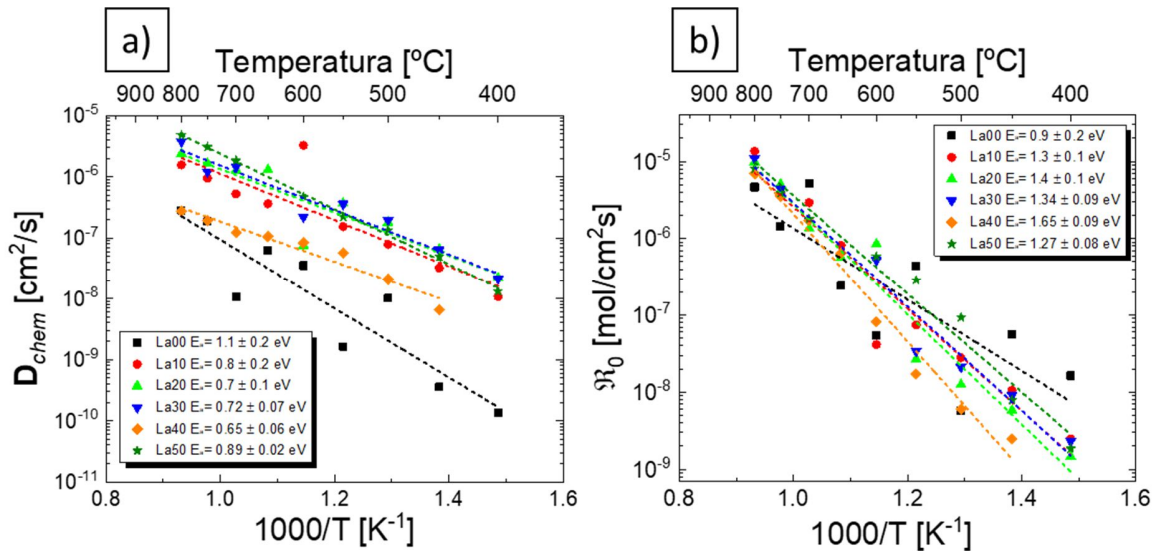


Figura 7.5: Gráfica de Arrhenius de a)  $D_{chem}$  y b)  $R_0$ . Los valores de referencia a 600 y 700 °C y las energías de activación se enumeran en la Tabla 7.2.

| Muestra | 600 °C                          |                      | 700 °C                          |                      | $E_a^D$ [eV] |        | $E_a^k$ [eV] |        |
|---------|---------------------------------|----------------------|---------------------------------|----------------------|--------------|--------|--------------|--------|
|         | $D_{chem}$ [cm <sup>2</sup> /s] | $k_{chem}$ [cm/s]    | $D_{chem}$ [cm <sup>2</sup> /s] | $k_{chem}$ [cm/s]    |              |        |              |        |
| La00    | 1.6 10 <sup>-9</sup>            | 2.8 10 <sup>-5</sup> | 6.2 10 <sup>-8</sup>            | 1.7 10 <sup>-4</sup> | 1.1          | ± 0.2  | 0.9          | ± 0.2  |
| La10    | 1.5 10 <sup>-7</sup>            | 8.7 10 <sup>-6</sup> | 3.6 10 <sup>-7</sup>            | 7.7 10 <sup>-5</sup> | 0.8          | ± 0.2  | 1.3          | ± 0.1  |
| La20    | 6.4 10 <sup>-8</sup>            | 2.1 10 <sup>-5</sup> | 1.3 10 <sup>-6</sup>            | 9.7 10 <sup>-5</sup> | 0.7          | ± 0.1  | 1.4          | ± 0.1  |
| La30    | 3.6 10 <sup>-7</sup>            | 1.6 10 <sup>-5</sup> | 1.5 10 <sup>-6</sup>            | 1.1 10 <sup>-4</sup> | 0.72         | ± 0.07 | 1.34         | ± 0.09 |
| La40    | 5.7 10 <sup>-8</sup>            | 5.1 10 <sup>-5</sup> | 1.1 10 <sup>-7</sup>            | 9.3 10 <sup>-6</sup> | 0.65         | ± 0.06 | 1.65         | ± 0.09 |
| La50    | 2.2 10 <sup>-7</sup>            | 1.6 10 <sup>-5</sup> | 1.8 10 <sup>-6</sup>            | 7.6 10 <sup>-5</sup> | 0.89         | ± 0.02 | 1.27         | ± 0.08 |

**Tabla 7.2:** Valores de  $D_{chem}$  y  $k_{chem}$  a 600 y 700 °C en el aire y sus energías de activación para todas las muestras medidas.

### 7.3 Conclusiones

En este capítulo se pudo obtener los coeficientes cinéticos de oxígeno aplicando el modelo de Adler-Lane-Steel (ALS) y utilizando de manera combinada las técnicas 3D FIB-SEM y EIS. Del análisis de la dependencia del coeficiente de difusión química de oxígeno ( $D_{chem}$ ), la tasa molar de intercambio superficial ( $\mathfrak{R}_o$ ) y el coeficiente de reacción química superficial ( $k_{chem}$ ) con la temperatura y la  $pO_2$  se pudo determinar cuáles son los procesos químicos relacionados al elemento Gerischer que limitan la ORR.

Se pudo determinar que la difusión de iones oxígeno en el electrodo es un mecanismo de difusión dominado por saltos de vacancias de oxígeno en el interior del material. Esta difusión se ve favorecida en las muestras que presentan mezcla de fases, en las cuales el coeficiente de difusión química ( $D_{chem}$ ) son de uno y dos órdenes de magnitud mayores que para la composición tetragonal. Este hecho también se ve reflejado en los valores de energía de activación ya que para la muestra La00, la energía de activación para  $D_{chem}$  es mayor (~ 1.1 eV) que las otras muestras (~ 0.7 eV).

Por otro lado, se pudo determinar que el proceso de intercambio superficial de oxígeno puede ser un proceso dominado por la disociación de la molécula de oxígeno en la superficie o la adsorción disociativa en la superficie de acuerdo con el modelo de Adler. A diferencia de lo observado para la difusión del ión oxígeno, no hay una diferencia importante entre las muestras con una o dos fases a lo que se refiere a los procesos químicos que ocurren en la superficie.



# Capítulo 8

---

## 8 Estudio de degradación de los electrodos.

Una vez que se conoce el rendimiento de los electrodos y se comprende qué mecanismos gobiernan la reacción de óxido-reducción de oxígeno es importante conocer cómo este buen rendimiento varía con el tiempo de funcionamiento y en el caso de haber variaciones cuál es el origen de esta degradación y si es posible mitigarla. Con esta motivación, este capítulo está enfocado en el estudio de la degradación de los electrodos con el tiempo. Para ello, se han realizado mediciones regulares de EIS en aire a 700 °C, durante un período de 400 horas. Los resultados obtenidos con esta técnica se han combinado con otros obtenidos a partir de las técnicas de ICP-OES y 3D FIB-SEM de manera de poder comprender el origen de la evolución temporal.

### 8.1 Introducción

A lo largo de esta tesis se ha ido mencionando la necesidad de desarrollar materiales de electrodos para celdas SOFC de intermedia y baja temperatura (IT-SOFC y LT-SOFC), es decir, con una temperatura de funcionamiento de la celda  $< 700$  °C [97]. Uno de los principales problemas para lograr este objetivo es el desarrollo de materiales de cátodo con baja resistencia a la polarización y buena estabilidad a lo largo del tiempo.

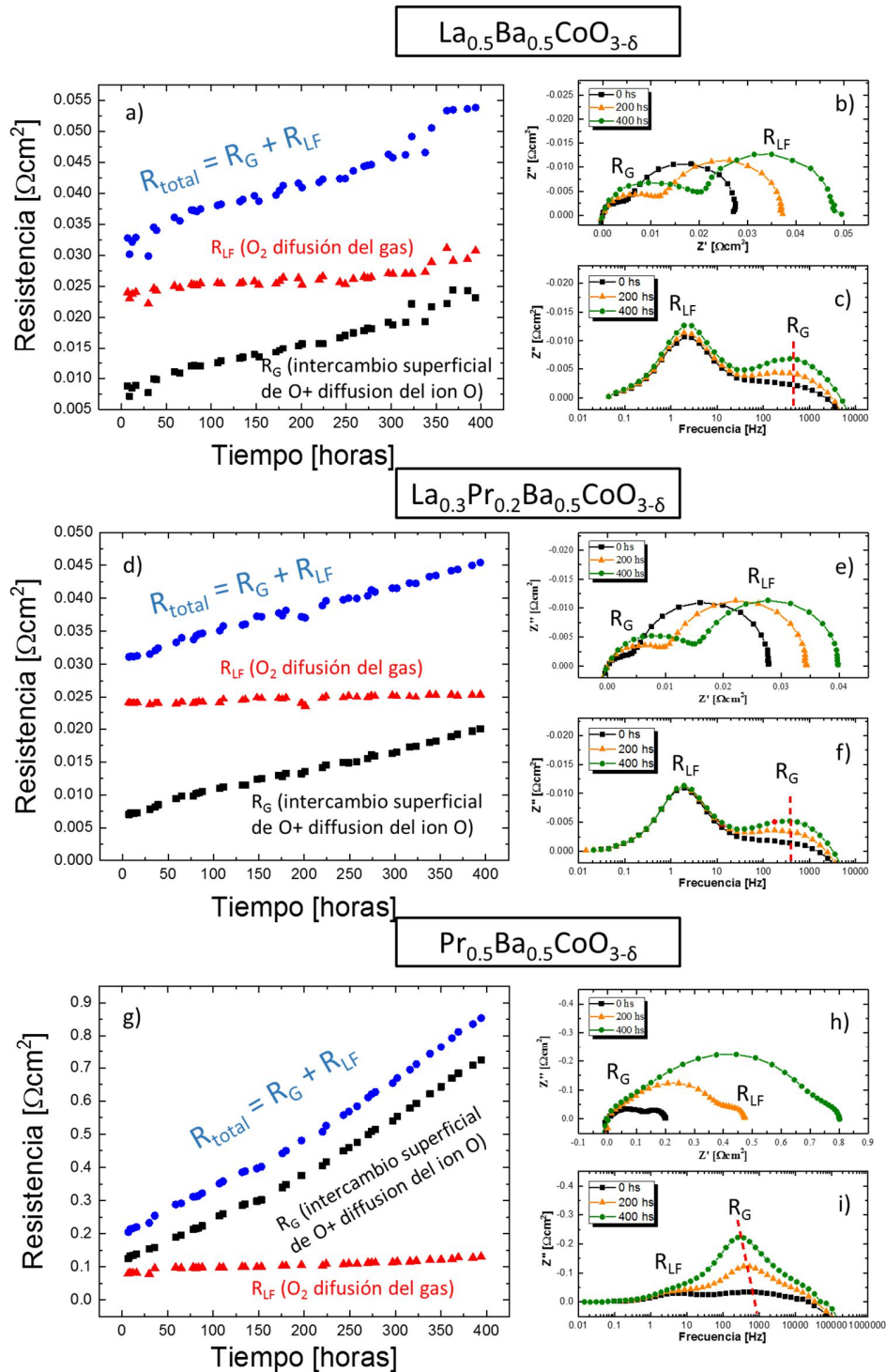
El problema de la estabilidad de los electrodos con el tiempo es un problema que afecta incluso a los electrodos más prometedores para las LT-SOFC como lo es el caso de la perovskita  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) [104]. Como se mencionó en el Capítulo 1, estas muestras presentan grandes problemas de degradación debido a la segregación de Sr en la superficie. Sin embargo, no hay suficiente información sobre la segregación de Ba en los electrodos porosos Ba-cobaltitas. En estas perovskitas, el Ba desempeña un papel clave, ya que el gran desajuste de radios catiónicos también distorsiona la estructura cristalina cúbica,

lo que promueve la formación de vacancias de oxígeno y la migración [105], reduciendo así la  $R_{C,P}$  debido a la mejora del intercambio superficial de oxígeno y la difusión del O-ion. Sin embargo, la misma distorsión estructural también induce una lenta segregación de una fase perovskita hexagonal [106–108] que deteriora la cinética de reducción de  $O_2$  con el tiempo [109].

