



## ESTUDIO DE NUEVOS CONDUCTORES MIXTOS PARA APLICACIONES ELECTROQUÍMICAS DE ALTA TEMPERATURA

Liliana V. Mogni  
Centro Atómico Bariloche – Instituto Balseiro

### RESUMEN

*En este trabajo se estudiaron las propiedades relevantes a altas temperaturas de las fases de Ruddlesden-Popper de composición  $Sr_3FeMO_{6+\delta}$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ). Los estudios incluyeron el análisis de propiedades termodinámicas, transporte eléctrico, propiedades estructurales y electroquímicas. La investigación se centró en analizar el efecto de la sustitución parcial de Fe por Co y Ni en el compuesto de partida  $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$  sobre las propiedades de alta temperatura. Estas propiedades son interesantes en relación con la posibilidad de utilizar estos materiales en dispositivos electroquímicos que operan entre  $400 < T < 1000$  °C como son por ejemplo las Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC) o las membranas de separación de oxígeno (ITMs).*

*Se encontró que la sustitución parcial de Fe por Co o Ni aumenta el rango de no estequiometría de oxígeno y la conductividad eléctrica total, ya que promueve la formación de portadores de carga deslocalizados en la banda  $M3d-O2p$  ( $M = Co$  o  $Ni$ ) y vacancias de oxígeno en los sitios cristalográficos ubicados en los planos  $FeO_2$  ( $O(3)$  ( $8g, 0, 1/2, z$ )). Se evaluaron los coeficientes de expansión a lo largo de los diferentes ejes tetragonales ( $a$  y  $c$ ), encontrándose que la expansión a lo largo del eje  $c$  involucra principalmente a la capa perovskita debido a efectos químicos y térmicos relacionados principalmente con la naturaleza del metal de transición. Del estudio de las propiedades electroquímicas es posible correlacionar las etapas que controlan el mecanismo de reducción de oxígeno con las propiedades de estos compuestos.*

### ABSTRACT

*In this work, the relevant properties at high temperatures of the Ruddlesden-Popper phases with  $Sr_3FeMO_{6+\delta}$  composition ( $M = Fe, Co, Ni$ ) were studied. The studies cover the analysis of thermodynamic, electrical transport, structural and electrochemical properties. The research was focused on the  $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$  starting material and the effect of the cationic substitution of Fe by Co and Ni on the all properties of these oxides at high temperature. These properties are interesting in relation with the possibility to use those materials in electrochemical devices which operates between  $400 < T < 1000$  °C as is the case of Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) or oxygen separation membranes in Ionic Transport Membranes devices.*

*The partial substitution of Fe by Co or Ni increase the non stoichiometric range and total electrical conductivity because this promotes the formation of delocalized charge carriers in  $M3d-O2p$  band ( $M = Co$  or  $Ni$ ) and oxygen vacancies on crystallographic sites localized in  $FeO_2$  planes ( $O(3)$  ( $8g, 0, 1/2, z$ )). The expansion coefficients were evaluated along different tetragonal axis. The expansion along  $c$  axis involves principally the perovskite layer and is associated to chemical and thermal effect related with transition metal ion. From the study of electrochemical properties it is possible to correlate the limiting steps which control the oxygen reduction mechanism with different properties of these compounds.*

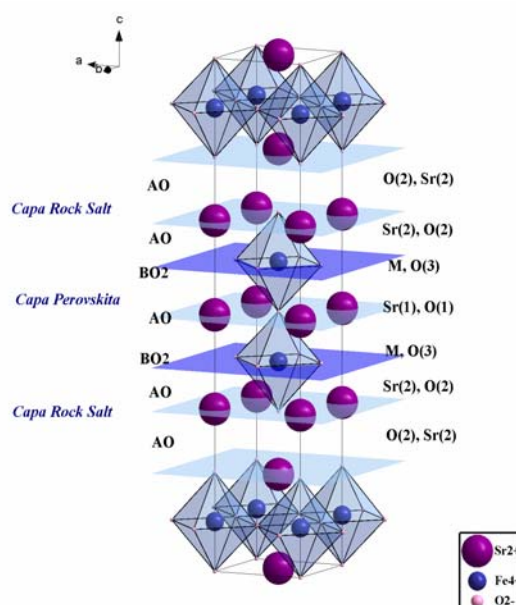
## INTRODUCCIÓN

Las fases de Ruddlesden-Popper son una familia de óxidos de fórmula general  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$ ; con A = metales alcalinos térreos o lantánidos, B = metales de transición y  $n = 1, 2, 3 \dots \infty$ . La estructura cristalina de esta serie de óxidos puede ser visualizada como una sucesión de capas, acomodadas a lo largo del eje c con n capas de perovskita  $ABO_3$  alternando con capas AO de estructura tipo NaCl, rock salt. En particular, los materiales estudiados en este trabajo pertenecen a la serie con  $n = 2$ . En este caso los compuestos están formados por una serie de capas AO-AO-BO<sub>2</sub>-AO-BO<sub>2</sub>-AO-AO (ver fig. 1). El sitio A se encuentra completamente ocupado con átomos de Sr, mientras que en el sitio B se encuentran ubicados átomos de Fe o una combinación 1:1 de átomos Fe:Co o Fe:Ni, distribuidos al azar.

De acuerdo a reportes previos estos materiales presentan un amplio rango de no estequiometría de oxígeno sin sufrir transformaciones de fase [1]. Además son conductores mixtos que exhiben simultáneamente conductividad iónica y electrónica [2-6]. Estas características hacen a estos materiales candidatos potenciales para ser utilizados tanto como materiales de cátodo en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) como en membranas de separación de oxígeno en dispositivos de transporte iónico (ITMs) [7-8].

