



**Preparación, simulación y caracterización de
materiales nanoestructurados para electrodos de celdas
de combustible de óxido sólido de temperatura
intermedia (IT-SOFC)**

Santiago Vázquez Cuadriello

Tesis de Doctorado

Presentada como uno de los requisitos para el título

Doctor en Química

Programa de Posgrado en Química de la Facultad de Química
Universidad de la República
Programa de Desarrollo de Ciencias Básicas

Noviembre 2023

**Preparación, simulación y caracterización de
materiales nanoestructurados para electrodos de celdas
de combustible de óxido sólido de temperatura
intermedia (IT-SOFC)**

Tribunal:

Dr. Alvaro Mombrú, Presidente del tribunal

Dr. Leonardo Errico, Integrante del tribunal

Dr. Alberto Macias, Integrante del tribunal

Dr. Leopoldo Suescun, Director

Dr. Ricardo Faccio, Director

**Preparación, simulación y caracterización de materiales
nanoestructurados para electrodos de celdas de combustible de óxido sólido
de temperatura intermedia (IT-SOFC)**

Ing. Quím. Santiago Vázquez

Programa de Posgrado en Química de la Facultad de Química
Universidad de la República
2023

Dr. Leopoldo Suescun

Facultad de Química, Universidad de la República, Uruguay

Dr. Ricardo Faccio

Facultad de Química, Universidad de la República, Uruguay

Resumen:

Esta tesis se enfocó en la preparación, simulación y caracterización de cátodos libres de cobalto, conductores mixtos de iones y electrones, para su aplicación en celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFCs). Se utilizó la estrategia de emplear cátodos basados en perovskitas de composición $A_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$, donde A representa Ba, La, Nd o Pr.

Se desarrolló una técnica llamada "combustión de gel asistida" para sintetizar tanto los cátodos como los electrolitos. Los materiales obtenidos fueron caracterizados exhaustivamente y comparados con los mejores materiales desarrollados hasta la fecha. La incorporación de cobre en la estructura de la perovskita basada en hierro demostró mejorar tanto el rendimiento electroquímico como eléctrico de los cátodos.

Los estudios teóricos utilizando DFT revelaron que los entornos con cobre proporcionan resultados superiores. Esta tesis busca establecer una correlación entre los resultados experimentales y los métodos teóricos, sentando las bases para la predicción del comportamiento de los materiales y el diseño de nuevos cátodos basados en la simulación por DFT.

En resumen, este trabajo representa un avance significativo en la búsqueda de cátodos libres de cobalto con propiedades mejoradas para IT-SOFCs. Mediante la implementación de una técnica de síntesis innovadora y la combinación de enfoques experimentales y teóricos, se obtiene una comprensión más profunda de los mecanismos de mejora y se sientan las bases para el diseño racional de materiales en el futuro.

Preparation, simulation, and characterization of nanostructured materials for intermediate temperature solid oxide fuel cell (IT-SOFC) electrodes

Ing. Quím. Santiago Vázquez

Graduate Program in Chemistry, Facultad de Química
Universidad de la República
2023

Dr. Leopoldo Suescun
Facultad de Química, Universidad de la República, Uruguay

Dr. Ricardo Faccio
Facultad de Química, Universidad de la República, Uruguay

Abstract:

The aim of this thesis was to prepare, simulate, and characterize cobalt-free cathodes that exhibit mixed ionic and electronic conductivity for use in IT-SOFCs (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells). As a strategy, cathodes based on perovskites with the composition $A_{1-x}Sr_xFe_{1-y}Cu_yO_{3-\delta}$, where A represents Ba, La, Nd, or Pr, were employed. A novel technique called "assisted gel combustion" was developed to synthesize both the cathodes and the electrolytes. The materials were characterized using various techniques to compare their performance with the best cathode materials reported to date.

The results of this work indicate that incorporating copper into the iron-based perovskite structure is an effective way to enhance electrochemical and electrical performance. Theoretical methods using DFT (Density Functional Theory) were employed to demonstrate that copper environments yield better results compared to iron. In addition to experimental characterization, this thesis aims to correlate the results with theoretical methods, enabling future predictions of material behavior when designing new cathodes based on DFT simulations.

In summary, this work represents a significant advancement in the quest for cobalt-free cathodes with improved properties for IT-SOFCs. By implementing an innovative synthesis technique and combining experimental and theoretical approaches, a deeper understanding of enhancement mechanisms is achieved, laying the groundwork for rational material design in the future.

Índice

1.	Introducción.....	13
1.1.	Celdas de combustible.....	14
1.2.	SOFCs	16
1.2.1.	Principio de funcionamiento	16
1.2.2.	Ineficiencias de una celda	18
1.2.3.	Materiales para SOFCs convencionales.....	22
1.2.4.	Comparación con otras tecnologías	23
1.3.	IT-SOFCs	24
1.3.1.	Electrolitos	24
1.3.2.	Cátodo	25
1.4.	Resumen.....	27
2.	Cátodos: óxidos con estructura perovskita	30
2.1.	Antecedentes	30
2.2.	Diseño de cátodos	32
2.3.	Estructura perovskita.....	33
2.4.	Defectos en perovskitas.....	34
2.5.	Reacción de reducción de oxígeno.....	40
2.6.	Mecanismo de conducción eléctrica	42
2.7.	Mecanismo de conducción iónica	44
2.8.	Resumen.....	46
3.	Métodos experimentales.....	51
3.1.	Síntesis de los materiales por combustión de gel.....	51
3.2.	Síntesis de cátodos	52
3.3.	Síntesis de electrolitos.....	53
3.4.	Caracterización por difracción de rayos X.....	53
3.4.1.	Difracción de rayos X	53
3.4.2.	Método de Rietveld.....	55
3.4.3.	FullProf Suite	56
3.4.4.	Difracción de rayos X: Rigaku Ultima IV	57
3.4.5.	Difracción de rayos X: Sincrotrón LNLS	58
3.5.	Espectroscopia de impedancia electroquímica.....	59
3.5.1.	Principio.....	60
3.5.2.	Elementos del circuito equivalente	61
3.5.3.	Resistencia específica del área (ASR).....	65
3.6.	Resumen.....	65
4.	Métodos teóricos	68
4.1.	Teoría del Funcional Densidad	68
4.1.1.	El problema de muchas partículas.....	69
4.1.2.	Teorema de Hohenber-Kohn.....	71
4.1.3.	El método de Kohn-Sham	72
4.1.4.	Funcionales de correlación-intercambio	75
4.2.	Teoría del Funcional Densidad Perturbada	77
4.2.1.	Fonones.....	79
4.3.	Cálculos de estados de transición.....	82
4.3.1.	El método NEB	82
4.3.2.	El método CI-NEB	85
4.4.	Resumen.....	85
5.	Resultados y discusión	88