En esta tesis se ha demostrado que la serie de materiales  $La_{0.5-x}Pr_xBa_{0.5}CoO_{3-\delta}$  con  $0 \leq x \leq 0.5$  son prometedores electrodos para las LT-SOFC debido a su baja resistencia a la polarización del cátodo. Además, en estos óxidos no observamos la formación de la fase hexagonal, lo que sugiere que los iones  $La^{3+}$  y  $Pr^{3+}$  desempeñan un papel importante en la estabilización de la fase cúbica debido a su carga y radios iónicos. Resta por analizar el desempeño de estos electrodos en función del tiempo que es lo que se desarrollará en este capítulo.

## 8.2 Pruebas de envejecimiento

Las *Figura 8.1.a), d) y g)* muestran la evolución temporal de  $R_G$ ,  $R_{LF}$  y la resistencia total a la polarización  $R_{C,P}$  medida por EIS a 700 °C en aire en función del tiempo, para las muestras La50, La30 y La00, respectivamente. Los resultados revelan que, luego de 400 h a 700 °C, la resistencia total de polarización aumenta entre un 45% y un 64% para muestras que tienen una combinación de fases cúbica y tetragonal. Por otra parte, se observó un aumento considerablemente mayor (~ 316%) para la muestra rica en Pr con estructura tetragonal debido al ordenamiento catiónico. La *Tabla 8.1* contiene información sobre la tasa general de cambio durante el envejecimiento, definida como  $\frac{1}{R_{C,P}^0} \frac{dR_{C,P}}{dt}$ , y la tasa de cambio para  $R_{LF}$   $\left(\frac{1}{R_{LF}^0} \frac{dR_{LF}}{dt}\right)$  y  $R_G$   $\left(\frac{1}{R_G^0} \frac{dR_G}{dt}\right)$ .

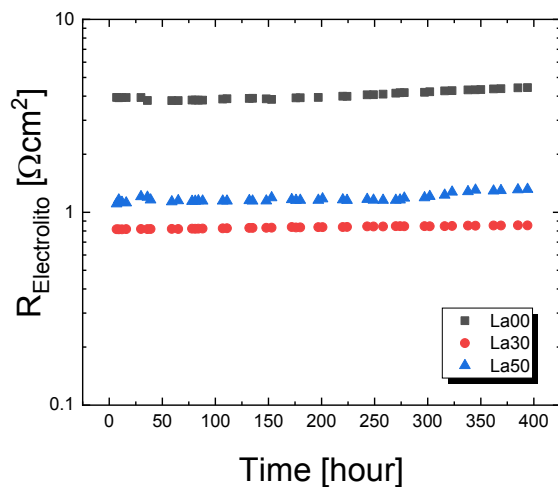


**Figura 8.1:** a) Evolución de los valores  $R_{C,P}$ ,  $R_G$  y  $R_{LF}$  con el tiempo de envejecimiento para la muestra La50 a 700 °C en aire. b) y c) Gráficos de Nyquist y Bode obtenidos para la muestra La50 a 0, 200 y 400 horas. d), e) y f) muestran la misma información para la muestra La30 y g), h) y i) para La00. Las líneas rojas discontinuas en la figura c, f) y i) son una guía para los ojos que muestran la evolución de la frecuencia máxima de  $Z''$ .

| Muestra          | $\frac{1}{R_{C,P}^0} \frac{dR_{C,P}}{dt}$ | $\frac{1}{R_{LF}^0} \frac{dR_{LF}}{dt}$ | $\frac{1}{R_G^0} \frac{dR_G}{dt}$ |
|------------------|---|---|-----------------------------------|
| La00 (tet)       | 0.008 h <sup>-1</sup> (~ 316 %)           | 0.002 h <sup>-1</sup> (~ 63 %)          | 0.01 h <sup>-1</sup> (~ 477 %)    |
| La30 (cub + tet) | 0.001 h <sup>-1</sup> (~ 46 %)            | 0.0001 h <sup>-1</sup> (~ 5 %)          | 0.005 h <sup>-1</sup> (~ 186 %)   |
| La50 (cub + tet) | 0.002 h <sup>-1</sup> (~ 64 %)            | 0.0007 h <sup>-1</sup> (~ 28 %)         | 0.004 h <sup>-1</sup> (~ 163 %)   |

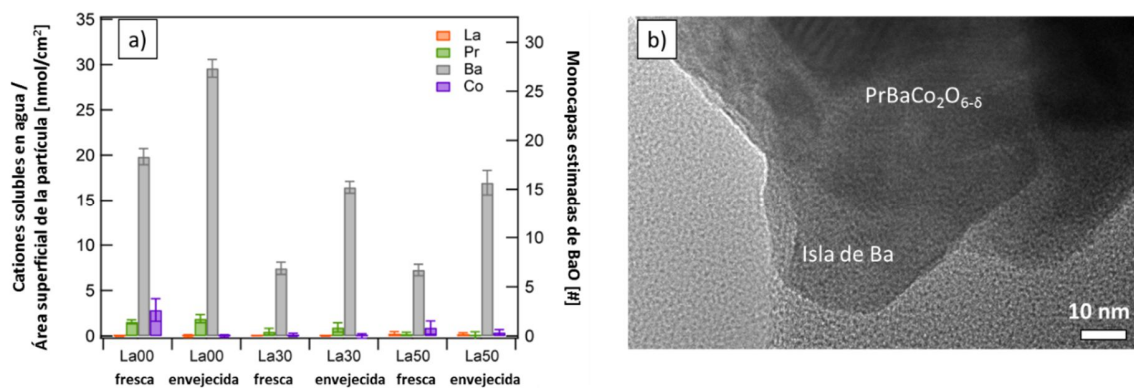
*Tabla 8.1: Tasas de cambio para  $R_{Total}$  ( $\frac{1}{R_{C,P}^0} \frac{dR_{C,P}}{dt}$ ),  $R_{LF}$  ( $\frac{1}{R_{LF}^0} \frac{dR_{LF}}{dt}$ ) and  $R_G$  ( $\frac{1}{R_G^0} \frac{dR_G}{dt}$ ) luego de 400 horas de medición. Los porcentajes de cambio para cada contribución están indicados entre paréntesis.*

Como se puede observar en la *Figura 8.1*, la contribución de baja frecuencia ( $R_{LF}$ ), asociada a la difusión de  $O_2$  gaseoso, es la principal contribución a la resistencia de polarización a 700 °C en aire para muestras con mezcla de fases cúbica y tetragonal. El cambio de  $R_{LF}$  con el tiempo es insignificante en comparación con la evolución de  $R_G$  para todas las muestras (ver *Tabla 8.1*). El pequeño aumento de  $R_{LF}$  se puede atribuir al engrosamiento de partículas indicado en la *Tabla 7.1* (pag. 127), que reduce la fracción de porosidad ( $\epsilon_p = 1 - \epsilon$ ) y aumenta la tortuosidad de la fase porosa ( $\tau_p$ ),  $R_{LF} \propto \frac{\tau_p}{\epsilon_p}$  [98], respaldando un aumento del 5% de la resistencia de polarización de la difusión de  $O_2$  gaseoso. Por el contrario, los aumentos de  $R_G$  no pueden explicarse totalmente por la reducción del área específica, es decir,  $R_G \propto \frac{1}{\sqrt{a}}$  [98]. Se puede observar en los gráficos de Nyquist y Bode (*Figura 8.1*) y en la *Tabla 8.1* que la muestra con fase tetragonal pura (La00), a diferencia de lo observado para las muestras La30 y La50, no solo muestra un aumento más alto de su resistencia  $R_G$  sino también que su constante de tiempo  $\tau_G$  se hizo más lenta con el tiempo, lo que sugiere un mecanismo de degradación diferente para la fase tetragonal. Las resistencias óhmicas (*Figura 8.2*) permanecen constantes con el tiempo, lo que indica compatibilidad térmica en la interfaz electrodo/electrolito.



**Figura 8.2:** Evolución de la resistencia del electrolito con el tiempo de envejecimiento para las muestras La00, La30 y La50 a 700 °C en aire.

La cantidad de cationes solubles en agua (Ba, La, Pr y Co) en las superficies del electrodo, antes (frescas) y después de 400 horas (envejecidas) de las pruebas de envejecimiento para las muestras La00, La30 y La50, se midieron mediante la técnica de ICP-OES. La cantidad estimada, representada como monocapas de BaO, se indica en la *Figura 8.3*. El alto valor de concentración de Ba en la superficie en comparación con los otros cationes indica una segregación de Ba en todas las muestras durante el sintetizado de las mismas, pero especialmente para la fase tetragonal (La00), donde el número estimado de monocapas en la muestra fresca es más del doble que para La30 y La50. Además, la *Figura 8.3.a* muestra que la cantidad de Ba en la superficie aumenta un 100% después del envejecimiento para La30 y La50, pero para la muestra de La00, las cantidades aumentan solo ~ 50%. El estudio de la superficie de los electrodos por HR-TEM y EDS indica que la segregación de Ba consiste en la formación de partículas ricas en Ba de ~ 20 nm en la superficie del electrodo (ver *Figura 8.3.b*).



**Figura 8.3:** a) Cantidades de cationes solubles en agua detectados por ICP-OES. Las cantidades de cationes se normalizaron por el área de superficie de LPBC, obtenidas por 3D FIB-SEM como se muestra en la Tabla 7.1. (b) La imagen HR-TEM muestra la formación de islas Ba de ~ 20 nm en la superficie de perovskita.

En resumen, el electrodo La00 con fase tetragonal muestra el valor más alto de  $R_G$  al inicio de las pruebas de envejecimiento, así como la mayor concentración de Ba en la superficie. Sin embargo, a pesar de que la evolución de  $R_G$  con el tiempo es también el fenómeno más significativo, la segregación de Ba en la superficie no lo es. Luego de comparar estos resultados con trabajos previos en los que se evaluó la segregación de Sr en la superficie para el cátodo  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  [110], se puede observar una mayor segregación de cationes en la superficie de estos cátodos basados en Ba ya que la concentración de Ba en la superficie se duplica en la mitad de tiempo que la concentración de Sr. Sin embargo, a diferencia de lo que se observó en el caso de la segregación de Sr en los cátodos  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ , donde ambos parámetros cinéticos,  $D_{chem}$  y  $k_{chem}$ , disminuyen aproximadamente un 50% para la muestra envejecida, los coeficientes de difusión e intercambio superficial muestran un comportamiento diferente para la serie  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$ . La Tabla 8.2 muestra, a partir del análisis de los valores de  $D_{chem}$  y  $k_{chem}$  en función del tiempo de envejecimiento, que el aumento de  $R_G$  en la serie de LPBC se debe principalmente a la disminución de  $D_{chem}$  (~ - 100%) y no a un esperado impacto de la modificación de la composición de la superficie en el valor de  $k_{chem}$ . De hecho,  $k_{chem}$  aumenta (+ 66%, La50) o permanece aproximadamente constante (- 6%, La30) para las muestras con coexistencia de fases cúbicas y tetragonales. Si bien existe un consenso en la literatura para asociar la degradación de la resistencia de polarización con el hecho de que la segregación de especies SrO bloquea el

proceso de intercambio superficial [111], el efecto de la segregación de Ba no está del todo claro. Algunos trabajos que estudian el efecto de las nanopartículas de BaCO<sub>3</sub> que decoran la superficie de los cátodos LSCF [112] y LSF [113] demostraron que los iones de Ba mejoran los coeficientes de intercambio químico de oxígeno en la superficie debido a que el Ba juega un papel clave en la adsorción de moléculas de oxígeno y en la formación/descomposición de productos intermedios [114]. La coexistencia de ambos efectos podría explicar que una dada cantidad de Ba en la superficie sea la causa de la diferencia en el comportamiento de evolución temporal observado para  $k_{chem}$ , siendo más importante el efecto del bloqueo en la composición correspondiente a la estructura tetragonal, efecto que se hace evidente al observar la reducción de la constante de tiempo  $\tau_G$  (ver *Figura 8.1.i*). Por otro lado, debido a que la dependencia de  $D_{chem}$  con la pO<sub>2</sub> sugiere un mecanismo de difusión de iones O en el interior del sólido, es razonable suponer que la disminución del coeficiente de difusión  $D_{chem}$  podría estar asociada a un efecto negativo producido por el agotamiento de Ba en la región de la sub-superficie (es decir, las capas cercanas a la superficie). Esta disminución de Ba en la sub-superficie y el acumulamiento en la superficie podría producir una distorsión de la red local que afecte el transporte de iones. Esta segregación de Ba podría ser controlada y reducida como en el caso de la segregación de Sr. Trabajos recientes demostraron que la segregación de Sr en LSCF disminuye sustancialmente con la disminución de la temperatura [115], es posible que nuestros electrodos sean lo suficientemente estables si se operan a 500-600 °C. Tomov demostró que los cátodos decorados con nanopartículas de GDC mostraron un funcionamiento estable después del envejecimiento, hecho que fue asignado a la supresión de la segregación de SrO por la nano-decoración de GDC [116]. Este tipo de estrategia también podría ser útil para mitigar la segregación de la superficie de Ba en estos materiales.