En este trabajo se presenta un estudio completo de las propiedades termodinámicas y eléctricas de los compuestos  $Sr_3FeMO_{6+\delta}$  (M = Fe, Co, Ni) a altas temperaturas y distintas presiones parciales de oxígeno ( $pO_2$ ). Las mismas fueron evaluadas en función del contenido de oxígeno a partir de medidas termogravimétricas de  $pO_2$  de equilibrio y de conductividad eléctrica a diferentes temperaturas. La combinación de datos termogravimétricos y de conductividad permitió determinar la dependencia de la conductividad eléctrica a contenido de oxígeno  $6+\delta$  fijo y a distintas T, y separar así los efectos de ambas variables. Por otra parte se realizó una evaluación estructural de

estos compuestos utilizando la técnica de difracción de neutrones in-situ a altas temperaturas en aire dentro del rango de  $20 \leq T \leq 900$  °C. Finalmente se estudió el mecanismo de reducción de oxígeno en electrodos porosos de  $Sr_3FeMO_{6+\delta}$  (M = Fe, Co, Ni) por medio de espectroscopia de impedancia (EIC) utilizando celdas simétricas Au /  $Sr_3FeMO_{6+\delta}$  /  $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-x}$  /  $Sr_3FeMO_{6+\delta}$  / Au (M = Fe, Co o Ni).



**Figura 1:** Esquema de la estructura del compuesto  $Sr_3Fe_2O_7$  mostrando las diferentes posiciones atómicas y las secuencias de capas rock salt y perovskita.

## EXPERIMENTAL

Se prepararon muestras de  $Sr_3FeMO_{6+\delta}$  (M = Fe, Co, Ni) por el método de los acetatos [2] partiendo de  $SrCO_3$  (99.99%) y los acetatos correspondientes  $M(CH_3COO)_2 \cdot xH_2O$  (99.9%) (M = Fe, Co y Ni). El gel formado se seca y descompone a  $T = 400$  °C durante 30', para luego ser tratado térmicamente a 900 °C en aire por 24 h. Los polvos así obtenidos son prensados y sometidos a un tratamiento térmico a 1300 °C por 24 h en flujo de  $O_2$ , luego son enfriados lentamente a 1 °C/min. Las muestras son caracterizadas por difracción de rayos X (DRX) antes y después de cada

ensayo utilizando un difractómetro Philips PW 1700 con radiación  $\text{CuK}_\alpha$  y monocromador de grafito. En todos los casos se obtienen muestras con una fase única que puede ser indexada de acuerdo a una simetría tetragonal (G.E. I4/mmm) [1]. La homogeneidad de las muestras fue confirmada por SEM y EDS.

Para las medidas termogravimétricas se utilizó 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  $p\text{O}_2$ . Para cada muestra se realizaron medidas termodinámicas del contenido de oxígeno ( $6+\delta$ ) en función de la presión parcial de oxígeno ( $p\text{O}_2$ ) en el rango  $10^{-5} \leq p\text{O}_2 \leq 1$  atm. y variando la temperatura entre 400 y 1000 °C. La reversibilidad en oxidoreducción fue confirmada para todas las muestras, en todo el rango de temperaturas estudiado. Una vez terminadas las mediciones de todas las isotermas de cada compuesto, se procedió a realizar la reducción completa de la muestra a 1000 °C en una mezcla 10 %  $\text{H}_2$ -Ar.

Las medidas de resistividad eléctrica se llevaron a cabo utilizando el método de las 4 puntas en muestras de densidad superior a 90 %. La diferencia de potencial es medida con un multímetro HP34401A, mientras que la corriente es aplicada utilizando una fuente de corriente de laboratorio. La adquisición de datos se realizó con un programa desarrollado para tal fin. Se realizaron medidas de conductividad eléctrica a diferentes valores de T constantes variando la presión parcial de oxígeno ( $10^{-5} < p\text{O}_2 < 1$  atm.). Los rangos de T estudiados para las muestras de  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta}$ ,  $\text{Sr}_3\text{FeCoO}_{6+\delta}$  y  $\text{Sr}_3\text{FeNiO}_{6+\delta}$  fueron 700-1000 °C, 500-1000 °C y 550-1000 °C, respectivamente.

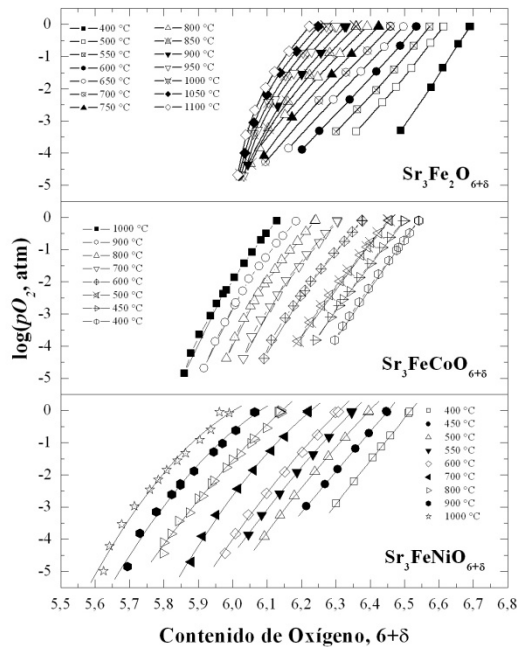
Las medidas de difracción de neutrones se llevaron a cabo en el ILL-Institute Laue Langevin, Grenoble, Francia. Se utilizó un difractómetro de polvos D2B. Para las medidas de altas T las muestras se montaron sobre un portamuestra de cuarzo con un sistema calefactor que permitió coleccionar datos a altas T en aire. Los refinamientos estructurales se realizaron con

el programa FullProf [9], utilizando el método Rietveld [10]. Para las tres composiciones se realizaron medidas de difracción de neutrones en aire a 20, 300, 500, 700 y 900 °C. La longitud de onda utilizada fue  $\lambda = 1.594$  Å y se barrieron ángulos  $2\theta$  entre 10 y 140° con pasos de 0.05°. Las medidas a 20 °C se llevaron a cabo utilizando un portamuestra de Vanadio, mientras que para  $T \geq 300$  °C se utilizó un portamuestra de cuarzo en forma de tubo con uno de sus extremos abierto al aire.