5.1	Síntesis y caracterización del $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$	88
5.1.1.	Introducción	88
5.1.2.	Síntesis del $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ por combustión de gel asistida	88
5.1.3.	Microscopía de transmisión de electrones	89
5.1.4.	Caracterización estructural.....	90
5.1.5.	Preparación de celdas simétricas.....	93
5.1.6.	Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).....	94
5.1.7.	Conclusiones parciales	99
5.2.	Estudio teórico del efecto de la incorporación de Cu en la serie $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$	101
5.2.1.	Introducción	101
5.2.2.	Métodos teóricos	101
5.2.3.	Modelos estructurales y cargas efectivas	102
5.2.4.	Influencia de la temperatura en la estabilidad del cátodo.	105
5.2.5.	Formación de vacancias de oxígeno.	107
5.2.6.	Difusión de oxígeno a través del bulk.....	110
5.2.7.	Estructura electrónica.....	113
5.2.8.	Conclusiones parciales	115
5.3.	Síntesis y caracterización de la serie $\text{A}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (con A=Ba, La, Pr y Nd)	117
5.3.1.	Introducción	117
5.3.2.	Síntesis de la serie $\text{A}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ por combustión de gel asistida.....	117
5.3.3.	Caracterización estructural.....	118
5.3.4.	Evolución de fases con la temperatura y coeficiente de expansión térmica	122
5.3.5.	Conductividad eléctrica.....	123
5.3.6.	Caracterización electroquímica.....	126
5.3.7.	Conclusiones parciales	129
6.	Conclusiones	138
7.	Anexos.....	141

Lista de tablas

Tabla 5-1. Información estructural obtenida por el método de Rietveld para la perovskita $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

Tabla 5-2. ASR determinado para las celdas simétricas $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}/\text{CGO}/\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ calcinadas a 900°C, 950°C y 1000°C.

Tabla 5-3. Comparación de los ASR medidos con la bibliografía

Tabla 5-4. Resultados estructurales luego de la optimización geométrica del $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$

Tabla 5-5. Resultados del análisis de carga de Bader para el $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ y la magnetización de los metales del sitio B.

Tabla 5-6. Energía libre de Gibbs para la descomposición de la perovskitas en sus óxidos

Tabla 5-7. Energías de formación de vacantes de oxígeno y diferencia de carga en los cationes B más cercanos.

Tabla 5-8. Barreras de migración de oxígeno con estados inicial, final y de transición para $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$.

Tabla 5-9. Centro de banda p del oxígeno con relación al nivel de Fermi (ϵ_F).

Tabla 5-10. Comparación de los resultados del refinamiento de Rietveld para el BSFCu6482, LSFCu6482, PSFCu6482 y NSFCu6482.

Tabla 5-11. TEC calculado a partir de las curvas de la Figura 5.19

Tabla 5-12. Conductividades resumidas de las perovskitas $\text{A}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ con A: Ba, La, Pr and Nd

Tabla 5-13. Valores ASR resumidos medidos a partir de las curvas de Nyquist.

Lista de figuras

Figura 1.1. Diferentes tipos de celdas de combustible (adaptado de Steele B.C.H. & Heinzl A. 2001)

Figura 1.2. Tratamiento del combustible e impacto en la eficiencia (adaptado de Steele B.C.H, et al. 2001)

Figura 1.3. Esquema general del funcionamiento de una SOFC.

Figura 1.4. Curvas de operación V vs densidad de corriente, donde se muestran las diferentes contribuciones a las pérdidas de potencial.

Figura 1.5. Eficiencia para la generación de energía con varias tecnologías (adaptado de Hassmann K. 2001).

Figura 1.6. Conductividad en función de la temperatura para varios electrolitos: $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ (YSZ), $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ (LSGM), $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO), $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ (BVC). También se muestran los materiales para interconectores de acuerdo con el rango de temperatura (extraído de Steele B.C.H. & Heinzl A. 2001)

Figura 2.1. Línea de tiempo y algunos hitos en el desarrollo de cátodos para SOFCs.

Figura 2.2. Estructura perovskita ideal ABO_3 , mostrando que el catión B está coordinado por 6 oxígenos formando un octaedro y el catión A está coordinado por 12 oxígenos. Cation A: verde, Cation B: gris, Oxígeno:rojo.

Figura 2.3. Contenido de Sr versus el contenido de oxígeno para la perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$. Adaptado de [Tilley R.J.D. 2008].

Figura 2.4. Conductividad mixta de la perovskita $\text{SrTi}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$: (a) Variación esquemática de la conductividad y (b) valores experimentales para la composición $\text{SrTi}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$.

Figura 2.5. Esquema de dos posibles caminos para la incorporación de O_2 en los cátodos de SOFCs: a) Camino por la superficie; b) Camino por el bulk. Adaptado de [Wang L. 2009].

Figura 2.6. Estructura cristalina de la perovskita ABO_3 . Tomado de Adler S.B. 2004. a) Posiciones de los iones en la estructura cúbica. b) Camino de migración para las vacancias de oxígeno a los largo de los octaedros BO_6 .

Figura 3.1. Síntesis por combustión de gel asistida.

Figura 3.2. Imágenes del proceso de síntesis de materiales por combustión de gel asistida para cátodos.