| Tiempo [h]           | La50                               |                      | La30                               |                      | La00                               |                      |
|----------------------|------------------------------------|----------------------|------------------------------------|----------------------|------------------------------------|----------------------|
|                      | $D_{chem}$<br>[cm <sup>2</sup> /s] | $k_{chem}$<br>[cm/s] | $D_{chem}$<br>[cm <sup>2</sup> /s] | $k_{chem}$<br>[cm/s] | $D_{chem}$<br>[cm <sup>2</sup> /s] | $k_{chem}$<br>[cm/s] |
| 0                    | $1.41 \cdot 10^{-5}$               | $5.5 \cdot 10^{-5}$  | $7.0 \cdot 10^{-6}$                | $1.1 \cdot 10^{-4}$  | $4.7 \cdot 10^{-9}$                | $1.7 \cdot 10^{-4}$  |
| 220                  | $2.0 \cdot 10^{-6}$                | $7.9 \cdot 10^{-5}$  | $2.2 \cdot 10^{-6}$                | $9.2 \cdot 10^{-5}$  | $6.3 \cdot 10^{-10}$               | $1.5 \cdot 10^{-4}$  |
| 400                  | $7.8 \cdot 10^{-7}$                | $9.1 \cdot 10^{-5}$  | $9.8 \cdot 10^{-7}$                | $1.0 \cdot 10^{-4}$  | $3.0 \cdot 10^{-10}$               | $1.0 \cdot 10^{-5}$  |
| Porcentaje de cambio | -94%                               | 66%                  | -86%                               | -6%                  | -94%                               | -39%                 |

Tabla 8.2: Valores de  $D_{chem}$  y  $k_{chem}$  a 700 °C para tres tiempos diferentes de envejecimiento para las muestras La50, La30 y La00.

### 8.3 Conclusiones

El estudio del envejecimiento a 700 °C durante 400 horas en aire de las celdas simétricas con electrodos LPBC y con electrolitos GDC, permitió obtener información sobre el mecanismo de degradación y su impacto en la reacción de reducción de oxígeno. En general, se observó una menor degradación para las muestras cuya composición da lugar a una mezcla íntima de fases cúbica y tetragonal. Por ejemplo, la resistencia de polarización del electrodo aumentó aproximadamente un 50% para muestras con dos fases y un ~ 316% para la muestra con fase tetragonal. En general, se ve que el mayor impacto se produce en la resistencia asociada al proceso químico ( $R_G$ ) la cual aporta hasta el 477% de incremento en el caso del electrodo La00. El análisis tomográfico 3D no indicó cambios significativos en los parámetros microestructurales debido al envejecimiento (por ejemplo, el área específica disminuyó un 15%) desechando un efecto de coarsening o crecimiento de grano como origen de la degradación. Las mediciones de ICP-OES de especies disueltas selectivamente en la superficie muestran que la cantidad de Ba superficial en las muestras envejecidas aumentó en todos los casos, siendo el electrodo de La00 el que acusó una mayor segregación de Ba, incluso durante su procesamiento. Si bien cabe esperar que este cambio en la composición de la superficie afecte principalmente a la reacción de superficie ( $k_{chem}$ ), ya que, como se vio en el Capítulo 7, la difusión iónica se da en el interior del sólido, lo que se observa es que el aumento de la concentración de Ba en la superficie disminuye principalmente el valor de  $D_{chem}$  (-100%). Esto podría deberse a que el agotamiento de Ba en la región de la sub-

superficie produce una distorsión de la red local en detrimento de la difusión de los iones oxígeno. La variación de  $k_{chem}$  en el tiempo presenta un comportamiento diferente según la composición del electrodo. Mientras que para la composición La00 la reacción de superficie se ve perjudicada ( $k_{chem}$  disminuye un 39%), para el electrodo La50 se ve que la reacción superficial incluso puede ser favorecida (por ejemplo, aumento de un 66% de  $k_{chem}$ ). Este comportamiento se podría explicar por una combinación de efectos opuestos causados por la presencia de partículas ricas en Ba en la superficie (BaO o BaCO<sub>3</sub>). Es decir que el Ba en la superficie podría generar dos fenómenos opuestos: bloquear los sitios de intercambio superficial en la superficie del electrodo LPBC pero al mismo tiempo pueden contribuir a la formación/descomposición de compuestos intermedios en la adsorción de moléculas de oxígeno. Todas las muestras podrían presentar una coexistencia de estos dos fenómenos, siendo el proceso de bloqueo más importante en las muestras tetragonales y menos significativo cuando aumenta el contenido de lantano.

Finalmente, los cátodos La<sub>0.5-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> con una microestructura única que mezcla íntimamente las fases cúbica y tetragonal (compuestos ricos en La), son los que muestran la menor tasa de degradación, siendo el impacto más importante de la segregación de Ba en la superficie una disminución de la difusión masiva de iones O, mientras que el intercambio de O en la superficie muestra un efecto positivo que aumenta el coeficiente de intercambio superficial con el tiempo.



# Capítulo 9

---

## 9 Conclusiones generales

El objetivo general de este trabajo de tesis doctoral ha sido estudiar las propiedades del sistema  $\text{La}_{0.5-x}\text{Pr}_x\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LPBC), con  $0 \leq x \leq 0.5$ , como materiales de electrodo de oxígeno para celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) y electrolizadores (SOEC) de alta temperatura. El estudio de los materiales propuestos estuvo orientado, además de evaluarlos como potenciales electrodos de oxígeno, a analizar la influencia del dopaje con praseodimio en el compuesto de partida  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  (LBC), material estudiado anteriormente en mi trabajo de tesis de maestría.

Para la obtención de la serie de óxidos LPBC se exploraron diferentes métodos de síntesis con el fin de obtener polvos nanoestructurados y porosos. Se logró obtener toda la serie de muestras sin fases secundarias utilizando un método de química suave empleando ácido cítrico y EDTA como complejantes.

El estudio de las propiedades de transporte de alta temperatura requiere de la preparación de muestras densas y esto es posible al realizar un tratamiento térmico del material a  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ . Por esta razón se sintetizaron los materiales a dicha temperatura en aire y se estudió la estructura cristalina utilizando la técnica de DRX y el método de Rietveld. Estas muestras tienen una estructura cristalina cúbica (grupo espacial  $Pm\bar{3}m$ ) para concentraciones de praseodimio ( $x$ ) entre 0 y 0.25 y para los valores más grandes de  $x$  las muestras tienen una estructura con ordenamiento catiónico y simetría tetragonal (grupo espacial  $P4/mmm$ ).

El estudio del efecto del Pr en las propiedades de transporte de este material se efectuó a partir de mediciones de conductividad electrónica e iónica hasta los  $900\text{ }^\circ\text{C}$ . En este contexto, se analizó también el contenido de oxígeno de tres de las muestras de la serie LPBC:  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  (La50),  $\text{La}_{0.3}\text{Pr}_{0.2}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  (La30) y  $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  (La00). Como resultado se obtuvo que la muestra cúbica La50 tiene el mayor contenido de oxígeno en todo el rango de temperaturas, desde ambiente hasta  $900\text{ }^\circ\text{C}$ , y que la sustitución parcial de La por

Pr genera una distorsión en la red cristalina que debilitan las uniones Me-O generando así más vacancias de oxígeno, como en el caso de La30. Esta distorsión favorece la movilidad de los iones de oxígeno y, por lo tanto, también la conductividad iónica en estos materiales la cual alcanza un valor máximo de 0.093 S/cm a 900 °C para la composición La30. Sin embargo, esta misma distorsión dificulta el salto de los portadores de carga electrónicos entre los orbitales  $Co3d-O2p$ , generando una conductividad electrónica más baja en este material.

Las muestras sintetizadas a 1100 °C presentan muy baja porosidad y partículas de tamaño del orden de 1-2  $\mu\text{m}$ . Con el objetivo de obtener toda la serie de muestras con una microestructura óptima para la electrocatálisis de  $O_2$ , se logró reducir de 1100 a 1000 °C la temperatura de síntesis. A 1000 °C se pudo obtener toda la serie de muestras con tamaños de partículas un orden menor que a 1100 °C ( $\sim 200$  nm) y con una porosidad mayor. Sin embargo, en esta condiciones, no todas las composiciones ahora obtenidas presentan una única fase cristalina. Las perovskitas de composición  $0 \leq x \leq 0.40$  (La50, La45, ..., La10) muestran una coexistencia de fases cúbica y tetragonal, donde esta última es la fase mayoritaria en todos los casos. En las imágenes obtenidas por HR-TEM se puede observar que ambas fases están íntimamente mezcladas. Las muestras La00 y La05 en cambio, presentan como fase única una estructura cristalina tetragonal.

Debido a que el Co tiene la capacidad de presentarse con diferentes estados de oxidación (+2, +3 y +4) dicho catión juega un rol fundamental en las propiedades electroquímicas de estos óxidos propuestos como electrodos en celdas SOFC y SOEC. En las muestras LPBC no sólo el Co puede presentar más de un estado de oxidación sino también el Pr, que puede estar tanto en estado  $Pr^{3+}$  como  $Pr^{4+}$ . Por este motivo se estudiaron las posibles variaciones del estado de oxidación del cobalto y el praseodimio al variar la temperatura y/o la presión parcial de oxígeno ( $pO_2$ ). Para ello se realizaron medidas de los bordes de absorción K-Co y  $L_2$ -Pr por Espectroscopía de Absorción de Rayos X en todo el rango de composiciones. Para las muestras La30 y La00 se realizaron también medidas en función de la temperatura y la  $pO_2$ .

De los resultados obtenidos se pudo concluir que la compensación de carga debido a la formación de vacancias de oxígeno a medida que aumenta la temperatura y disminuye la  $pO_2$  se logra gracias a la valencia mixta del Co, ya que en todas las muestras estudiadas, los

espectros XANES sugieren que el Pr mantiene invariante su estado de oxidación. A temperatura ambiente todas las muestras presentan en mayor medida cobalto en estado de oxidación  $\text{Co}^{3+}$ , luego  $\text{Co}^{4+}$  y en menor proporción  $\text{Co}^{2+}$ , dando como resultado un valor promedio de oxidación entre  $\text{Co}^{3.2+}$  y  $\text{Co}^{3.4+}$ . Al aumentar la temperatura la concentración de  $\text{Co}^{2+}$  pasa a ser mayoritaria seguida por el  $\text{Co}^{4+}$  con un pequeño porcentaje de  $\text{Co}^{3+}$  dando como resultado un valor promedio del estado de oxidación del cobalto  $\text{Co}^{2.15+}$ ,  $\text{Co}^{2.72+}$  y  $\text{Co}^{2.81+}$  a 600, 700 y 800 °C, respectivamente, para la muestra La30 y de  $\text{Co}^{2.71+}$ ,  $\text{Co}^{2.73+}$  y  $\text{Co}^{2.86+}$  a 600, 700 y 800 °C, respectivamente, para la muestra La00.

Con los métodos de análisis utilizados en esta tesis no se logró determinar cuantitativamente el valor del estado de oxidación del Pr pero se logró hacer un análisis cualitativo del mismo. Se pudo observar que a temperatura ambiente el contenido de  $\text{Pr}^{4+}$  aumenta y el de  $\text{Pr}^{3+}$  disminuye a medida que aumenta el contenido de praseodimio en las muestras. No obstante, como se mencionó anteriormente, estas proporciones permanecen invariantes al modificar la temperatura o la  $\text{pO}_2$ .