Las mediciones electroquímicas de EIC se llevaron a cabo con un potenciostato 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. Todos los espectros fueron coleccionados utilizando una señal de voltaje V alterno de amplitud 10 mV y voltaje bias nulo. Las medidas de EIC fueron efectuadas para las tres composiciones, con similar microestructura y de manera simultánea en el rango de temperatura  $500 \leq T \leq 800$  °C y de presiones parciales  $10^{-4} \leq p\text{O}_2 \leq 1$  atm. utilizando Ar y He como gases portadores. Estas medidas se llevaron a cabo sobre celdas simétricas electrodo/electrolito/electrodo. Se utilizaron como electrolitos discos densos de  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-x}$  (CGO). Los materiales estudiados fueron depositados sobre ambas caras del electrolito por aerografía. Estas películas se sinterizaron a 1000 °C durante 1 h y se caracterizaron por DRX y microscopía SEM

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

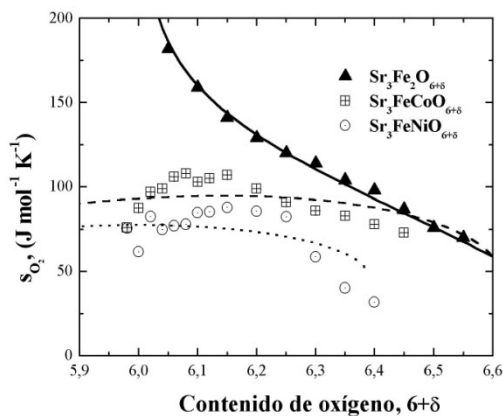
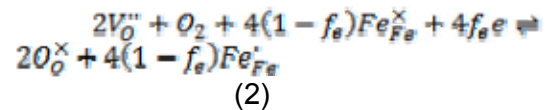
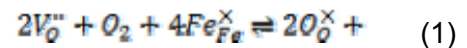
El estudio de las propiedades termodinámicas a altas temperaturas en función del contenido de oxígeno se realizó a partir de medidas termogravimétricas de  $p\text{O}_2$  de equilibrio a diferentes temperaturas. De esta manera se determinaron el potencial químico  $\mu\text{O}_2$ , la entalpía  $h\text{O}_2$  y la entropía  $s\text{O}_2$  molares parciales dentro de los rangos  $400 \leq T \leq 1000$  °C y  $10^{-5} \leq p\text{O}_2 \leq 1$  atm.. Este estudio mostró que la sustitución parcial de Fe por Co o Ni aumenta el rango de no estequiometría de oxígeno (ver fig. 2).



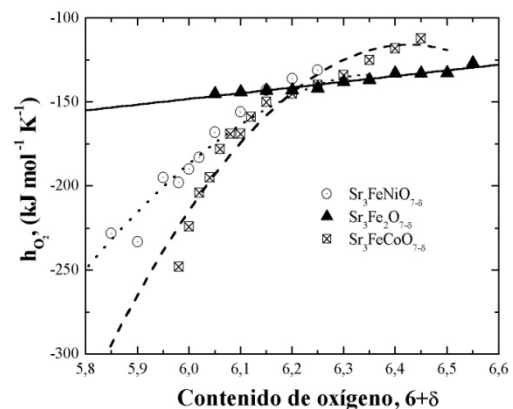
**Figura 2:** Isotermas de presión parcial de oxígeno en equilibrio  $pO_2$  vs. contenido de oxígeno  $6+\delta$  para  $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ ,  $Sr_3FeCoO_{6+\delta}$  y  $Sr_3FeNiO_{6+\delta}$  en el rango de  $400 \leq T \leq 1000$  °C y  $10^{-5} \leq pO_2 \leq 1$  atm..

El comportamiento de las propiedades molares parciales en función del contenido de oxígeno fue correlacionado con la estructura de defectos de estos compuestos. Se encontró que la sustitución parcial de Fe por Co o Ni promueve la formación de portadores de carga deslocalizados en la

banda M3d-O2p (M = Co o Ni) [11-12]. Así, mientras que los datos de  $hO_2$  y  $sO_2$  para  $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$  fueron ajustados con un modelo de defectos simple que considera la formación de portadores de carga localizados en los sitios del Fe (ver ec. 1), en los compuestos sustituidos con Co o Ni, los valores de  $hO_2$  y  $sO_2$  fueron ajustados con un modelo de defectos más complejo [13], que considera la coexistencia de diferentes tipos de portadores de carga: a) localizados en los sitios del Fe y b) deslocalizados en una banda M3d-O2p (M = Co o Ni) (ver ec. 2). El ajuste de los datos de  $hO_2$  y  $sO_2$  en función de  $6+\delta$  para los compuestos  $Sr_3FeMO_{6+\delta}$  (M = Fe, Co, Ni), utilizando los modelos de formación de defectos adecuados a cada caso se presentan en la fig. 3.



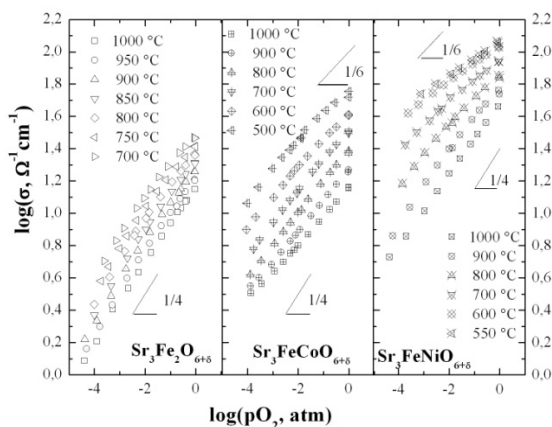
(a) Entropía molar parcial,  $sO_2$ .



(b) Entalpía molar parcial,  $hO_2$ .

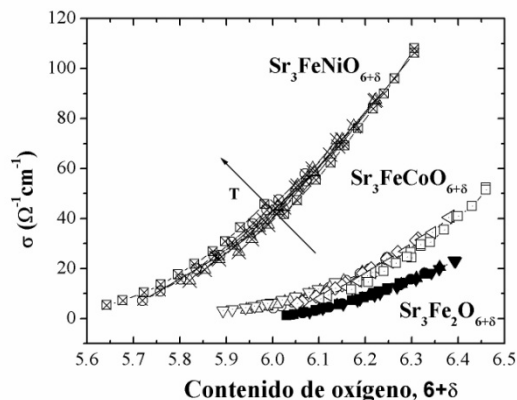
**Figura 3:** Propiedades molares parciales en función de  $6+\delta$  para los compuestos  $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$  (ec. 1),  $Sr_3FeCoO_{6+\delta}$  y  $Sr_3FeNiO_{6+\delta}$  (ec. 2). Las líneas corresponden a los resultados del ajuste.