Figura 3.3. Imágenes del proceso de síntesis de materiales por combustión de gel asistida para electrolitos.

Figura 3.4. Esquema línea XRD1 (extraído de A.M.G. Carvalho, et al. 2016)

Figura 3.5. Circuito R-C. (a) Esquema eléctrico. (b) Gráfico de Nyquist. (tomado de Klotz D. 2012)

Figura 3.6. Circuito R-CPE. (a) Esquema eléctrico. (b) Gráfico de Nyquist. (adaptado de Klotz D. 2012)

Figura 4.1. Gráfico de K_i vs ξ_i para varios funcionales GGA (Tsuneda T., 2014).

Figura 5.1. Imagen de TEM de: (a) campo oscuro y (b) campo claro.

Figura 5.2. Histograma de tamaño de partícula para la síntesis del $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$.

Figura 5.3. Se muestra la obtención del BSFCu calcinando las fases por 3 horas a 800°C , 850°C y 900°C .

Figura 5.4. Evolución del pico de difracción (110) con la temperatura.

Figura 5.5. Óxido con estructura perovskita ABO_3 . En verde se muestran los átomos de Ba y Sr con relación 1:1. En azul y marrón se muestran los átomos de Cu y Fe con relación 1:5.

Figura 5.6. Diagrama de rayos X de sincrotrón ajustado por el método de Rietveld. Puntos rojos: datos experimentales, negro: modelo de ajuste, tickmarks rosados: posición de las reflexiones del $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, tickmarks rojos: posición de las reflexiones del CuO y azul: curva de diferencia

Figura 5.7. Armado de la celda simétrica: (1) preparación de pintura, (2) colocar pastilla en porta muestras de “spin coating”, (3) colocar en “spin coating”, (4) horno y (5) aspecto final de la pastilla.

Figura 5.8. Espectros de impedancia en el plano de Nyquist para las celdas $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ /CGO/ $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ calcinadas a: a) 900°C , b) 950°C y c) 1000°C .

Figura 5.9. Modelo de circuito equivalente. L inductancia, R_{ohm} resistencia, R_{BF} resistencia a baja frecuencia, CPE_{BF} elemento de fase constante a baja frecuencia, R_{AF} resistencia a alta frecuencia y CPE_{AF} elemento de fase constante a alta frecuencia.

Figura 5.10. Posibles subredes de cationes en el sitio B para la composición $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_3$ (a-c) y $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ (d-i).

Figura 5.11. Diferencia de densidad de carga de las perovskitas dopadas con Cu y $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ que muestra dónde se encuentra el exceso de densidad de electrones de Cu. Las isosuperficies se representan para $x=0.25$ en (a) -0.006 y (b) -0.002 , y para $x=0.50$ en (c) -0.006 y (d) -0.002 $\text{e}/\text{\AA}^3$ con VESTA [Momma K. & Izumi F. 2011].

Figura 5.12. Energía libre de Gibbs para la descomposición de las perovskitas en sus óxidos más estables calculados a $P = 0$ atm. Las reacciones correspondientes se enumeran en la Tabla 5-6.

Figura 5.13. Energía de formación de vacancias de oxígeno (E_{vac}) para el $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$.

Figura 5.14 (a) Mecanismo de migración de oxígeno/vacante y (b) barrera de migración de energía $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ con $\delta=0.125$ y $\delta=0.250$.

Figura 5.15. Barrera de activación para la difusión (E_{act}) para la serie $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$.

Figura 5.16. (a) Densidad de estados electrónicos (DOS, por sus siglas en inglés) y (b) densidad de estados de la banda p del oxígeno (O p-DOS) tomando como referencia el nivel de Fermi (ϵ_F).

Figura 5.17. Datos de difracción de rayos X de los compuestos BSFCu6482, LSFCu6482, PSFCu6482 y NSFCu6482. Los datos fueron recolectados en el LNLS con una $\lambda = 1.24058 \text{ \AA}$.

5.18. Resultados de refinamiento de Rietveld de (a) BSFCu6482, (b) LSFCu6482, (c) PSFCu6482 y (d) NSFCu6482. Las figuras muestran una buena concordancia entre los datos de difracción observados y los resultados del modelo.

Figura 5.19. Evolución de los parámetros de celda de perovskita calculados con la temperatura.

Figura 5.20. Curvas de conductividad en función de la temperatura para perovskitas $\text{A}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ con A: Ba, La, Pr y Nd.

Figura 5.21 Gráficos de Nyquist típicos con impedancia de área normalizada medida a 600°C , 650°C y 700°C para (a) BSFCu6482, (b) LSFCu6482, (c) PSFCu6482 y (d) NSFCu6482.

Figura 5.22. Los valores de ASR en escala logarítmica versus el inverso de la temperatura.

Lista de abreviaturas

AFCs: Alkaline Fuel Cells

ASR: Area specific resistance

BSCF: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-x}\text{Fe}_x\text{O}_{3-\delta}$

BSFCu: $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

BSFCu6482: $\text{Ba}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

CGO: Cerium gadolinium oxide

CHP: Combined Heat & Power

CI-NEB: Climbing image nudge elastic band

CPE: Constant Phase Element

CSO: Cerium samarium oxide

EDTA: Ácido etilendiaminotetraacético

EIS: Electrochemical impedance spectroscopy

GGA: Generalized Gradient Approximation

GN: Gas Natural

GLP: Gas licuado de petróleo

HT-SOFCs: High temperature solid oxide fuel cells

IT-SOFCs: Intermediate temperature solid oxide fuel cells

LT-SOFCs: Low temperature solid oxide fuel cells

LNLS: Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón

LSGM: $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ (LSGM)

LSC: $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$

LSFCu6482: $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

NEB: Nudge elastic band

NSFCu6482: $\text{Nd}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

MCFCs: molten carbonate fuel cells

MEP: Minimum energy path

MIECs: Mixed ionic and electronic conductors

PAFCs: phosphoric-acid fuel cells

PAW: Projected-Augmented Wave

PEMFCs: polymer-electrolyte-membrane fuel cells

PBE: Perdew-Burke-Ernzerhof

PSFCu6482: $\text{Pr}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

SOFCs: Solid Oxide Fuel Cells

TEC: Thermal expansion coefficient

TPB: Triple phase boundary

YSZ: Yttria stabilized zirconia $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$