Los mecanismos que limitan la reducción de  $\text{O}_2$  en el cátodo de una celda SOFC y la oxidación del ión oxígeno en el ánodo de una SOEC, así como también el origen de la degradación de los electrodos con el tiempo, se analizaron aplicando la técnica de espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS). Para ello se realizaron mediciones en función de la temperatura, la  $\text{pO}_2$  y el tiempo. Esos datos fueron analizados en combinación con la tomografía 3D basada en la aplicación de haces duales de electrones e iones, combinando la microscopía electrónica de barrido con un haz de iones enfocado (3D FIB-SEM) y la espectrometría de emisión de plasma óptico acoplado inductivamente (ICP-OES). Del estudio del rendimiento del electrodo por EIS en función de la temperatura,  $\text{pO}_2$  y tiempo se concluyó que hay dos procesos que contribuyen a la resistencia de polarización ( $R_{C,P}$ ):

1) La resistencia de baja frecuencia ( $R_{LF}$ ), que está asociada a la difusión de  $\text{O}_2$  en la fase gaseosa. Esta contribución domina la resistencia total de polarización del electrodo a medida que la temperatura aumenta o la  $\text{pO}_2$  disminuye en las muestras con mezcla de fases, pero representa la contribución más pequeña a la  $R_{C,P}$  en los electrodos ricos en Pr, con la fase única tetragonal. Por ejemplo, a 700 °C en aire, la difusión en el gas representa alrededor del 80% de la resistencia total para la muestra La30, mientras que en el caso de los compuestos

tetraagonales la contribución de esta resistencia es menor al 40%. La resistencia del transporte de O<sub>2</sub> gaseoso muestra pequeños cambios con el tiempo, lo que está de acuerdo con un pequeño cambio de la microestructura tal cual fue confirmado con la tomografía FIB-SEM.

2) La resistencia de Gerischer ( $R_G$ ) de alta frecuencia, la cual considera que la reacción de reducción de O<sub>2</sub> está co-limitada por el intercambio de O en la superficie y por la difusión de iones O. Esta impedancia  $Z_G$  puede modelarse utilizando la aproximación ALS para electrodos porosos macrohomogéneos. Mediante el análisis de la dependencia de la difusión química de iones O ( $D_{chem}$ ) y la tasa de intercambio superficial ( $\mathfrak{R}_o$ ) con la temperatura y la pO<sub>2</sub>, se puede concluir que el proceso de superficie está dominado por la disociación de O<sub>2</sub> en la superficie o la adsorción disociativa en la superficie, según el modelo de Adler, y que el mecanismo de difusión de iones O está dominado por la difusión de O en el interior del sólido. Este mecanismo está determinado principalmente por la estructura cristalina, la microestructura y las condiciones de la superficie. La  $R_G$  es la contribución que muestra la mayor evolución con el tiempo con tasas de cambio de entre 0.005 y 0.01 h<sup>-1</sup>. A diferencia de lo observado en los electrodos con alto contenido de lantano donde la mayor contribución se debía a la difusión del O<sub>2</sub> en la fase gaseosa, la  $R_G$  domina la resistencia a la polarización de electrodo para las composiciones ricas en Pr con estructura tetragonal.

Por otro lado, del estudio del envejecimiento de las celdas simétricas con electrodos LPBC y con electrolitos GDC, llevado a cabo a 700 °C durante 400 horas en aire, dio como resultado un aumento de la resistencia de polarización de los electrodos de aproximadamente un 50% para muestras con dos fases y un aumento del ~ 316% para la muestra con fase tetragonal. El análisis tomográfico 3D no indicó cambios significativos en los parámetros microestructurales debido al envejecimiento, por ejemplo, el área superficial específica varió de 3.78 a 3.12  $\mu\text{m}^{-1}$  para la muestra La35, mientras que la tortuosidad y la porosidad permanecieron constantes. Por otra parte, las mediciones de ICP-OES de especies disueltas selectivamente en la superficie muestran que la cantidad de Ba superficial en las muestras envejecidas aumentó en todos los casos, de hecho las muestras con coexistencia de fases tuvieron un aumento mayor al 50% y las muestras tetragonales alrededor del 30%. Este aumento de la concentración de Ba en la superficie causó una disminución de  $D_{chem}$  (-100%) que se asociaría con un detrimento en la difusión de los iones oxígeno, posiblemente debido

a la distorsión local de la red en las capas próximas a la superficie asociada al agotamiento de Ba en la región de la sub-superficie. La variación de  $k_{chem}$  podría atribuirse a dos fenómenos opuestos: primero, la segregación de los iones de Ba forma especies de BaO o BaCO<sub>3</sub> que bloquean los sitios de intercambio superficial en la superficie del electrodo LPBC pero al mismo tiempo pueden contribuir a la formación/descomposición de compuestos intermedios en la adsorción de moléculas de oxígeno. Todas las muestras presentan una coexistencia de estos dos fenómenos, siendo el proceso de bloqueo más importante en las muestras tetragonales y menos significativo cuando aumenta el contenido de lantano.

Finalmente, los cátodos La<sub>0.5-x</sub>Pr<sub>x</sub>Ba<sub>0.5</sub>CoO<sub>3-δ</sub> con una microestructura única que mezcla íntimamente las fases cúbica y tetragonal (compuestos ricos en La), son los que muestran la menor tasa de degradación, siendo el impacto más importante de la segregación de Ba en la superficie una disminución de la difusión de iones O en el interior del material, mientras que el intercambio de O en la superficie muestra un efecto positivo que aumenta el coeficiente de intercambio superficial con el tiempo.

De todo lo expuesto hasta aquí se concluye que toda la serie de óxidos LPBC son materiales con excelentes propiedades para ser utilizados como electrodos en celdas SOFC y SOEC debido a sus bajos valores de R<sub>C,P</sub>, altos valores de conductividad electrónica e iónica, y su buena estabilidad con el tiempo en comparación con los materiales actualmente utilizados comercialmente para tal fin. A pesar de que la propuesta del dopaje con Pr a la composición LBC no ha mostrado mejorar el desempeño de estos materiales en su aplicación como electrodos de oxígeno (valores similares de R<sub>C,P</sub>) si ha generado la posibilidad de una coexistencia de fases en las muestras con composiciones ricas en lantano las cuales presentaron una menor degradación a lo largo del tiempo de estos electrodos.



# Apéndice

## A) Técnicas de caracterización con rayos X

### Difracción de rayos X (DRX)

Aquí se detallan los seis factores que afectan a la intensidad relativa de un patrón de difracción de polvos enunciados en la *sección 2.2.1*:

- *Factor de polarización*: A pesar de que los procesos de difusión (de rayos X o neutrones) se dan en todas direcciones la intensidad del haz dispersado depende del ángulo de dispersión. La intensidad es máxima en la dirección del haz incidente y mínima en la dirección perpendicular a la incidente. El factor de polarización tiene en cuenta este hecho y está dado por:  $\frac{1}{2} (1 + \cos^2 2\theta)$
- *Factor de estructura*: Tiene en cuenta la interacción entre el átomo y la radiación que produce el fenómeno de dispersión (factor de forma atómico  $f_j$ ). Así, la amplitud dispersada por una celda unidad se obtiene sumando la amplitud dispersada por todos los átomos en la celda unidad. La suma debe tener en cuenta la diferencia de fase entre todas las ondas dispersadas. El factor de estructura está relacionado con el factor de forma atómico y con las posiciones atómicas en la estructura ( $x_j, y_j, z_j$ ) de la siguiente forma:  $F_{hkl} = \sum_j f_j e^{2\pi i(hx_j + ky_j + lz_j)}$ . La intensidad del haz difractado en la dirección que predice la Ley de Bragg es proporcional al cuadrado del módulo del factor de estructura.
- *Factor de multiplicidad*: La proporción relativa de planos hkl que contribuyen a la misma reflexión se introduce en la ecuación de intensidad como el factor de multiplicidad,  $p$ , que se define como el número de permutaciones de posición y signo de  $\pm h, \pm k, \pm l$  para planos que tienen los mismos valores de  $d$  y  $|F_{hkl}^2|$ . El valor de  $p$  depende del sistema cristalino: por ejemplo en un cristal tetragonal el valor de  $p$  para los planos  $\{100\}$  es 4 y para los planos  $\{001\}$  es 2.
- *Factor de Lorentz*: Incluye tres factores trigonométricos que influyen en la intensidad del haz difractado. El primer factor tiene en cuenta que la intensidad difractada es

máxima al ángulo de Bragg exacto pero todavía es apreciable a ángulos ligeramente desviados del ángulo de Bragg, es por esto que los picos de difracción no son deltas. El segundo factor geométrico surge debido a que la intensidad integrada de una reflexión a cualquier ángulo de Bragg depende del número de cristales orientados a ese ángulo. Ese número no es constante aunque la orientación de los cristales sea aleatoria. El tercer y último factor geométrico tiene en cuenta la dispersión del haz difractado en el cono de difracción. La intensidad que recibe el detector dependerá entonces del ángulo de incidencia. Los tres factores anteriores se combinan para dar el llamado factor de Lorentz:  $(1/\sin 2\theta)(\cos\theta)(1/\sin 2\theta) = 1/(4\sin^2\theta \cos\theta)$ . Éste a su vez se combina con el factor de polarización para dar el factor de polarización-Lorentz:  $(1 + \cos^2 2\theta)/(\sin^2\theta \cos\theta)$ . El efecto global de estos factores geométricos es disminuir la intensidad de las reflexiones a ángulos medios respecto a las de ángulos próximos a  $0^\circ$  ó  $180^\circ$ .

- *Factor de absorción:* Tiene en cuenta el efecto de la atenuación de la intensidad conforme la radiación atraviesa la muestra.
- *Factor de Temperatura:* Los átomos no ocupan posiciones fijas en la red sino que están sometidos a una vibración térmica alrededor de sus posiciones de equilibrio. La agitación térmica disminuye la intensidad de un haz difractado ya que degrada la periodicidad de la red en la que se basa la Ley de Bragg. Este descenso en la intensidad es mayor a ángulos altos que a bajos y se incluye en el cálculo de intensidades mediante el factor de temperatura,  $e^{-2M}$ , conocido como el factor de Debye-Waller. Cualitativamente,  $e^{-2M}$  disminuye al aumentar  $2\theta$  ( $M \sim (\sin \Theta/\lambda)^2$ ).

## **Radiación sincrotrón**

En la *sección 2.2.1.3* se enuncian los factores que hacen que la utilización de luz sincrotrón presente muchas ventajas frente al uso de un difractómetro de laboratorio los cuales se detallan a continuación:

**1. Espectro de rayos X.** Un sincrotrón genera radiación desde el infrarrojo hasta los rayos X, pasando por la luz visible y la ultravioleta. Se puede disponer de todos los rayos X a la vez o, incluso, seleccionar aquella longitud de onda que se necesita, con la ayuda de un monocromador. En cambio, los tubos convencionales de rayos X generan aquel rayo X característico del metal que constituye el cátodo del tubo.

**2. Alta brillantez.** El brillo es una medida del flujo de fotones emitidos por unidad de área y unidad de ángulo sólido en un intervalo de longitudes de onda. Con el aumento del brillo se incrementa la intensidad de la luz y obtenemos más fotones por unidad de tiempo; esto da la posibilidad de obtener un haz cuyo spot es más pequeño y por lo tanto analizar un área más pequeña de la muestra. (microdifracción)

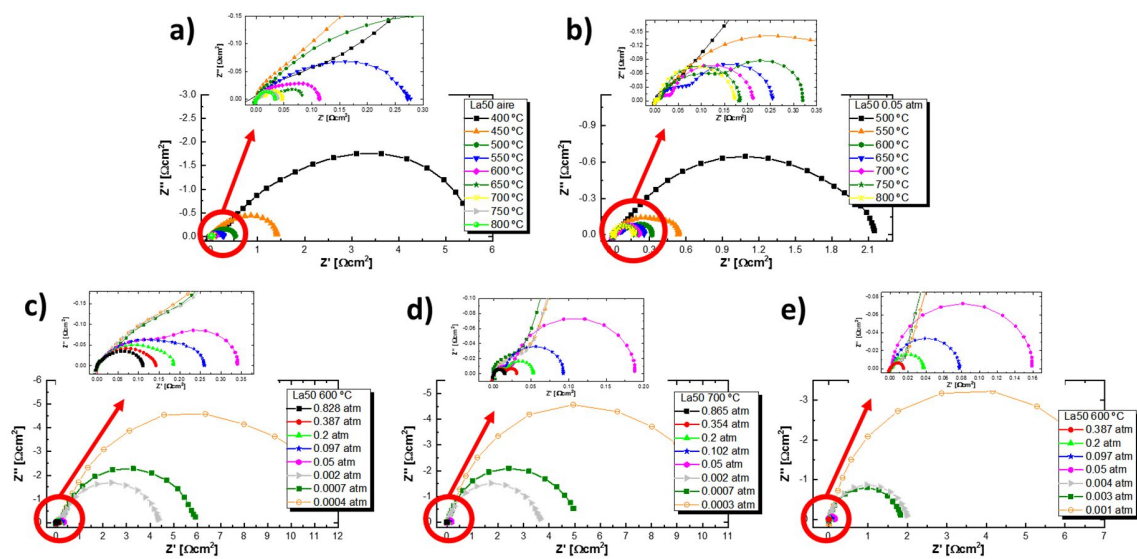
**3. Polarización.** La luz es una onda electromagnética, o sea un campo magnético que oscila con el tiempo y que se propaga. Esta oscilación es siempre perpendicular a la dirección de propagación. Ahora bien, la oscilación se puede producir siguiendo: - una recta: polarización lineal - una circunferencia: polarización circular - una elipse: polarización elíptica. En el caso de los rayos X generados de manera convencional la luz sale oscilando de todas las formas a la vez, y se dice que no está polarizada. En cambio, en los sincrotrones se puede controlar perfectamente la dirección de oscilación del campo magnético de la luz emitida. Por eso se dice que la luz de sincrotrón está polarizada.