La combinación de datos termogravimétricos y de conductividad eléctrica permitió determinar la dependencia de la conductividad eléctrica a contenido de oxígeno  $6+\delta$  fijo y a distintas  $T$  (ver fig. 4 y 5). De esta manera se separaron los efectos de ambas variables [11-12]. Se encontró que la conductividad eléctrica presenta un comportamiento térmicamente activado y, a contenido de oxígeno constante, aumenta con la serie  $Sr_3Fe_2O_{6+\delta} < Sr_3FeCoO_{6+\delta} < Sr_3FeNiO_{6+\delta}$  (ver fig. 3). Esto coincide con el aumento del carácter covalente del enlace M-O de izquierda a derecha en la serie de metales de transición. Este aumento del carácter covalente produce, por un lado, un ensanchamiento de las bandas  $M3d-O2p$  permitiendo una deslocalización de los portadores de carga y, por otro lado, disminuye la polaridad del enlace y por ende la interacción portador de carga-fonón.



**Figura 4.** Variación de la conductividad eléctrica en función de  $pO_2$  a diferentes valores de  $T$  constante.

La conductividad eléctrica del compuesto  $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$  fue descrita con un mecanismo de conducción tipo polarones pequeños, mientras que para los compuestos  $Sr_3FeCoO_{6+\delta}$  y  $Sr_3FeNiO_{6+\delta}$  la misma sugiere un mecanismo tipo polarones grandes [14-16]. Esta conclusión está sustentada en los valores de movilidad estimados ( $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ :  $\mu \sim 0.015 - 0.03 \text{ cm}^2V^{-1}s^{-1}$ ,  $Sr_3FeCoO_{6+\delta}$   $\mu \sim 0.10 - 0.46 \text{ cm}^2V^{-1}s^{-1}$ ,  $Sr_3FeNiO_{6+\delta}$   $\mu \sim 0.21 - 0.31 \text{ cm}^2V^{-1}s^{-1}$ ), junto con el análisis de los datos termodinámicos que sugieren la presencia de portadores de carga deslocalizados.



**Figura 5:** Variación de la conductividad eléctrica  $\sigma$  en función del contenido de oxígeno  $6+\delta$  para los compuestos  $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ ,  $Sr_3FeCoO_{6+\delta}$  y  $Sr_3FeNiO_{6+\delta}$  a distintas temperaturas. Las flechas indican el sentido de aumento de  $T$  entre 600 y 1000 °C.

Como se mencionó anteriormente el estudio estructural de los compuestos  $Sr_3FeMO_{6+\delta}$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) se llevó a cabo utilizando la técnica de difracción de neutrones in-situ a altas temperaturas en aire dentro del rango de  $20 \leq T \leq 900 \text{ °C}$ .

El análisis de los datos de difracción de neutrones indicó la presencia de una concentración de vacancias de oxígeno no despreciable en los sitios cristalográficos O(3) ( $8g, 0, 1/2, z$ ) ubicados en los planos  $FeO_2$ , además de las vacancias de oxígeno ubicadas en los sitios cristalográficos O(1) ( $2a, 0, 0, 0$ ). Este resultado se obtuvo para contenidos de oxígeno  $6+\delta \geq 6.00$ , confirmando los modelos de defectos propuestos para estos compuestos a partir de los datos termodinámicos.

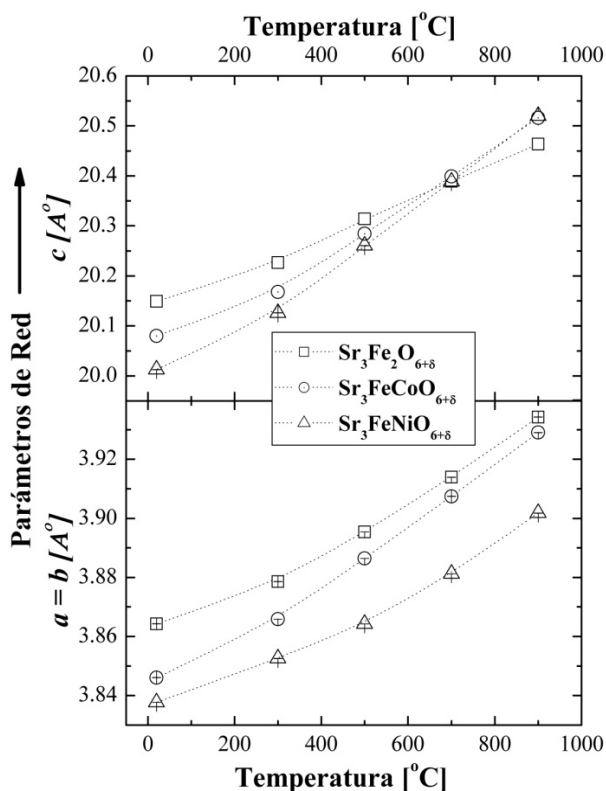
A partir del análisis de la variación de los parámetros de red con la  $T$  fue posible evaluar los coeficientes de expansión (ver fig. 6 y tabla 1). Usualmente, la expansión de los sólidos es asociada únicamente a los efectos de la temperatura y se describe en términos del coeficiente de expansión térmica (Thermal Expansion Coefficient, TEC). Esta descripción no es completamente válida cuando se trata de óxidos de metales de transición ya que, en estos materiales, los parámetros de red son función tanto de  $T$  como de la concentración de vacancias de oxígeno,  $x_v$  [17-18]. Por lo tanto, el coeficiente de expansión  $\alpha_p$  ( $p$  es el

parámetro dimensional utilizado para evaluar el coeficiente de expansión, por ej. un parámetro de red.) incluye la contribución a la expansión de origen térmico, expansión térmica ( $\alpha_p^T$ ), definida a contenido de oxígeno y presión P constantes:

$$\alpha_p^T = \left( \frac{\partial \ln c}{\partial T} \right) \quad (3)$$

y una contribución de origen químico, expansión química ( $\alpha_p^{xv}$ ), definida a T y P constantes:

$$\alpha_p^{xv} = \left( \frac{\partial \ln x}{\partial x} \right) \quad (4)$$



**Figura 6:** Variación de los parámetros de red (a = b y c) con la temperatura en la celda unidad tetragonal I4/mmm.

**Tabla I** Coeficientes de expansión entre  $20 \leq T \leq 900$  °C para los compuestos  $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$ ,  $Sr_3FeCoO_{6+\delta}$  y  $Sr_3FeNiO_{6+\delta}$ .