1. Introducción

En la actualidad, la dependencia de los combustibles fósiles es una de las principales causas de la emisión de gases de efecto invernadero y la degradación ambiental. Por ello, se hace cada vez más urgente la necesidad de desarrollar fuentes de energía alternativas que sean sostenibles y respetuosas con el medio ambiente. En este sentido, las celdas de combustible se perfilan como una tecnología alternativa prometedora que puede ofrecer una solución a estos desafíos ya que pueden funcionar con combustibles actuales a más del doble de rendimiento y serán los dispositivos que mejor se adaptarán al hidrógeno.

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que transforman la energía química de un combustible en electricidad, con alta eficiencia y sin emisiones de gases contaminantes si se usa hidrógeno. Una de las principales ventajas de las celdas de combustible es su alta eficiencia, ya que pueden alcanzar un rendimiento cercano al 60% en la conversión de la energía del combustible en electricidad, en comparación con el 30% de los motores de combustión interna convencionales. Además, las celdas de combustible tienen la capacidad de utilizar varios tipos de combustibles, como hidrógeno, gas natural, metano y etanol, lo que las hace altamente versátiles y adaptables a diferentes necesidades energéticas.

Las celdas de combustible también son elementos clave en un sistema de energía basado en hidrógeno, una alternativa prometedora a los combustibles fósiles que puede ofrecer una energía limpia y renovable. En un sistema de este tipo, el hidrógeno se produce mediante electrólisis del agua, utilizando energía renovable como la solar o la eólica, y se almacena en tanques o baterías para su posterior uso en las celdas de combustible. De esta manera, se puede generar electricidad y calor de manera eficiente y sostenible.

En este contexto, las Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFCs: Solid Oxide Fuel Cells) son una tecnología prometedora que se ha venido desarrollando desde hace décadas. Estas celdas de combustible funcionan mediante la combinación de un electrolito y dos electrodos sólidos.

En esta tesis nos centramos en la investigación de cátodos para SOFCs, con el objetivo de encontrar nuevos materiales que mejoren su eficiencia y reduzcan sus costos. Un estudio previo demostró que los costos de operación de una SOFC para la alimentación de la red eléctrica de una casa promedio en Uruguay, alimentándose con Gas Natural (GN) o Gas Licuado de Petróleo (GLP), son muy por debajo de las tarifas de energía eléctrica de nuestro país [Vázquez S., et al. 2014]. Sin

embargo, la popularización de estos dispositivos todavía se ve limitada por sus altas inversiones iniciales.

1.1. Celdas de combustible

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química del combustible en energía eléctrica de manera directa, sin necesidad de pasar por etapas que involucren energía térmica o mecánica [Shao Z. & Haile S.M. 2004; Steele B.C.H. & Heinzel A. 2001; Stambouli A.B., et al. 2002]. El principio de funcionamiento de las celdas de combustible se conoce desde 1838, gracias a los trabajos paralelos de los científicos Sir William Grove y Christian Friedrich Schönbein [Grove W.R. 1838; Schönbein C.F. 1839]. Las celdas de combustible se pueden conectar en combinaciones serie o paralelo, dando como resultado lo que se conoce como pilas de combustible. Estas pilas pueden generar potencias que van desde unos pocos watts hasta varios mega watts, pero a medida que se aumenta la potencia, los sistemas se vuelven mucho más complejos. A pesar de que se conocen los fundamentos de las celdas de combustible desde hace mucho tiempo, todavía no han logrado popularizarse en el mercado [Hassmann K. 2001; Golkhatmi S.Z., et al. 2022]. Esto se debe comúnmente a la degradación de sus componentes cuando operan y al alto costo de la inversión inicial [Steele B.C.H. & Heinzel A. 2001]. Sin embargo, ha habido programas de cooperación internacional para potenciar el desarrollo de esta tecnología [Williams M.C., et al, 2006] y se han ido incorporando al mercado varios prototipos para diversas aplicaciones [Hassmann K. 2001].

Una celda de combustible consta de tres componentes principales: un cátodo, un ánodo (electrodos) y un electrolito. A menudo se agrega un interconector y los sellos de gases como componentes auxiliares. Cada uno de los tres componentes tiene una función específica: el cátodo es el electrodo con carga positiva donde se reduce el oxidante (O_2) al recibir electrones para disminuir su estado de oxidación; el ánodo es el electrodo con carga negativa donde se oxida el reductor o combustible al perder electrones y aumentar su estado de oxidación; el electrolito es un material que contiene iones móviles que migran bajo la influencia de un campo eléctrico, pero que actúa como aislante de electrones. Los iones migran del cátodo al ánodo o viceversa según su carga. La combinación específica de materiales para el cátodo, electrolito y ánodo determina las limitaciones, precauciones, combustibles que pueden ser oxidados, la temperatura de trabajo y los iones móviles de cada tipo de celda de combustible.

Los cinco tipos más desarrollados son las celdas de combustible alcalinas (AFCs: Alkaline Fuel Cells), de electrolito de membrana polimérica (PEMFCs: Polymer-Electrolyte-Membrane Fuel Cells), de ácido fosfórico (PAFCs: Phosphoric-Acid Fuel Cells), de óxido sólido (SOFCs) y de carbonato fundido (MCFCs: Molten Carbonate Fuel Cells).

Las AFCs, PEMFCs y PAFCs son celdas de baja temperatura (70-200°C) que tienen catalizadores basados en platino en el ánodo. Sin embargo, estos catalizadores se envenenan rápidamente en presencia de monóxido de carbono, lo que disminuye su actividad. Además, estas celdas necesitan hidrógeno con muy alta pureza ($\text{CO} < 5 \text{ ppm}$), lo que es una desventaja. Aunque pueden ser alimentadas con alcoholes o hidrocarburos, es necesario agregar un convertidor externo de alta eficiencia para reformar los combustibles en H_2 y CO_2 con alto rendimiento (disminuyendo la generación de CO). Este reformado externo aumenta la complejidad del dispositivo y disminuye la eficiencia global de la celda, como se puede ver en la Figura 1.2.