**4. Luz pulsada.** Un sincrotrón emite la radiación en forma de pulsos. De forma natural, los electrones viajan dentro de los aceleradores en forma de paquetes, de manera que cada paquete emite un pulso de luz. Normalmente, estos pulsos tienen una duración de picosegundos ( $10^{-12}$  s), separados entre ellos entre 2 nanosegundos ( $10^{-9}$  s) y 0.9 microsegundos ( $10^{-6}$  s). Pero se pueden idear dispositivos de inserción que generen pulsos del orden de femtosegundos ( $10^{-15}$  s) cada microsegundo ( $10^{-3}$  s). Esto abre la puerta a estudiar fenómenos muy rápidos, como reacciones químicas, de forma que se pueden estudiar cambios en la composición, estructura o forma de los materiales a medida que se produce la reacción. Los tubos de rayos X convencionales, en cambio, emiten de manera continua o, si se usa algún tipo de obturador, los pulsos tienen frecuencias muy bajas.

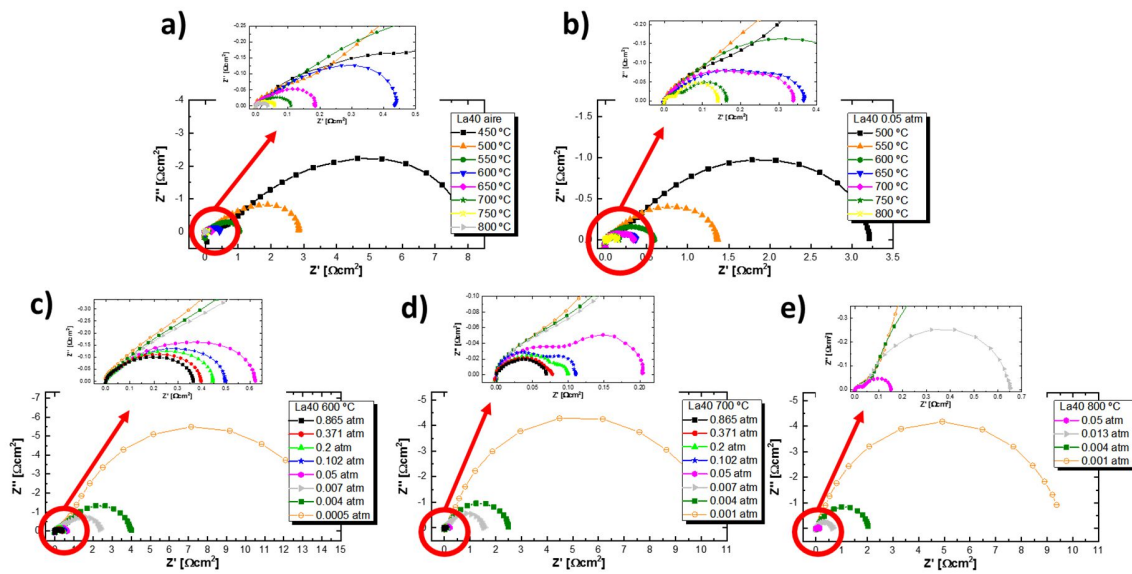
## B) Resultados de las medidas de Impedancia electroquímica

### Diagramas de Nyquist de las muestras medidas

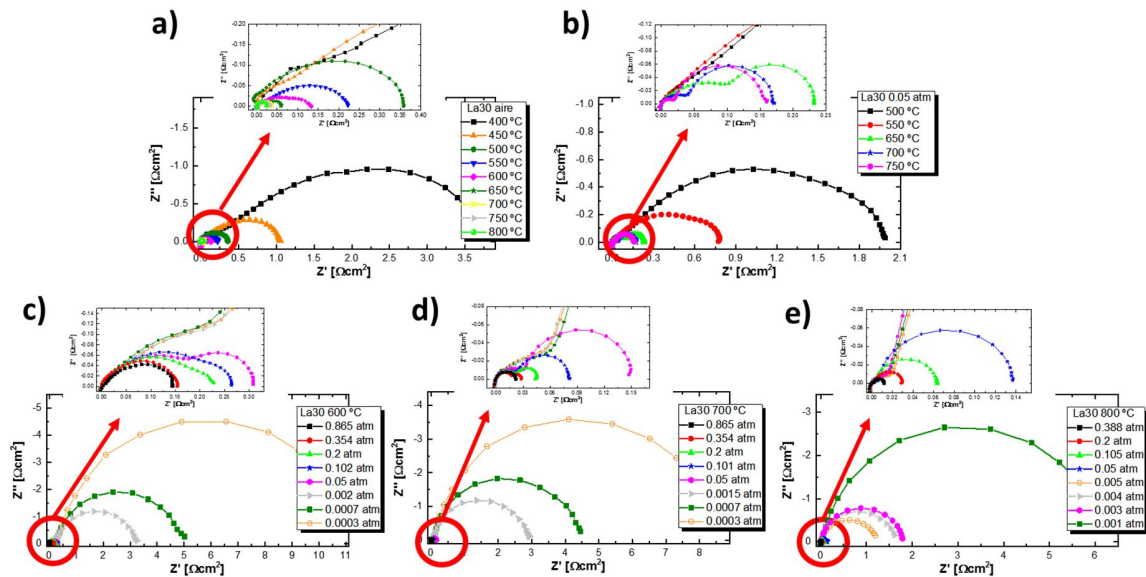
En esta sección del apéndice se presentan todos los espectros colectados por Espectroscopía de Impedancia Electroquímica.



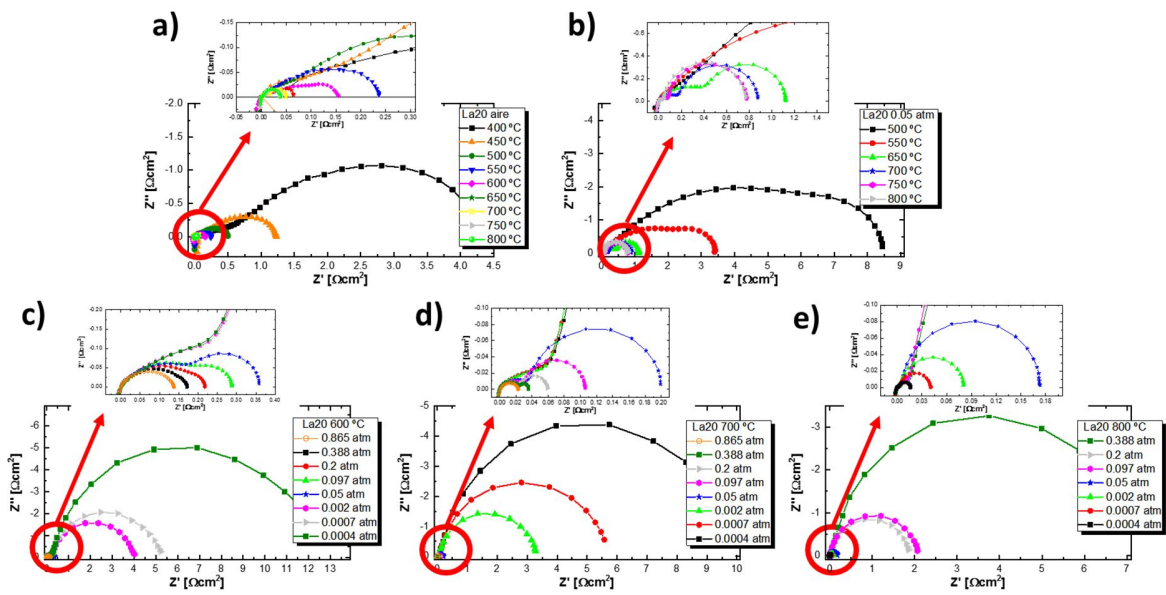
Ap. Figura 1: Diagramas de Nyquist de la muestra La50 medidas en función de la temperatura a) en aire y b) a una  $pO_2 = 0.05$  atm. Se presentan también los espectros recolectados en función de la  $pO_2$  c) a 600 °C, d) 700 °C y e) 800 °C. En cada figura se presenta un inset de manera de poder visualizar las medidas con valores menores de  $R_{C,P}$ .



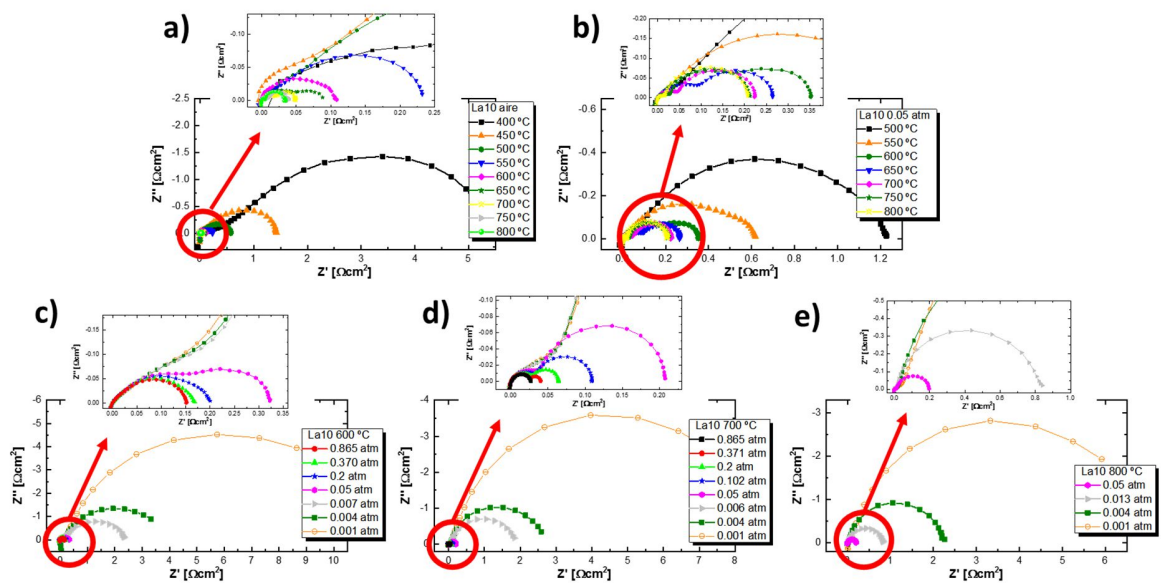
Ap. Figura 2: Diagramas de Nyquist de la muestra La40 medidas en función de la temperatura a) en aire y b) a una  $pO_2 = 0.05$  atm. Se presentan también los espectros recolectados en función de la  $pO_2$  c) a 600 °C, d) 700 °C y e) 800 °C. En cada figura se presenta un inset de manera de poder visualizar las medidas con valores menores de  $R_{c,p}$ .