	$\alpha_c$ ( $10^{-6}K^{-1}$ )	$\alpha_a$ ( $10^{-6}K^{-1}$ )	$\alpha_{v_{c,u}/3}$ ( $10^{-6}K^{-1}$ )	$\alpha_{medio} = (\alpha_a^2 \alpha_c)^{1/3}$ ( $10^{-6}K^{-1}$ )
$Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$	17.7	20.6	20.0	19.6
$Sr_3FeCoO_{6+\delta}$	24.7	24.5	25.1	24.6
$Sr_3FeNiO_{6+\delta}$	28.8	19.0	22.7	22.5

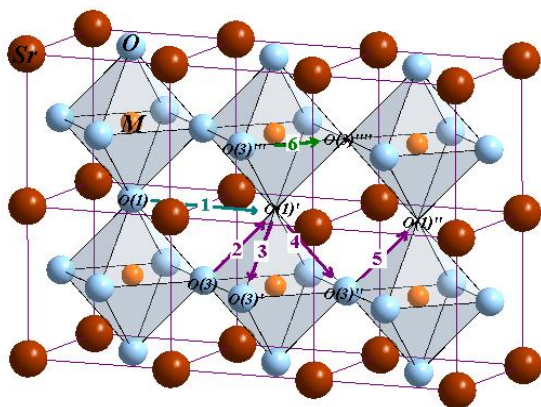
Para los compuestos  $Sr_3FeMO_{6+\delta}$  (M = Fe, Co Ni) se encontró que los coeficiente de expansión, evaluados a lo largo de los ejes c ( $\alpha_c$ ) y a ( $\alpha_a$ ) varían de acuerdo a  $\alpha_c(Fe) < \alpha_c(Co) < \alpha_c(Ni)$  y  $\alpha_a(Fe) < \alpha_a(Ni) < \alpha_a(Co)$ , respectivamente. Estas variaciones de los coeficientes de expansión son el resultado de las contribuciones de origen térmico y químico a la expansión del material. En el caso de la expansión en la dirección c predominan los efectos asociados a la expansión química, relacionados con un fenómeno de expansión-contracción de la red debido al balance entre el aumento del radio iónico a medida que disminuye el estado de oxidación del metal de transición y la distorsión del poliedro de coordinación por fuerzas de repulsión-atracción. Mientras que la expansión en el eje a es el resultado de la combinación de una disminución de la expansión térmica de acuerdo a la secuencia Fe > Co > Ni y un aumento de la expansión química según la serie Fe < Co < Ni. La variación de la expansión térmica está asociada al aumento del grado de covalencia del enlace M-O (efectos de deslocalización de carga) de acuerdo a Fe-O < Co-O < Ni-O, tal como se encontró a partir del análisis de las propiedades molares parciales y las propiedades eléctricas a alta T para estos compuestos. Por otro lado, la expansión química obedece a una mayor variación del radio iónico a medida que cambia el estado de oxidación para los compuestos con Co y Ni.

La variación de las distancias de enlace con la temperatura sugiere que la expansión total a lo largo del eje c involucra principalmente a la capa perovskita. Esto coincide con el análisis de los efectos térmicos y químicos. Ambos efectos son responsables de la expansión en esta dirección y están relacionados con la naturaleza del metal de transición, el cual se encuentra únicamente en esta capa.

Los valores medios de expansión  $\alpha_{medio} = (\alpha_a^2 \alpha_c)^{1/3}$  para estos compuestos son similares a los de la serie  $Sr_{3-x}La_xFe_{2-y}Co_yO_{6+\delta}$  con  $0 \leq y \leq 0.6$  y  $0.3 \leq x \leq 0.6$  obtenidos a partir de medidas de dilatometría y difracción de rayos X a alta T [19]. A su vez, estos valores de expansión medio son comparables con los

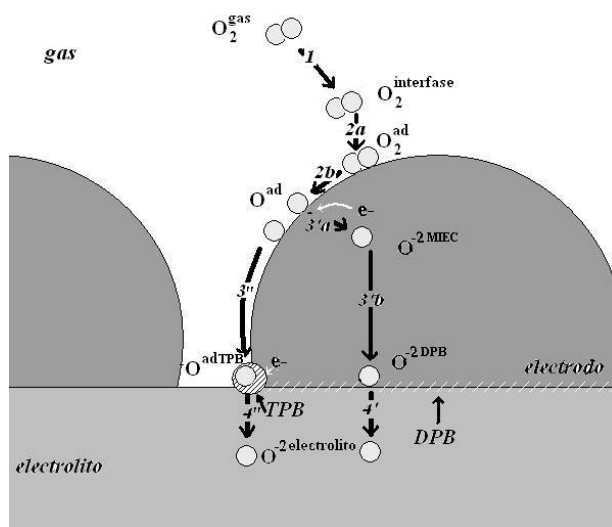
valores de expansión informados para las perovskitas de composiciones  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  y  $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$  con  $0 \leq y \leq 1$  y  $0 \leq x \leq 1$  [20-24].

El análisis de las distancias de enlace permitió proponer una trayectoria de migración de oxígeno. El movimiento de los iones oxígeno involucra principalmente saltos  $\text{O}(1) \rightarrow \text{O}(3)$  y  $\text{O}(3) \rightarrow \text{O}(3)'$ , mientras que los saltos  $\text{O}(1) \rightarrow \text{O}(1)'$  tienen muy baja probabilidad debido a un mayor impedimento estérico relacionado con el poco espacio disponible entre los átomos de Sr y a una distancia de salto superior (ver fig. 7).



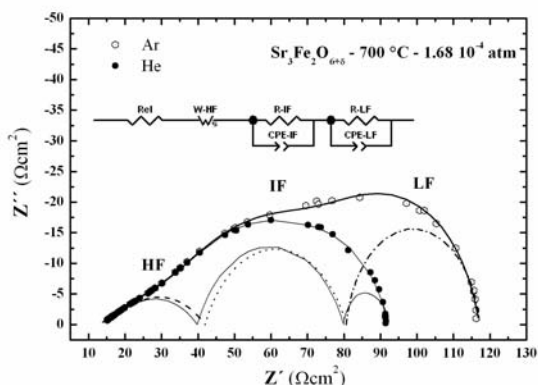
**Figura 7.** Esquema de la capa perovskita de la fase de Ruddlesden-Popper con  $n = 2$  donde se muestran los posibles caminos de difusión de oxígeno.