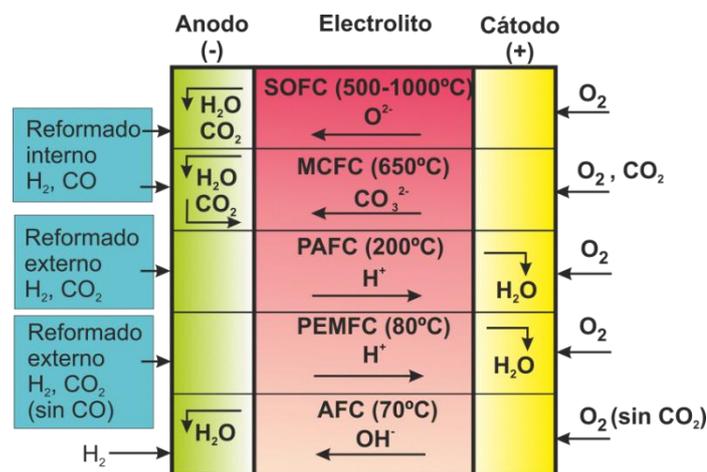


Figura 1.1. Diferentes tipos de celdas de combustible (adaptado de Steele B.C.H. & Heinzl A. 2001).

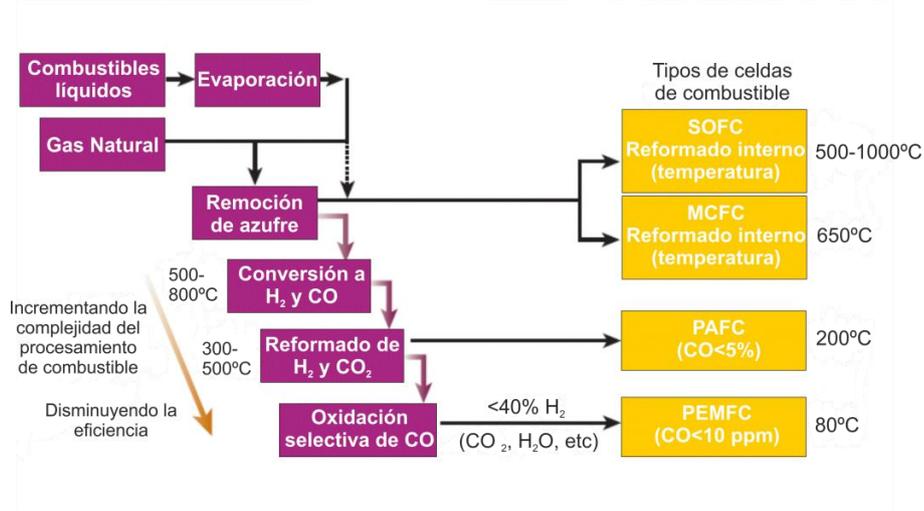


Figura 1.2. Tratamiento del combustible e impacto en la eficiencia (adaptado de Steele B.C.H, et al. 2001)

Las SOFCs y MCFCs son tecnologías de alta temperatura que operan entre 500-1000°C. Una de las ventajas de estas tecnologías es que no es necesario utilizar catalizadores basados en platino, ya que a estas temperaturas existen materiales alternativos para la construcción de los electrodos con una buena actividad electroquímica [Steele B.C.H. & Heinzl A. 2001]. Además, el uso de estos materiales alternativos al platino hace que estas celdas no necesiten hidrógeno de alta pureza, y si hay presencia de monóxido de carbono, puede ser oxidado a dióxido de carbono [Rostrup-Nielsen J.R. 2002]. Además, debido a las altas temperaturas de operación, estas celdas pueden ser alimentadas directamente con alcoholes e hidrocarburos, que son reformados internamente o a partir de gas de síntesis producido por varias fuentes [Steele B.C.H. & Heinzl A. 2001]. Las SOFCs y las MCFCs tienen eficiencias por encima del 50% en la transformación de la energía química del combustible a energía eléctrica [Hassmann K. 2001]. Las SOFCs, en particular, pueden alcanzar eficiencias del 70%, lo que las convierte en los sistemas de generación de energía a partir de combustibles carbonosos con menores emisiones de CO₂/kWh, y sin emisiones de NO_x o SO_x [Stambouli A.B., et al. 2002; Steele B.C.H. & Heinzl A. 2001].

Sin embargo, ambas tecnologías de celdas de combustible tienen desventajas. Las MCFCs emplean una mezcla de sales de carbonato fundidas (62% Li₂CO₃ y 38% K₂CO₃) a 650°C embebidas en una matriz cerámica de alúmina (β -Al₂O₃), lo que dificulta encontrar aleaciones metálicas que resistan la corrosividad del electrolito. En caso de derrames, esto puede resultar muy peligroso [Stambouli A.B., et al. 2001]. Por otro lado, todas las partes de las SOFCs se componen de materiales cerámicos, lo que elimina el riesgo de derrames. Sin embargo, su temperatura de operación es más alta que las MCFCs, llegando en el caso de las SOFCs convencionales a 1000°C, lo que aumenta los costos de fabricación debido a la necesidad de utilizar materiales cerámicos para la estructura de soporte de las celdas [Hassmann K. 2001].

1.2. SOFCs

1.2.1. Principio de funcionamiento

El principio de funcionamiento de una SOFC alimentada con H₂ se muestra en la Figura 1.3. Los materiales que componen la SOFC deben tener ciertas particularidades en su morfología. En el caso de los electrodos, ambos deben ser porosos para facilitar la difusión de los reactivos y productos gaseosos. El electrolito en cambio debe estar libre de poros o sea ser un material completamente sinterizado de forma de sellar el pasaje de gases entre el cátodo y el ánodo.