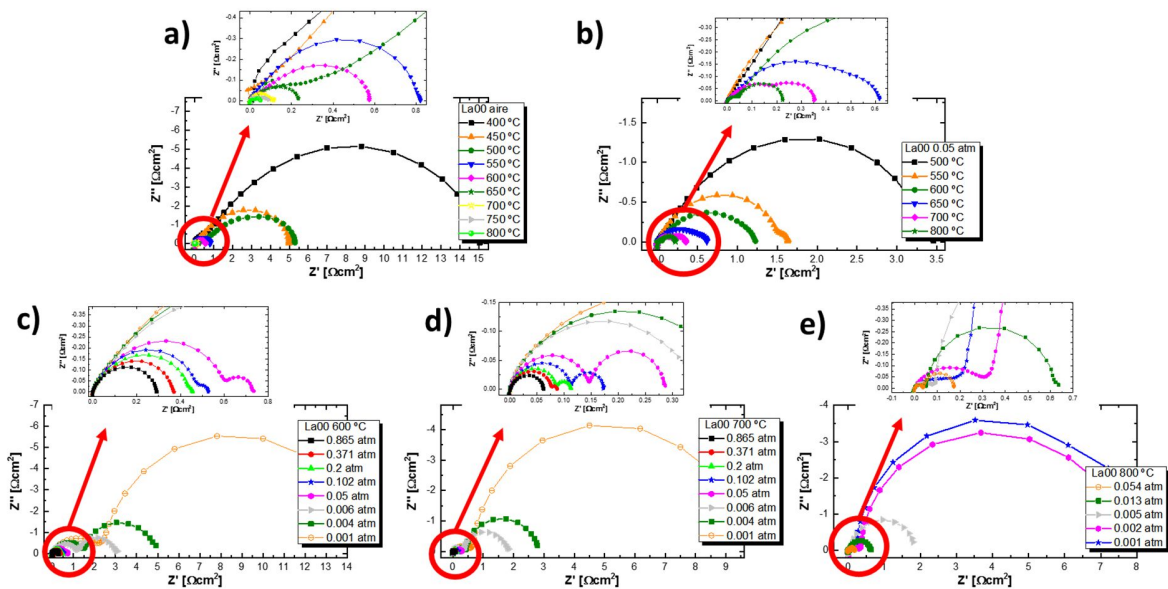
Ap. Figura 3: Diagramas de Nyquist de la muestra La30 medidas en función de la temperatura a) en aire y b) a una  $pO_2 = 0.05$  atm. Se presentan también los espectros recolectados en función de la  $pO_2$  c) a 600 °C, d) 700 °C y e) 800 °C. En cada figura se presenta un inset de manera de poder visualizar las medidas con valores menores de  $R_{c,p}$ .



Ap. Figura 4: Diagramas de Nyquist de la muestra La20 medidas en función de la temperatura a) en aire y b) a una  $pO_2=0.05$  atm. Se presentan también los espectros recolectados en función de la  $pO_2$  c) a 600 °C, d) 700 °C y e) 800 °C. En cada figura se presenta un inset de manera de poder visualizar las medidas con valores menores de  $R_{c,p}$ .

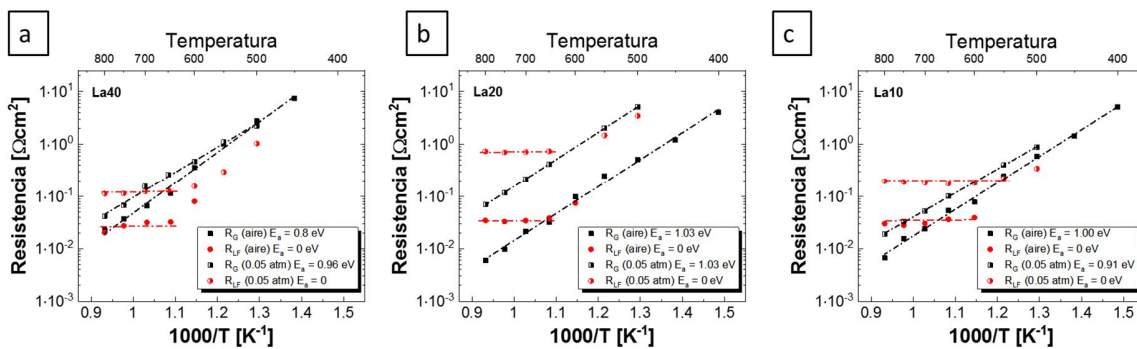


Ap. Figura 5: Diagramas de Nyquist de la muestra La10 medidas en función de la temperatura a) en aire y b) a una  $pO_2=0.05$  atm. Se presentan también los espectros recolectados en función de la  $pO_2$  c) a 600 °C, d) 700 °C y e) 800 °C. En cada figura se presenta un inset de manera de poder visualizar las medidas con valores menores de  $R_{c,p}$ .



Ap. Figura 6: Diagramas de Nyquist de la muestra La00 medidas en función de la temperatura a) en aire y b) a una  $pO_2 = 0.05$  atm. Se presentan también los espectros recolectados en función de la  $pO_2$  c) a 600 °C, d) 700 °C y e) 800 °C. En cada figura se presenta un inset de manera de poder visualizar las medidas con valores menores de  $R_{C,P}$ .

### Diagramas de Arrhenius



Ap. Figura 7: Diagrama de Arrhenius para la resistencia Gerischer ( $R_G$ ) y la resistencia de baja frecuencia ( $R_{LF}$ ) en aire y  $pO_2 = 0.05$  atm para la muestra a) La40, b) La20 y c) La10. Las energías de activación están indicadas en la gráfica.



## Bibliografía

- [1] G. chief Bob Dudley - Executive, BP Statistical Review of World Energy Statistical Review of World, 2019. <https://www.bp.com/content/dam/bp/business-sites/en/global/corporate/pdfs/energy-economics/statistical-review/bp-stats-review-2019-full-report.pdf>.
- [2] F. Mueller-Langer, E. Tzimas, M. Kaltschmitt, S. Peteves, Techno-economic assessment of hydrogen production processes for the hydrogen economy for the short and medium term, *Int. J. Hydrogen Energy*. 32 (2007) 3797–3810. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.05.027.
- [3] L. Barreto, A. Makihira, K. Riahi, The hydrogen economy in the 21st century: A sustainable development scenario, *Int. J. Hydrogen Energy*. 28 (2003) 267–284. doi:10.1016/S0360-3199(02)00074-5.
- [4] R. Ramachandran, R.K. Menon, An overview of industrial uses of hydrogen, *Int. J. Hydrogen Energy*. 23 (1998) 593–598.
- [5] W.C. Lattin, V.P. Utgikar, Transition to hydrogen economy in the United States: A 2006 status report, *Int. J. Hydrogen Energy*. 32 (2007) 3230–3237. doi:10.1016/j.ijhydene.2007.02.004.
- [6] D. Eliezer, N. Eliaz, O.N. Senkov, F.H. Froes, Positive effects of hydrogen in metals, *Mater. Sci. Eng. A*. 280 (2000) 220–224. doi:10.1016/S0921-5093(99)00670-X.
- [7] M.N. Manage, D. Hodgson, N. Milligan, S.J.R. Simons, D.J.L. Brett, A techno-economic appraisal of hydrogen generation and the case for solid oxide electrolyser cells, *Int. J. Hydrogen Energy*. 36 (2011) 5782–5796. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.01.075.
- [8] X. Zhang, J.E. O'Brien, R.C. O'Brien, Recent Advances in High Temperature Electrolysis at Idaho National Laboratory: Single Cell Tests, *ASME 2012 10th Int. Conf. Fuel Cell Sci. Eng. Technol.* (2012) 1. doi:10.1115/FuelCell2012-91048.
- [9] S. Trasatti, Water electrolysis: Who first?, *J. Electroanal. Chem.* 476 (1999) 90–91. doi:10.1016/S0022-0728(99)00364-2.
- [10] S. Dunn, Hydrogen futures: Toward a sustainable energy system, *Int. J. Hydrogen Energy*. 27 (2002) 235–264. doi:10.1016/S0360-3199(01)00131-8.
- [11] R.F. de Souza, J.C. Padilha, R.S. Gonçalves, M.O. de Souza, J. Rault-Berthelot, Electrochemical hydrogen production from water electrolysis using ionic liquid as electrolytes: Towards the best device, *J. Power Sources*. 164 (2007) 792–798. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.11.049.
- [12] K. Zeng, D. Zhang, Recent progress in alkaline water electrolysis for hydrogen production and applications, *Prog. Energy Combust. Sci.* 36 (2010) 307–326. doi:10.1016/j.pecs.2009.11.002.
- [13] S. Fujiwara, S. Kasai, H. Yamauchi, K. Yamada, S. Makino, K. Matsunaga, M. Yoshino, T. Kameda, T. Ogawa, S. Momma, E. Hoashi, Hydrogen production by high

- temperature electrolysis with nuclear reactor, *Prog. Nucl. Energy.* 50 (2008) 422–426. doi:10.1016/j.pnucene.2007.11.025.
- [14] A. Brisse, J. Schefold, M. Zahid, High temperature water electrolysis in solid oxide cells, *Int. J. Hydrogen Energy.* 33 (2008) 5375–5382. doi:10.1016/j.ijhydene.2008.07.120.
- [15] J.E. O'Brien, M.G. McKellar, E.A. Harvego, C.M. Stoots, High-temperature electrolysis for large-scale hydrogen and syngas production from nuclear energy - summary of system simulation and economic analyses, *Int. J. Hydrogen Energy.* 35 (2010) 4808–4819. doi:10.1016/j.ijhydene.2009.09.009.
- [16] J. Larminie, A. Dicks, *Fuel Cell Systems Explained*, 2da ed., John Wiley and Sons, England, 2003.
- [17] F. Nishiwaki, T. Inagaki, J. Kano, J. Akikusa, N. Murakami, K. Hosoi, Development of disc-type intermediate-temperature solid oxide fuel cell, *J. Power Sources.* 157 (2006) 809–815. doi:10.1016/j.jpowsour.2006.01.003.
- [18] R. Steinberger-Wilckens, European SOFC Technology - Status and Trends, in: *ECS Trans.*, The Electrochemical Society, 2011: pp. 19–29. doi:10.1149/1.3569975.
- [19] Shailesh D. Vora, Recent Developments in the SECA Program Plenary Papers, *ECS Trans.* (2011) 35: 3. <http://ecst.ecsdl.org/search?fulltext=Vora,+S.+D.+ECS+Transactions+2011,+35:+3&submit=yes&x=9&y=14>.
- [20] James Larminie, *Fuel Cell Systems Explained*, John Wiley Sons Ltd, Atrium, South Gate, Chichester, West Sussex PO19 8SQ, Engl. (2003). [http://cs5450.userapi.com/u11728334/docs/765b149a3617/4857X\\_02.pdf](http://cs5450.userapi.com/u11728334/docs/765b149a3617/4857X_02.pdf).
- [21] J.E.O. Brien, C.M. Stoots, J.S. Herring, P.A. Lessing, J.J. Hartvigsen, S. Elangovan, *Icone12-49479 Cells for Hydrogen Production From Nuclear Energy*, (2004) 1–10.
- [22] E. Fontell, T. Kivisaari, N. Christiansen, J.-B. Hansen, J. Pålsson, Conceptual study of a 250kW planar SOFC system for CHP application, *J. Power Sources.* 131 (2004) 49–56. doi:10.1016/j.jpowsour.2004.01.025.
- [23] W. Zając, E. Hanc, A. Gorzkowska-Sobas, K. Świerczek, J. Molenda, Nd-doped Ba(Ce,Zr)O<sub>3-δ</sub> proton conductors for application in conversion of CO<sub>2</sub> into liquid fuels, *Solid State Ionics.* 225 (2012) 297–303. doi:10.1016/j.ssi.2012.05.024.
- [24] E. Gorbova, V. Maragou, D. Medvedev, a. Demin, P. Tsiakaras, Investigation of the protonic conduction in Sm doped BaCeO<sub>3</sub>, *J. Power Sources.* 181 (2008) 207–213. doi:10.1016/j.jpowsour.2008.01.036.
- [25] J.F. Basbus, M.D. Arce, F. Prado, L. Suescun, A. Caneiro, L.V. Mogni, A high temperature study on the structure, linear expansion, thermodynamic stability and electrical properties of the BaCe<sub>0.8</sub>Pr<sub>0.2</sub>O<sub>3-δ</sub> perovskite, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) F516–F522. doi:10.1149/2.0911606jes.
- [26] C. Deportes, M. Duclot, P. Fabry, L. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E.L. Souquet, *Electrochimie des Solides*, Presses Universitaires de Grenoble, Grenoble, 1994.
- [27] F. Abraham, J. Boivin, G. Mairesse, G. Nowogrocki, The bimevox series: A new