La última parte de éste trabajo corresponde al estudio del mecanismo de reducción de oxígeno. Un esquema de los posibles pasos involucrados en el mecanismo de reacción se muestra en la fig. 8 [25]. El estudio se llevó a cabo sobre electrodos porosos de  $\text{Sr}_3\text{FeMO}_{6+\delta}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) por medio de espectroscopía de impedancia utilizado celdas simétricas  $\text{Au}/\text{Sr}_3\text{FeMO}_{6+\delta}/\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-x}/\text{Sr}_3\text{FeMO}_{6+\delta}/\text{Au}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}$  o  $\text{Ni}$ ). Los espectros de impedancia obtenidos bajo atmósfera de  $\text{O}_2$ , a bajas  $T$  ( $500 < T < 600$  °C) mostraron que las resistencias de polarización aumentan de acuerdo a la serie  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta} < \text{Sr}_3\text{FeCoO}_{6+\delta} < \text{Sr}_3\text{FeNiO}_{6+\delta}$ , mientras que a mayores  $T$  ( $600 < T < 800$  °C), lo hacen de acuerdo a la serie  $\text{Sr}_3\text{Fe}_2\text{O}_{6+\delta} < \text{Sr}_3\text{FeCoO}_{6+\delta} \sim \text{Sr}_3\text{FeNiO}_{6+\delta}$ .

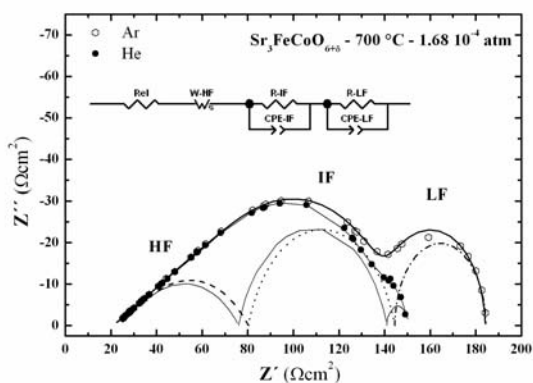


**Figura 8:** Camino de reacción de oxígeno y extensión de sitio activo para el punto triple electrodo-electrolito-gas (Triple Phase Boundary TPB) y la superficie electrodo-electrolito (Double Phase Boundary DPB). (1) Difusión en fase gaseosa, (2a) Adsorción-Desorción de oxígeno, (2b) Disociación, (3'a) Transferencia de carga e incorporación iónica al electrodo, (3'b) Difusión de oxígeno en el interior del electrodo, (4') Transferencia iónica en la superficie DPB, (3'') Difusión superficial de oxígeno, (4'') Transferencia de carga e iónica en el punto TPB.

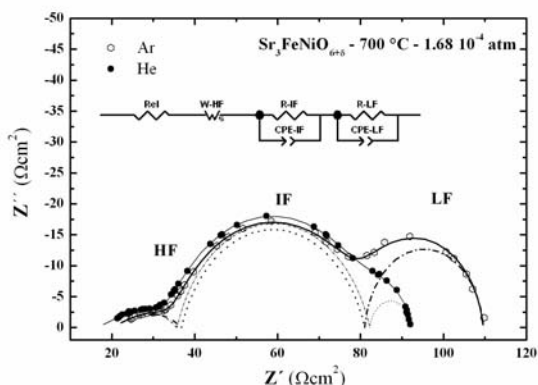
Los valores de las resistencias de polarización encontrados para los compuestos  $\text{Sr}_3\text{FeMO}_{6+\delta}$  ( $M = \text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}$ ) son, en general, uno o dos órdenes de magnitud superiores a los de las perovskitas  $(\text{La}, \text{Sr})(\text{Fe}, \text{Co})\text{O}_{3-\delta}$  [26]. Esta comparación fue establecida entre electrodos depositados con la misma técnica y que presentan similar microestructura y espesor. Se realizaron medidas de impedancia a 500, 600 y 700 °C en función de la  $p\text{O}_2$  para los tres compuestos. Se propuso un circuito equivalente a partir del análisis de los datos de impedancia que involucra una resistencia del electrolito  $R_{el}$ , un elemento de Warburg que ajusta los datos de impedancia a altas frecuencias ( $W_{AF}$ ) y dos elementos  $R//C_{pe}$  que reproducen los datos a frecuencias intermedias ( $R_{IF}$ ) y bajas ( $R_{BF}$ ). La contribución de baja frecuencia está presente únicamente a altas  $T$  y bajas  $p\text{O}_2$  y disminuye su valor al utilizar He en lugar de Ar como gas portador (ver fig. 5). En todos los casos, el elemento de



(a)  $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$



(b)  $Sr_3FeCoO_{6+\delta}$



(c)  $Sr_3FeNiO_{6+\delta}$

**Figura 9:** Ajuste de los espectros de impedancia de  $Sr_3FeMO_{6+\delta}$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) a 700 °C y  $pO_2 \approx 10^{-4}$  atm. utilizando Ar y He como gases portadores. La línea continua representa la convolución de las diferentes contribuciones del circuito equivalente (líneas punteadas).

Warburg fue asignado a la difusión de vacancias de oxígeno en el interior del sólido (ver ec. 5), el circuito R//Cpe de frecuencia intermedia a la adsorción disociativa de

oxígeno en la superficie del electrodo, mientras que la componente de baja frecuencia fue atribuida a la difusión de oxígeno en la fase gaseosa. En el caso de los compuestos  $Sr_3Fe_2O_{6+\delta}$  y  $Sr_3FeCoO_{6+\delta}$  la difusión en el sólido estaría colimitada por un proceso de transferencia de carga. Esta transferencia de carga podría aparecer, en el caso del compuesto con Ni como un proceso colimitante junto con la adsorción disociativa.