Podemos describir el proceso comenzando en el ánodo donde el hidrógeno gaseoso difunde hasta el sitio de reacción sobre la superficie del electrodo. En este punto se encuentra con iones oxo (O^{2-}) donde el H_2 es oxidado a H_2O y dos electrones son liberados de acuerdo a la semirreacción:



Los electrones generados en el ánodo pasan a través del circuito externo y llegan al cátodo donde se encuentran con moléculas de O_2 que ya difundieron de la fase gaseosa a la superficie. La reducción del O_2 hace que se formen iones O^{2-} según la semirreacción:

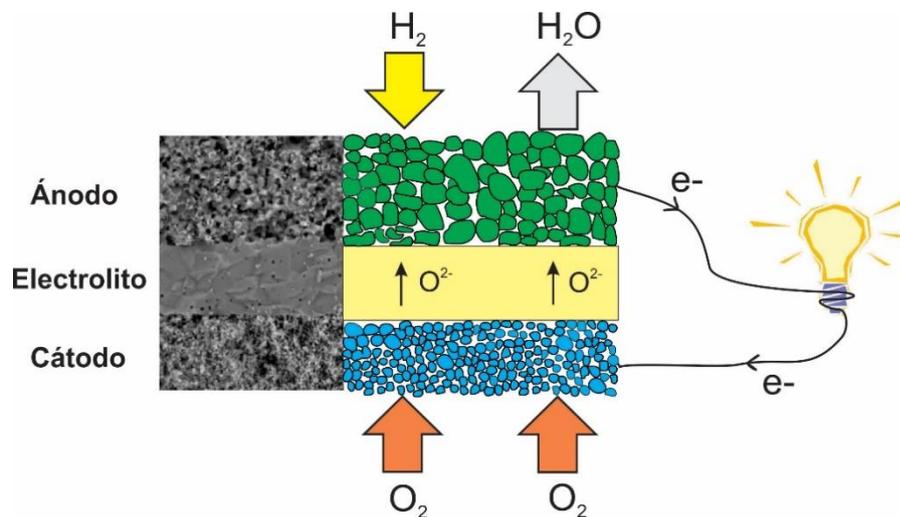
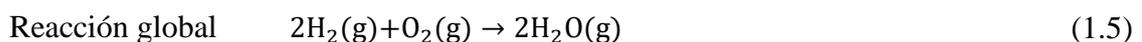
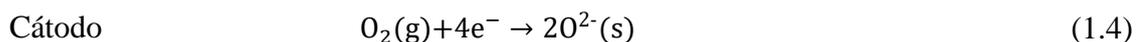
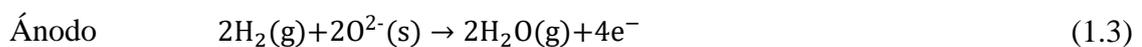


Figura 1.3. Esquema general del funcionamiento de una SOFC.

Si balanceamos las dos semirreacciones obtenemos:



Donde dos moléculas de H_2 y una molécula de O_2 dan como resultado $2H_2O$ o lo que es lo mismo la combustión del H_2 para dar H_2O . La diferencia en este proceso es que el electrolito es un aislante electrónico y por tanto los electrones son forzados a ir por el circuito externo que es el camino

de menor resistencia. Esto produce un trabajo eléctrico útil que puede ser aprovechado y sin la necesidad de partes móviles mecánicas lo que lo vuelve un proceso eficiente comparado a las tecnologías convencionales.

1.2.2. Ineficiencias de una celda

Cuando la celda se encuentra en condiciones de circuito abierto y el hidrógeno, el oxígeno y los iones oxo a través del electrolito se hallan en condiciones de equilibrio aparece una diferencia de voltaje entre el cátodo y el ánodo, E_N , que es el potencial de Nernst. Este potencial está relacionado con el cambio neto de energía libre de Gibbs, ΔG , de la siguiente forma:

$$\Delta G = -n_e F E_N = -2 F E_N \quad (1.6)$$

donde n_e es el número de electrones intercambiados por mol de combustible y F es la constante de Faraday (96485 C/mol).

El potencial de Nernst (E_N), es idealmente el voltaje de circuito abierto V_{OC} (aunque existen diferencias como verá se más adelante). E_N es función de la temperatura y de las presiones parciales de los diferentes reactivos/productos en los electrodos de acuerdo con:

$$V_{OC} \approx E_N = -\frac{\Delta G(T)}{2F} = -\frac{\Delta G^0}{2F} - \frac{RT}{2F} \ln \left(\frac{p_{H_2O^a}}{(p_{H_2}^a)(p_{O_2}^c)^{\frac{1}{2}}} \right) \quad (1.7)$$

donde $p_{O_2}^c$ es la presión parcial de oxígeno en el cátodo, $p_{H_2}^a$ es la presión parcial de hidrógeno en el ánodo, $p_{H_2O^a}$ es la presión parcial de agua en el ánodo, R es la constante de los gases y T la temperatura absoluta.

En esta relación se asume que no existen procesos irreversibles que se estén dando en la condición de circuito abierto, tales como pasaje de reactivos o electrones en el electrolito (“crossover”) y reacciones parásitas en el electrodo/electrolito (como reacciones de corrosión que pueden reducir el voltaje de circuito abierto).

Si bien se ha descrito lo que sucede cuando el circuito está abierto, esta configuración no nos brinda trabajo eléctrico que podamos utilizar. Cuando se conecta una carga externa a la celda, una densidad de corriente comienza a circular, que denotaremos como j , y los procesos serán

irreversibles. Por lo tanto, el voltaje producido por la celda puede representarse como el V_{OC} (que se estimará como E_N) y una caída de potencial producido por la irreversibilidad de los procesos:

$$V_{\text{celda}}(j) = V_{OC} - \eta(j) \simeq E_N - \eta(j) \quad (1.8)$$

El término $\eta(j)$ es conocido como el sobrepotencial y su origen se debe a diversos fenómenos que ocurren en la celda cuando circula corriente. Existen tres pérdidas de voltaje en la celda que son las más importantes y se verán a continuación:

- Caída óhmica
- Sobrepotencial activación
- Sobrepotencial de concentración

A continuación, en la Figura 1.4, se representa gráficamente la forma de la curva de operación de una celda y como los diferentes fenómenos afectan el voltaje de salida de la celda.