- family of high performances oxide ion conductors, *Solid State Ionics*. 40–41 (1990) 934–937. doi:10.1016/0167-2738(90)90157-M.
- [28] Steele, K.M. Hori, S. Uchino, Kinetic parameters influencing the performance of IT-SOFC composite electrodes, *135* (2000) 445–450.
- [29] R. Pelosato, G. Cordaro, D. Stucchi, C. Cristiani, G. Dotelli, Cobalt based layered perovskites as cathode material for intermediate temperature Solid Oxide Fuel Cells: A brief review, *J. Power Sources*. 298 (2015) 46–67. doi:10.1016/j.jpowsour.2015.08.034.
- [30] J.A. Kilner, M. Burriel, Materials for Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells, *Annu. Rev. Mater. Res.* 44 (2014) 365–393. doi:10.1146/annurev-matsci-070813-113426.
- [31] S.W. Tao, P.I. Cowin, R. Lan, Novel anode materials for solid oxide fuel cells, Woodhead Publishing Limited, 2012. doi:10.1533/9780857096371.3.445.
- [32] S. Tao, J.T.S. Irvine, Synthesis and Characterization of  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta})$ , a Redox-Stable, Efficient Perovskite Anode for SOFCs, *J. Electrochem. Soc.* 151 (2004) 252–259. doi:10.1149/1.1639161.
- [33] E. Siebert, A. Hammouche, M. Kleitz, Impedance spectroscopy analysis of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{3-d}$  yttria-stabilized zirconia electrode kinetics, *40* (1995).
- [34] Y. Teraoka, H.M. Zhang, K. Okamoto, N. Yamazoe, Mixed ionic-electronic conductivity of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  perovskite-type oxides, *Mater. Res. Bull.* 23 (1988) 51–58. doi:10.1016/0025-5408(88)90224-3.
- [35] A. Tarancón, S.J. Skinner, R.J. Chater, F. Hernández-Ramírez, J. a. Kilner, Layered perovskites as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *J. Mater. Chem.* 17 (2007) 3175. doi:10.1039/b704320a.
- [36] J.-H. Kim, L. Mogni, F. Prado, A. Caneiro, J. a. Alonso, A. Manthiram, High Temperature Crystal Chemistry and Oxygen Permeation Properties of the Mixed Ionic–Electronic Conductors  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (Ln=Lanthanide), *J. Electrochem. Soc.* 156 (2009) B1376. doi:10.1149/1.3231501.
- [37] J.-H. Kim, A. Manthiram,  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  Oxides as Cathodes for Intermediate-Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *J. Electrochem. Soc.* 155 (2008) B385. doi:10.1149/1.2839028.
- [38] K. Zhang, L. Ge, R. Ran, Z. Shao, S. Liu, Synthesis, characterization and evaluation of cation-ordered  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  as materials of oxygen permeation membranes and cathodes of SOFCs, *Acta Mater.* 56 (2008) 4876–4889. doi:10.1016/j.actamat.2008.06.004.
- [39] M.-B. Choi, S.-Y. Jeon, J.-S. Lee, H.-J. Hwang, S.-J. Song, Chemical diffusivity and ionic conductivity of  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , *J. Power Sources*. 195 (2010) 1059–1064. doi:10.1016/j.jpowsour.2009.08.074.
- [40] C. Yang, X. Wu, S. Fang, C. Chen, W. Liu, Oxygen permeation and electrical transport of  $\text{Gd}_{1-x}\text{Pr}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  dense membranes, *Mater. Lett.* 63 (2009) 1007–1009. doi:10.1016/j.matlet.2009.01.077.

- [41] Y.N. Kim, J.H. Kim, A. Manthiram, Effect of Fe substitution on the structure and properties of  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  (Ln = Nd and Gd) cathodes, *J. Power Sources*. 195 (2010) 6411–6419. doi:10.1016/j.jpowsour.2010.03.100.
- [42] D. Garcés, A.L. Soldati, H. Troiani, A. Montenegro-Hernandez, A. Caneiro, L. V. Mogni, La/Ba-based cobaltites as IT-SOFC cathodes: a discussion about the effect of crystal structure and microstructure on the  $\text{O}_2$ -reduction reaction, *Electrochim. Acta*. 215 (2016) 637–646. doi:10.1016/j.electacta.2016.08.132.
- [43] D. Garcés, C.F. Setevich, A. Caneiro, G.J. Cuello, L. Mogni, Effect of cationic order-disorder on the transport properties of  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$  and  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  perovskites, *J. Appl. Crystallogr.* 47 (2014) 325–334. doi:10.1107/S1600576713031233.
- [44] C.F. Setevich, L. V. Mogni, A. Caneiro, F.D. Prado, Optimum cathode configuration for IT-SOFC using  $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$  and  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ , *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 14895–14901. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.155.
- [45] L.C. Baque, A.L. Soldati, E. Teixeira-Neto, H.E. Troiani, A. Schreiber, A.C. Serquis, Degradation of oxygen reduction reaction kinetics in porous  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  cathodes due to aging-induced changes in surface chemistry, *J. Power Sources*. 337 (2017) 166–172. doi:10.1016/j.jpowsour.2016.10.090.
- [46] S.P. Simner, M.D. Anderson, M.H. Engelhard, J.W. Stevenson, Degradation Mechanisms of La–Sr–Co–Fe– $\text{O}_3$  SOFC Cathodes, *Electrochem. Solid-State Lett.* 9 (2006) A478. doi:10.1149/1.2266160.
- [47] W. Lee, J.W. Han, Y. Chen, Z. Cai, B. Yildiz, Cation Size Mismatch and Charge Interactions Drive Dopant Segregation at the Surfaces of Manganite Perovskites, (2011) 2139.
- [48] E. Rautama, P. Boullay, A.K. Kundu, V. Caignaert, V. Pralong, M. Karppinen, B. Raveau, Cationic Ordering and Microstructural Effects in the Ferromagnetic Properties, (2008) 2742–2750.
- [49] A. Montenegro-Hernández, L. Mogni, A. Caneiro, Microstructure and reactivity effects on the performance of  $\text{Nd}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  oxygen electrode on  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$  electrolyte, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 18290–18301. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.09.071.
- [50] D. Garcés, Estudio de perovskitas dobles  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ : Propiedades de alta temperatura y su evaluación como potenciales materiales para celdas de combustible o electrolíticas de óxidos sólido., Instituto Balseiro, 2011.
- [51] C. Lenser, F. Gunkel, Y.J. Sohn, N.H. Menzler, Impact of defect chemistry on cathode performance: A case study of Pr-doped ceria, *Solid State Ionics*. 314 (2018) 204–211. doi:10.1016/j.ssi.2017.09.023.
- [52] H.L. Tuller, S.R. Bishop, D. Chen, Y. Kuru, J.J. Kim, T.S. Stefanik, Praseodymium doped ceria: Model mixed ionic electronic conductor with coupled electrical, optical, mechanical and chemical properties, *Solid State Ionics*. 225 (2012) 194–197. doi:10.1016/j.ssi.2012.02.029.
- [53] Y. Ji, J. Liu, T. He, J. Wang, W. Su, The effect of Pr co-dopant on the performance of

- solid oxide fuel cells with Sm-doped ceria electrolyte, *J. Alloys Compd.* 389 (2005) 317–322. doi:10.1016/j.jallcom.2004.08.018.
- [54] M. Feizpour, H. Barzegar Bafrooei, R. Hayati, T. Ebadzadeh, Microwave-assisted synthesis and sintering of potassium sodium niobate lead-free piezoelectric ceramics, *Ceram. Int.* 40 (2014) 871–877. doi:10.1016/j.ceramint.2013.06.081.
- [55] T. Ebadzadeh, K. Asadian, Microwave-assisted synthesis of nanosized  $\alpha$ -Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, *Powder Technol.* 192 (2009) 242–244. doi:10.1016/j.powtec.2009.01.001.
- [56] B.D. Cullity, *Element of X-RAY diffraction*, second edi, Eddison-Wesley publishing company, inc., 1978. <http://www.abebooks.com/servlet/BookDetailsPL?bi=8700994686&searchurl=tn%3Delements%2Bx%2Bbray%2Bdiffraction> (accessed October 4, 2012).
- [57] J. Rodríguez-carvajal, L.L.B. Cea-cnrs, C.E.A. Saclay, Y. Cedex, *Study of Micro-Structural Effects by Powder Diffraction Using the Program F, 2* (n.d.).
- [58] C.B. Rodella, D10B-XPD, (n.d.). <https://www.lnls.cnpem.br/linhas-de-luz/xpd-en/>.
- [59] S.D. Kelly, D. Hesterberg, B. Ravel, A.L. Ulery, L. Richard Drees, *Analysis of Soils and Minerals Using X-ray Absorption Spectroscopy*, (2008) 387–464. doi:10.2136/sssabookser5.5.c14.
- [60] Gustavo de Medeiros Azevedo, XAFS, (n.d.). <https://www.lnls.cnpem.br/grupos/xafs-en/>.
- [61] C. Barry Carter, D.B. Williams, *Transmission electron microscopy of frozen hydrated biological material*, 1989. doi:10.1016/0892-0354(89)90012-9.
- [62] J. Goldstein, D.E. Newbury, D.C. Joy, C.E. Lyman, P. Echlin, E. Lifshin, L. Sawyer, J.R. Michael, *Scanning Electron Microscopy and X-ray Microanalysis*, Springer, 2003. <http://www.amazon.com/Scanning-Electron-Microscopy-X-ray-Microanalysis/dp/0306472929> (accessed November 7, 2012).
- [63] J. Joos, B. Rüger, T. Carraro, A. Weber, E. Ivers-Tiffée, Electrode reconstruction by FIB/SEM and microstructure modeling, *ECS Trans.* 28 (2010) 81–91. doi:10.1149/1.3495834.
- [64] N. Shikazono, D. Kanno, K. Matsuzaki, H. Teshima, S. Sumino, N. Kasagi, Numerical assessment of SOFC anode polarization based on three-dimensional model microstructure reconstructed from FIB-SEM images, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010). doi:10.1149/1.3330568.
- [65] D.B.W.C.B. Carter, D. B. Williams's C. Barry Carter's *Transmission Electron Microscopy 2nd(Second) edition (Transmission Electron Microscopy: A Textbook for Materials Science [Hardcover])(2009)*, Springer, 2009. <http://www.amazon.com/Williamss-Carters-Transmission-Electron-Microscopy/dp/B003VHVGTS> (accessed October 26, 2012).
- [66] P.A. Stadelmann, JEMS - a software package for electron diffraction analysis and HREM image simulation in materials science, *Ultramicroscopy.* 21 (1987) 131–145.
- [67] H.L. Tuller, Oxygen ion conduction and structural disorder in conductive oxides, *J. Phys. Chem. Solids.* 55 (1994) 1393–1404. doi:10.1016/0022-3697(94)90566-5.