Si se tiene en cuenta que la resistencia asociada a la difusión de oxígeno en el interior del sólido (elemento de Warburg) obedece la siguiente relación [25, 27]:

$$R_W = \frac{RT}{n^2 F^2 \sigma_{ion} \sqrt{\pi \omega}} \quad (5)$$

donde  $\sigma_{ion}$  es la conductividad iónica del material. Mientras que para el caso más general de un proceso de adsorción disociativa (R//Cpe de frecuencias intermedias) descrito mediante una isoterma de adsorción tipo Langmuir, la resistencia depende con la  $pO_2$  y el grado de recubrimiento máximo de la superficie  $\Gamma$  (número de sitios activos para la adsorción) como [27]:

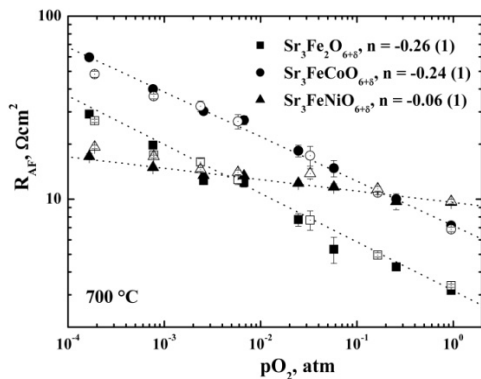
$$R_{ads} = \frac{RT}{(2F)^2 \Gamma k_{des}} \left( 1 + \frac{1}{K} \right) \quad (6)$$

Y que la resistencia de polarización debido a la difusión de  $O_2$  en la fase gaseosa (componente de baja frecuencia), corregidos debido a la microestructura del electrodo introduciendo los coeficientes de porosidad  $\epsilon$  y tortuosidad  $\tau_p$  varía como [28-29]:

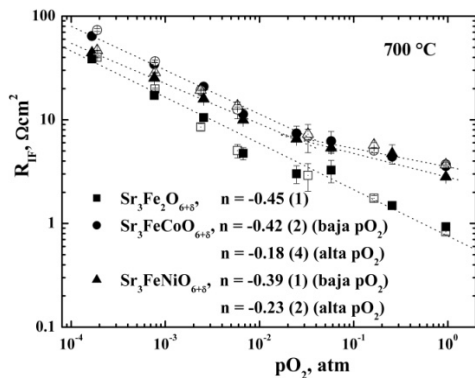
$$R_{dif-gas} = 2 \left( \frac{RT}{4F} \right)^2 \frac{(1 - \frac{p_{O_2}}{P} \chi_p) \tau_p}{\epsilon \chi_p D_{O_2}} \quad (7)$$

donde P es la presión total y  $\chi_p = \frac{D_{Knudsen}}{D_{Knudsen}}$  es la relación entre el coeficiente de difusión Knudsen y el coeficiente de difusión normal de  $O_2$  en un gas inerte. Se pueden comparar los valores de resistencia obtenidos para estas fases con los obtenidos para perovskitas con similar microestructura [26].

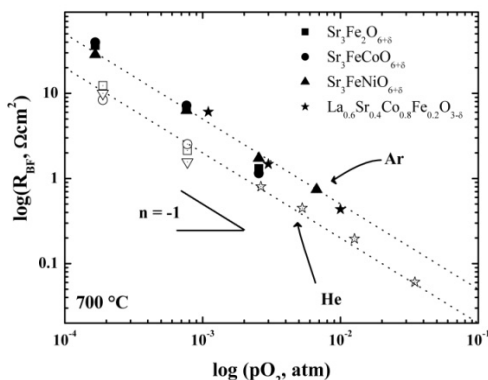
Los valores correspondientes a la resistencia de polarización de la difusión en fase gaseosa del compuesto  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$  [26] son similares a los de  $Sr_3FeMO_{6+\delta}$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ), lo cual indica, de acuerdo a la ec. 7, que la microestructura de estos compuestos, obtenidos por el mismo método de deposición,



(a) Elemento de Warburg de alta frecuencia.



(b) Elemento RCpe de frecuencia intermedia.



(c) Elemento RCpe de baja frecuencia.

**Figura 10:** Variación de las resistencias  $R_{AF}$ ,  $R_{IF}$  y  $R_{BF}$  en función de la  $pO_2$  para los espectros de impedancia obtenidos a 700 °C, utilizando Ar (símbolos llenos) y He (símbolos vacíos) como gases portadores. Los valores de  $n$  relacionados con la dependencia con  $pO_2$  obtenidos de las pendientes se indican en cada gráfico. Estos valores dan cuenta de la etapa limitante de la velocidad de reacción.

puede considerarse muy similar. Esto es importante, ya que tanto el mecanismo de reacción como los valores de resistencia dependen fuertemente de la microestructura del electrodo y por lo tanto, para poder realizar una comparación válida entre estas fases de Ruddlesden-Popper y las perovskitas, de similares composiciones, es necesario tener la misma microestructura.

La mayor resistencia a la difusión en el sólido para los compuestos  $Sr_3FeMO_{6+\delta}$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ),  $R_{AF} \approx 10-100 \Omega cm^2$ , con respecto a la de electrodos porosos de  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ ,  $R_W \approx 0.1-1 \Omega cm^2$ , está de acuerdo con los menores valores de conductividad iónica de estas fases de Ruddlesden-Popper ( $0.01 \leq \sigma \leq 0.05 Scm^{-1}$ ) [2], en comparación con los de las perovskitas  $La_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Co_yO_{3-\delta}$  ( $0.01 \leq \sigma \leq 1 Scm^{-1}$ ) [26]. Finalmente, los valores de  $R_{IF}$  atribuidos a la adsorción disociativa son mayores a los reportados para  $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ . Además, a diferencia de las perovskitas donde esta etapa contribuye a bajas  $T$  (500-600 °C), en los compuestos  $Sr_3FeMO_{6+\delta}$  está presente incluso a altas  $T$ . Esta diferencia podría estar relacionada con un menor grado de recubrimiento  $\Gamma$  para las fases de Ruddlesden-Popper ( $\Gamma \sim 10^{-6} molcm^{-2}$ ), en comparación con el de las perovskitas ( $\Gamma \sim 10^{-5} molcm^{-2}$ ).