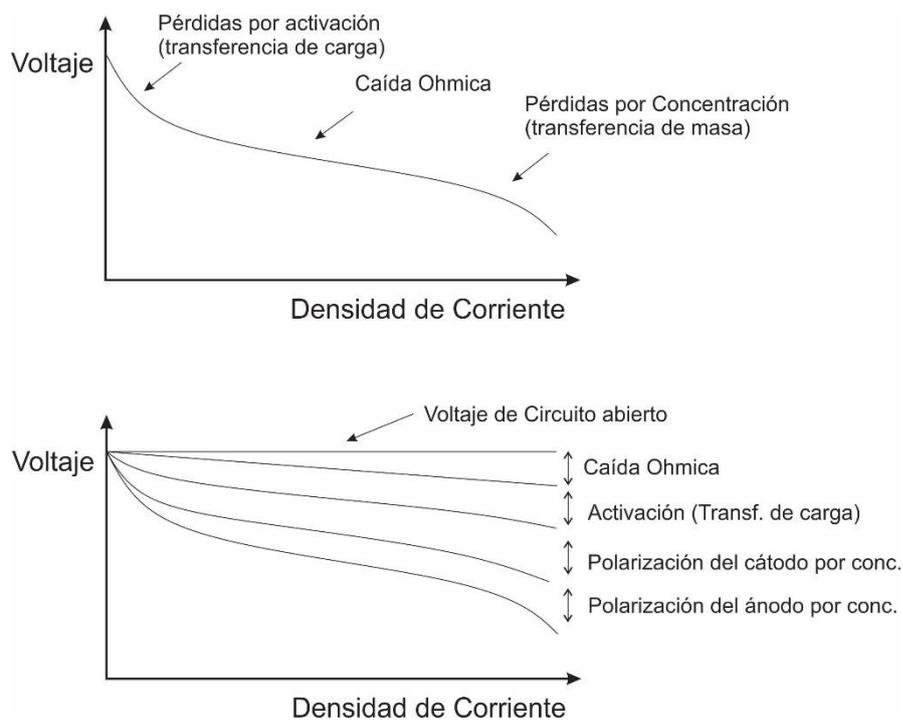


Figura 1.4. Curvas de operación V vs densidad de corriente, donde se muestran las diferentes contribuciones a las pérdidas de potencial.

1.2.2.1. Sobrepotencial Óhmico

El sobrepotencial o caída óhmica ocurre durante el transporte de iones o electrones a través del electrolito y los electrodos, respectivamente. La resistencia global del sistema es la suma de las cada

una de las resistencias de las componentes del sistema R_k . De acuerdo con la ley de Ohm, el sobrepotencial óhmico aumenta linealmente con la densidad de corriente según:

$$\eta_{ohm} = j \cdot \sum_k R_k = j \cdot R_{ohm} \quad (1.9)$$

Generalmente la mayor contribución a la caída óhmica es debido al electrolito, por lo cual se trata de que el espesor de este sea lo menor posible.

1.2.2.2. Sobrepotencial de activación

El sobrepotencial de activación describe las pérdidas debido a los mecanismos electroquímicos que se llevan en la superficie activa de los electrodos. Es necesario superar una barrera de energía que evita que se dé la reacción espontánea. Cuanto más alta es la temperatura, mayor es la probabilidad de que los reactivo tengan suficiente energía para superar la barrera de activación, y consecuentemente los sobrepotenciales disminuyen. Una ecuación usada frecuentemente para describir la influencia de los sobrepotenciales de activación es la ecuación de Butler-Volmer:

$$j = j_{0,el} \left[\exp\left(\alpha_{el} \frac{n_e F \eta_{act,el}}{RT}\right) - \exp\left(- (1 - \alpha_{el}) \frac{n_e F \eta_{act,el}}{RT}\right) \right] \quad (1.10)$$

donde $j_{0,el}$ es la densidad de corriente de intercambio del cátodo/ánodo (dependiente de la temperatura y la presión parcial), n_e el número de electrones intercambiados por molécula de combustible (en nuestro caso $n_e = 2$), α_{el} es el coeficiente aparente de transferencia de carga y $\eta_{act,el}$ es el sobrepotencial de activación del cátodo/ánodo. El coeficiente de transferencia de carga es un indicador de la simetría de la barrera de activación cuando un sobrepotencial positivo o negativo es aplicado.

1.2.2.3. Sobrepotencial de concentración

Cuando se trabaja a altas densidades de corriente puede suceder que el oxígeno o el combustible que reaccionan en el cátodo y el ánodo, respectivamente, se consuman más rápido de lo que difunden hasta la superficie o incluso que la difusión lenta hacia afuera del ánodo del H_2O producida dificulte la reacción. En esta situación aparece un sobrepotencial por concentración o difusión que puede ser calculado analíticamente. El transporte gaseoso depende de numerosos factores como son la difusividad, los parámetros microestructurales (porosidad y tortuosidad) y las

presiones parciales. En electrodos con microestructuras que tienen tamaños de poros muy pequeños existen además efectos de difusión de Knudsen, difusión superficial y adsorción/desorción.