- [68] C. Wagner, Equations for transport in solid oxides and sulfides of transition metals, *Prog. Solid State Chem.* 10 (1975) 3–16. doi:10.1016/0079-6786(75)90002-3.
- [69] I. 1994-2017 The MathWorks, Matlab R2016a, (n.d.).
- [70] R. Doshi, Development of Solid-Oxide Fuel Cells That Operate at 500°C, *J. Electrochem. Soc.* 146 (1999) 1273. doi:10.1149/1.1391758.
- [71] A. Caneiro, P. Bavdaz, J. Fouletier, J.P. Abriata, Adaptation of an electrochemical system for measurement and regulation of oxygen partial pressure to a symmetrical thermogravimetric analysis system developed using a Cahn 1000 electrobalance, *Rev. Sci. Instrum.* 53 (1982) 1072. doi:10.1063/1.1137090.
- [72] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando, Fast oxygen diffusion in A-site ordered perovskites, *Prog. Solid State Chem.* 35 (2007) 481–490. doi:10.1016/j.progsolidstchem.2007.01.014.
- [73] C. Bernuy-Lopez, K. Hoydalsvik, M.A. Einarsrud, T. Grande, Effect of A-site cation ordering on chemical stability, oxygen stoichiometry and electrical conductivity in layered  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  double perovskite, *Materials (Basel)*. 9 (2016). doi:10.3390/ma9030154.
- [74] L. Tai, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, S.R. Sehlin, Structure and electrical properties of  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{O}_3$ . Part 2. The system  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ , *Solid State Ionics*. 2738 (1995).
- [75] A.Y. Suntsov, I. a. Leonidov, M.V. Patrakeevev, V.L. Kozhevnikov, High-temperature electron–hole transport in  $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , *J. Solid State Chem.* 184 (2011) 1951–1955. doi:10.1016/j.jssc.2011.05.045.
- [76] L. Mogni, F. Prado, C. Jiménez, A. Caneiro, Oxygen order–disorder phase transition in layered  $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  perovskite: Thermodynamic and transport properties, *Solid State Ionics*. 240 (2013) 19–28. doi:10.1016/j.ssi.2013.03.021.
- [77] S. Pang, X. Jiang, X. Li, Z. Su, H. Xu, Q. Xu, C. Chen, Characterization of cation-ordered perovskite oxide  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  as cathode of intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy*. 37 (2012) 6836–6843. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.056.
- [78] H.J.M. Bouwmeester, H. Kruidhof, A.J. Burggraaf, Importance of the surface exchange kinetics as rate limiting step in oxygen permeation through mixed-conducting oxides, *Solid State Ionics*. 72 (1994) 185–194. doi:10.1016/0167-2738(94)90145-7.
- [79] W.C.M. Gomes, D.M.A. Melo, P.M. Pimentel, E.P. Marinho, M.A.F. Melo, R.S. Nasar, XAS structural characterization of  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_3$  doped with calcium and barium as a function of temperature, *Chem. Phys.* 490 (2017) 67–74. doi:10.1016/j.chemphys.2017.04.008.
- [80] L.M. Acuña, F.F. Muñoz, R.O. Fuentes, Correlation between Structural, Chemical and Electrochemical Properties of  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-d}$  Nanopowders for Application in Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells, *J. Phys. Chem. C.* (2016) acs.jpcc.6b06622. doi:10.1021/acs.jpcc.6b06622.

- [81] J.E. Hahn, R.A. Scott, K.O. Hodgson, S. Doniach, S.R. Desjardins, E.I. Solomon, Observation of an electric quadrupole transition in the X-ray absorption spectrum of a Cu(II) complex, *Chem. Phys. Lett.* 88 (1982) 595–598. doi:10.1016/0009-2614(82)85016-1.
- [82] G. Vankó, F.M.F. de Groot, S. Huotari, R.J. Cava, T. Lorenz, M. Reuther, Intersite 4p-3d hybridization in cobalt oxides: a resonant x-ray emission spectroscopy study, (2008). <http://arxiv.org/abs/0802.2744>.
- [83] Y. Orikasa, T. Ina, T. Nakao, A. Mineshige, K. Amezawa, M. Oishi, H. Arai, Z. Ogumi, Y. Uchimoto, X-ray Absorption Spectroscopic Study on  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  Cathode Materials Related with Oxygen Vacancy Formation, *J. Phys. Chem. C.* 115 (2011) 16433–16438. doi:10.1021/jp2029642.
- [84] J. Maria, S. Nazir, S.M. Alay-E-Abbas, A. Shaukat, Half-metallic ferromagnetism in ordered  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_6$  and disordered  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_3$ : DFT+U study, *J. Magn. Magn. Mater.* 368 (2014) 230–233. doi:10.1016/j.jmmm.2014.05.044.
- [85] H. Fujishiro, Y. Noda, K. Akuzawa, T. Naito, A. Ito, T. Goto, M. Marysko, Z. Jirak, J. Hejtmanek, K. Nitta, Electrical resistivity anomaly, valence shift of Pr ion, and magnetic behavior in epitaxial  $(\text{Pr}_{1-y}\text{Y}_y)_{1-x}\text{Ca}_x\text{CoO}_3$  thin films under compressive strain, *J. Appl. Phys.* 121 (2017). doi:10.1063/1.4978747.
- [86] Z. Hu, S. Bertram, G. Kaindl, X-ray-absorption study of  $\text{PrO}_2$  at high pressure, 49 (1994) 0–4.
- [87] E. Ivers-Tiffée, A. Weber, D. Herbstritt, Materials and technologies for SOFC-components, *J. Eur. Ceram. Soc.* 21 (2001) 1805–1811.
- [88] S.B. Adler, Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes., *Chem. Rev.* 104 (2004) 4791–843. <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/15669169>.
- [89] C.F. Setevich, L. V. Mogni, A. Caneiro, F.D. Prado, Optimum cathode configuration for IT-SOFC using  $\text{La}_{0.4}\text{Ba}_{0.6}\text{CoO}_{3-\delta}$  and  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ , *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 14895–14901. doi:10.1016/j.ijhydene.2012.01.155.
- [90] A.C. Tomkiewicz, M. Meloni, S. McIntosh, On the link between bulk structure and surface activity of double perovskite based SOFC cathodes, *Solid State Ionics.* 260 (2014) 55–59. doi:10.1016/j.ssi.2014.03.015.
- [91] J.H. Kim, J.T.S. Irvine, Characterization of layered perovskite oxides  $\text{NdBa}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$  ( $x = 0$  and  $0.5$ ) as cathode materials for IT-SOFC, *Int. J. Hydrogen Energy.* 37 (2012) 5920–5929. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.12.150.
- [92] D. Marinha, L. Dessemond, J.S. Cronin, J.R. Wilson, S.A. Barnett, E. Djurado, Microstructural 3D reconstruction and performance evaluation of LSCF cathodes obtained by electrostatic spray deposition, *Chem. Mater.* 23 (2011) 5340–5348. doi:10.1021/cm2016998.
- [93] J. Park, J. Zou, H. Yoon, G. Kim, J.S. Chung, Electrochemical behavior of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.2-x}\text{Zn}_x\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  ( $x = 0-0.2$ ) perovskite oxides for the cathode of solid oxide fuel cells, *Int. J. Hydrogen Energy.* 36 (2011) 6184–6193. doi:10.1016/j.ijhydene.2011.01.142.
- [94] Z. Shao, S.M. Haile, A high-performance cathode for the next generation of solid-

- oxide fuel cells., *Nature*. 431 (2004) 170–173. doi:10.1038/nature02863.
- [95] L. Baqué, A. Caneiro, M.S. Moreno, A. Serquis, High performance nanostructured IT-SOFC cathodes prepared by novel chemical method, *Electrochem. Commun.* 10 (2008) 1905–1908. doi:10.1016/j.elecom.2008.10.010.
- [96] R. Amin, K. Karan, Characterization of  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-\delta}$  as a SOFC Cathode Material, *J. Electrochem. Soc.* 157 (2010) B285. doi:10.1149/1.3267879.
- [97] Z. Gao, L.V. Mogni, E.C. Miller, J.G. Railsback, S.A. Barnett, A perspective on low-temperature solid oxide fuel cells, *Energy Environ. Sci.* 9 (2016) 1602–1644. doi:10.1039/C5EE03858H.
- [98] S.B. Adler, J.A. Lane, B.C.H. Steele, Electrode Kinetics of Porous Mixed-Conducting Oxygen Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 143 (1996) 3554. doi:10.1149/1.1837252.
- [99] S.B. Adler, Mechanism and kinetics of oxygen reduction on porous  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  electrodes, *Solid State Ionics*. 111 (1998) 125–134. doi:10.1016/S0167-2738(98)00179-9.
- [100] S.B. Adler, Factors governing oxygen reduction in solid oxide fuel cell cathodes, *Chem. Rev.* 104 (2004) 4791–4843. doi:10.1021/cr020724o.
- [101] S.B. Adler, X.Y. Chen, J.R. Wilson, Mechanisms and rate laws for oxygen exchange on mixed-conducting oxide surfaces, *J. Catal.* 245 (2007) 91–109. doi:10.1016/j.jcat.2006.09.019.
- [102] R.A. De Souza, A universal empirical expression for the isotope surface exchange coefficients ( $k^*$ ) of acceptor-doped perovskite and fluorite oxides, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 8 (2006) 890. doi:10.1039/b511702j.
- [103] Y. Lu, C.R. Kreller, S.B. Adler, J.R. Wilson, S.A. Barnett, P.W. Voorhees, H.-Y. Chen, K. Thornton, Performance Variability and Degradation in Porous  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  Electrodes, *J. Electrochem. Soc.* 161 (2014) F561–F568. doi:10.1149/2.101404jes.
- [104] Z. Shao, S.M. Haile, A high-performance cathode for the next generation of solid-state fuel cells, *Nature*. 431 (2004) 170–173. <http://dx.doi.org/10.1038/nature02863>.
- [105] R. Merkle, Y.A. Mastrikov, E.A. Kotomin, M.M. Kuklja, J. Maier, First Principles Calculations of Oxygen Vacancy Formation and Migration in  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  Perovskites, *J. Electrochem. Soc.* 159 (2012) B219. doi:10.1149/2.077202jes.
- [106] D.N. Mueller, R. a De Souza, T.E. Weirich, D. Roehrens, J. Mayer, M. Martin, A kinetic study of the decomposition of the cubic perovskite-type oxide  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  (BSCF) ( $x = 0.1$  and  $0.5$ )., *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010) 10320–8. doi:10.1039/c0cp00004c.
- [107] S. Švarcová, K. Wiik, J. Tolchard, H.J.M. Bouwmeester, T. Grande, Structural instability of cubic perovskite  $\text{Ba}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ , *Solid State Ionics*. 178 (2008) 1787–1791. doi:10.1016/j.ssi.2007.11.031.
- [108] K. Efimov, Q. Xu, A. Feldhoff, Transmission Electron Microscopy Study of  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  Perovskite Decomposition at Intermediate Temperatures, *Chem. Mater.* 22 (2010) 5866–5875. doi:10.1021/cm101745v.

- [109] S. Yakovlev, C.Y. Yoo, S. Fang, H.J.M. Bouwmeester, Phase transformation and oxygen equilibration kinetics of pure and Zr-doped  $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite oxide probed by electrical conductivity relaxation, *Appl. Phys. Lett.* 96 (2010) 2008–2011. doi:10.1063/1.3455908.
- [110] H. Wang, K.J. Yakal-Kremiski, T. Yeh, G.M. Rupp, A. Limbeck, U. Fleig, S.A. Barnett, Mechanisms of Performance Degradation of  $(\text{La},\text{Sr})(\text{Co},\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$  Solid Oxide Fuel Cell Cathodes, *J. Electrochem. Soc.* 163 (2016) 581–585. doi:10.1149/2.0031607jes.
- [111] Z. Cai, M. Kubicek, J. Fleig, B. Yildiz, Chemical Heterogeneities on  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{CoO}_{3-\delta}$  Thin Films—Correlations to Cathode Surface Activity and Stability, *Chem. Mater.* 24 (2012) 1116–1127. doi:10.1021/cm203501u.
- [112] T. Hong, S. Lee, P. Ohodnicki, K. Brinkman, A highly scalable spray coating technique for electrode infiltration: Barium carbonate infiltrated  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite structured electrocatalyst with demonstrated long term durability, *Int. J. Hydrogen Energy.* 42 (2017) 24978–24988. doi:10.1016/j.ijhydene.2017.08.091.
- [113] T. Hong, F. Chen, C. Xia, Barium carbonate nanoparticle to enhance oxygen reduction activity of strontium doped lanthanum ferrite for solid oxide fuel cell, *J. Power Sources.* 278 (2015) 741–750. doi:10.1016/j.jpowsour.2014.12.137.
- [114] X. Cao, T. Hong, R. Yang, J.H. Tian, C. Xia, J.C. Dong, J.F. Li, Insights into the Catalytic Activity of Barium Carbonate for Oxygen Reduction Reaction, *J. Phys. Chem. C.* 120 (2016) 22895–22902. doi:10.1021/acs.jpcc.6b08267.
- [115] H. Wang, S.A. Barnett, Sr Surface Segregation on  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$  Porous Solid Oxide Fuel Cell Cathodes, 78 (2017) 905–913.
- [116] R.I. Tomov, T. Mitchell-Williams, C. Gao, R. V. Kumar, B.A. Glowacki, Performance optimization of LSCF/Gd:CeO<sub>2</sub> composite cathodes via single-step inkjet printing infiltration, *J. Appl. Electrochem.* 47 (2017) 641–651. doi:10.1007/s10800-017-1066-1.