## CONCLUSIONES

El trabajo realizado ha permitido una caracterización completa de los materiales de composición  $Sr_3FeMO_{6+\delta}$  ( $M = Fe, Co, Ni$ ) pertenecientes a las fases de Ruddlesden-Popper con  $n = 2$ . En particular, el estudio de las propiedades electroquímicas por EIC ha permitido distinguir las posibles etapas limitantes del mecanismo de reacción de electrodo y discutir las razones por las cuales las resistencias de polarización medidas para estas fases son considerablemente superiores a las de las perovskitas de composición  $(Sr,La)(Co,Fe)O_{3-\delta}$ . Debido a la mayor resistencia de polarización y a los problemas de estabilidad a temperatura ambiente, los compuestos estudiados no podrían competir con estas perovskitas en su aplicación como materiales de cátodo en SOFC e IT-SOFC. Sin



embargo, debido a la ventaja de no sufrir transiciones estructurales en un amplio rango de  $pO_2$ , estos materiales podrían ser interesantes como materiales de membrana bicapas en ITMs.

En este trabajo se ha podido establecer una metodología de trabajo, la cual, mediante el estudio de un conjunto completo de propiedades, permite seleccionar materiales aptos para cátodos de SOFC e IT-SOFC o membranas de ITMs. Existe toda una gama de nuevos materiales con conductividad mixta, los cuales pueden ser evaluados aplicando la metodología de estudio desarrollada en este trabajo. Así por ejemplo, se pueden mencionar las dobles perovskitas con Co en el sitio B de composición  $(Ba,A)_2Co_2O_{5+\delta}$  ( $A = Ga, Nd, Pr, Y, etc.$ ). Estos materiales son conductores mixtos y han sido poco explorados como materiales de electrodo para celdas combustibles. Otro tipo de materiales novedosos son las fases de Ruddlesden-Popper con  $n = 1$  de composición  $(La,A)_2NiO_{4+\delta}$  ( $A = Ce, Pr, Nd, Gd, etc.$ ). La alta actividad catalítica de los mismos y su posible relación con la conductividad iónica tampoco ha sido analizada de manera sistemática.

## REFERENCIAS

- [1] S.E. Dann, M.T. Weller and D.B. Curie; *J. Solid State Chem.*, **97** (1992) 179.
- [2] F. Prado, T. Armstrong, A. Caneiro, A. Manthiram; *J. Electrochem. Soc.*, **148**( 2001) J7.
- [3] M.V. Patrakeeve, I.A. Leonidov, V.L. Kozhevnikov, V. Kharton; *Solid State Sci.*, **6** (2004) 907.
- [4] L. Mogni, F. Prado, A. Caneiro, A. Manthiram; *Solid State Ionics*, **177** (2006) 1807.
- [5] T. Armstrong, F. Prado, A. Manthiram; *Solid State Ionics*, **140** (2001) 89.
- [6] A. Manthiram, F. Prado, T. Armstrong; *Solid State Ionics*, **152-153** (2001) 647.
- [7] S. J. Skinner; *Int. J. Inorg. Mater.*, **3** (2001) 113.
- [8] H.J. Bouwmeester, A.J. Burggraf, en: P.J. Gellings, H.J. Bouwmeester (eds.), *The CRC Handbook of Solid State Electrochemistry*. CRC Press, Boca Raton, Florida. 1997.
- [9] J. Rodríguez-Carvajal; FullProf 2000: A Program for Rietveld Refinement and Profile Matching Analysis of Complex Powder Diffraction Patterns, Laboratoire Léon Brillouin (CEA-CNRS), France, 2001.
- [10] R.A. Young; *The Rietveld Method*, International Union of Crystallography, Oxford University Press, 1995.
- [11] L. Mogni, J. Fouletier, F. Prado, A. Caneiro, *J. Solid State Chem.* **178** (2005) 2715-2723.
- [12] L. Mogni, F. Prado, A. Caneiro, *Chem. Mater.* **18** (17) (2006), 4163-4170.
- [13] M.H.R. Lankhorst, H.J. Bouwmeester, H. Verweij; *Phys.Rev.Lett.*, **77** (1996) 2989.
- [14] R. Raffaele, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, P.E. Parris; *Phys. Rev. B*, **43** N10 (1991) 7991.
- [15] J. Mott; *J. Non-Cryst. Solid*, **1** (1968) 1.
- [16] P. Kofstad, T. Norby; *Defects and transport in Crystalline Solids. Compendium for the advanced level course Defect Chemistry and Reactions in Solids*. University of Oslo, 2004.
- [17] S. McIntosh, J. F. Vente, W. G. Haije, D.H. A. Blank, H. J. M. Bouwmeester; *Solid State Ionics*, **177** (2006) 833.
- [18] X. Chen, J. Yu, S.B. Adler; *Chem. Mat.*, **17** (2005) 4537.
- [19] K. T. Lee, D. M. Bierschenk, A. Manthiram; *J. Electrochem. Soc.*, **153** I7 (2006) A1255.
- [20] A. Petric, P. Huang, F. Tietz; *Solid State Ionics*, **135** (2000) 719. (1999) 281.
- [21] J. Mastin, M. Einarsrud, T. Grande; *Chem. Mat.*, **18** (2006) 6047.
- [22] F. Tietz, I. Arul Raj, M Zahid, D. Stöver; *Solid State Ionics*, **177** I19-25 (2006) 1753.
- [23] K. T. Lee, A. Manthiram; *J. Electrochem. Soc.*, **153** (2006) A794.
- [24] Q. Zhu, T. Jin, Y. Wang; *Solid State Ionics*, **177** I13-14 (2006) 1199.
- [25] S.B. Adler; *Chem. Rev.*, **104** (2004) 4791.
- [26] N. Grunbaum; Tesis Doctoral, Estudios estructurales y fisicoquímicos de cátodos para celdas combustibles de alta temperatura. Instituto Balseiro y Centro Atómico Bariloche - Universidad Nacional Cuyo. 2006.
- [27] C. Deportes, M. Duclot, P. Fabry, J. Fouletier, A. Hammou, M. Kleitz, E. Siebert, J.L. Souquet; *Electrochimie des Solides*, Presses Universitaires de Grenoble. Grenoble 1994.
- [28] S.B. Adler, J.A.Lane, B.C.H. Steele; *J. Electrochem. Soc.*, **143** N11 (1996) 3554.
- [29] S.B. Adler; *Solid State Ionics*, **111** (1998) 125.