El sobrepotencial de concentración anódico, $\eta_{\text{conc}}^{\text{a}}$ es función de varios parámetros:

$$\eta_{\text{conc}}^{\text{a}} = f(\text{difusividad, microestructura, presión parcial, dens. de corriente}) \quad (1.11)$$

Existen expresiones analíticas para el sobrepotencial de concentración. Uno de los parámetros más importantes es la densidad de corriente anódica limitante, la cual es la densidad de corriente a la cual la presión parcial de H_2 es cero en la interfase ánodo/electrolito, o sea que la velocidad con que se consume el combustible es más rápida que la velocidad con que se transporta hasta la superficie de reacción. Si esta condición se alcanza durante la operación, el voltaje de la celda cae drásticamente hacia cero. La densidad de corriente limitante (j_{as}) sigue la siguiente ecuación:

$$j_{\text{as}} = \frac{2F(\text{pH}_2)D_{\text{a}}^{\text{ef}}}{RTL_{\text{a}}} \quad (1.12)$$

donde D_{a}^{ef} es la difusividad gaseosa efectiva en el ánodo y L_{a} es el espesor del ánodo.

El sobrepotencial de concentración anódico tiene la siguiente forma:

$$\eta_{\text{conc}}^{\text{a}} = -\frac{RT}{2F} \ln\left(1 - \frac{j}{j_{\text{as}}}\right) + \frac{RT}{2F} \ln\left(1 + \frac{j \cdot \text{pH}_2}{j_{\text{as}} \cdot \text{pH}_2\text{O}}\right) \quad (1.13)$$

El sobrepotencial de concentración en el cátodo está relacionado al transporte de O_2 en el cátodo poroso. El flujo neto de O_2 a través del cátodo poroso para reaccionar, ya sea en el cátodo poroso o en la interfase cátodo/electrolito, es proporcional a la densidad de corriente. El transporte del O_2 está muy influenciado por la difusividad y la microestructura del cátodo. Al igual que en el ánodo surge en el cátodo un sobrepotencial de concentración catódico dependiente de:

$$\eta_{\text{conc}}^{\text{c}} = f(\text{difusividad, microestructura, presión parcial, dens. de corriente}) \quad (1.14)$$

En este caso existe una densidad de corriente limitante que se origina cuando la presión de O_2 tiende a cero en la interfase cátodo/electrolito. En esta condición (al igual que en el ánodo) el voltaje cae precipitadamente. La densidad de corriente catódica es:

$$j_{cs} = \frac{4FpO_2 D_c^{ef}}{\left(\frac{P_C - pO_2}{P_C}\right) RT L_c} \quad (1.15)$$

con D_c^{ef} la difusividad gaseosa en el cátodo, P_C la presión total en el cátodo y L_c el espesor del cátodo.

El sobrepotencial de concentración catódico sigue la siguiente expresión:

$$\eta_{conc}^c = -\frac{RT}{4F} \ln\left(1 - \frac{j}{j_{cs}}\right) \quad (1.16)$$

1.2.3. Materiales para SOFCs convencionales

Originalmente, las ideas iniciales para el desarrollo de estas celdas fueron propuestas por Nernst y sus colaboradores a fines del siglo XIX, como resultado de que se descubriera que la zirconia dopada con yttrio podía utilizarse como conductor iónico a altas temperaturas [Nernst W. 1897, Nernst W. 1899]. La mezcla en masa de 85% de ZrO_2 y 15% de Y_2O_3 es conocida como la masa de Nernst [Baurand E., et al 1937; Möbius H.-H. 1896] y fue por muchos años el electrolito por excelencia de las SOFCs.

La empresa Westinghouse, que luego se convirtió en Siemens-Westinghouse, ha estado desarrollando prototipos de SOFCs desde la década de 1960. En la década de 1990, hicieron públicos varios de sus desarrollos en un programa para demostrar la operación de las SOFCs en pilas de 100 kW y 250 kW [Hassmann K. 2001; Singhal S.C. & Kendall K. 2003]. Estas pilas se basaban en los siguientes materiales:

Cátodo: un óxido complejo con estructura tipo perovskita y fórmula $La_{1-x}Sr_xMnO_{3-\delta}$ (LSM) con $x \sim 0.3$ que es un excelente conductor electrónico pero pobre conductor iónico.

Electrolito: un óxido complejo con estructura tipo fluorita y fórmula $(ZrO_2)_{1-x}(Y_2O_3)_x$ con $x=0.08$ (YSZ: Yttria stabilized zirconia) que es buen conductor de iones oxo (O^{2-}) entre 800-1000°C. Obviamente basándose en la masa de Nernst.

Ánodo: un cermet de YSZ con Ni, que aprovecha la alta conducción de oxígeno del YSZ y actividad catalítica y conductividad electrónica del Ni.

Las celdas en su diseño tubular estaban soportadas en el cátodo de LSM con un espesor de 2 mm, y la capa de electrolito de YSZ tenía un espesor de 40 μm y el ánodo de YSZ-Ni poseía un

espesor de 100 μm . Si bien estos diseños sirvieron para demostrar su operación, los costos de armado son muy elevados y los materiales que se utilizaron pueden mejorarse mucho más para aumentar la eficiencia del sistema [Baurand E., et al. 1937].

1.2.4. Comparación con otras tecnologías

El mercado de aplicaciones de potencia distribuida se caracteriza por la alta eficiencia de las SOFCs, como se puede observar en la Figura 1.5, lo que las convierte en sistemas excelentes en comparación con otras tecnologías de generación de energía disponibles en el mercado y futuras. Las emisiones de CO_2 de las plantas de potencia basadas en SOFCs son extremadamente bajas debido a la alta eficiencia del proceso, como se ha demostrado en comparación con otras tecnologías [Hassmann K. 2001]. Además, las SOFCs no emiten NO_x o SO_x . En la actualidad, las turbinas de ciclo combinado de gas y vapor alimentadas por combustión de gas natural son los sistemas más eficientes y económicos para la generación de energía [Gupta A. & Yadav R. 2015]. Estas plantas pueden alcanzar eficiencias del 60% cuando el tamaño de estas está cerca de los 100 mega watts. En comparación, las SOFCs pueden alcanzar eficiencias del 60% con capacidades de potencia de 1 mega watt [Hassmann K. 2001]. Para aplicaciones de potencia distribuida en el extremo superior, cerca de 20 mega watts, se pueden utilizar generadores combinados de SOFCs con una turbina de gas integrada, lo que permite alcanzar eficiencias de hasta el 70% [Hassmann K. 2001].

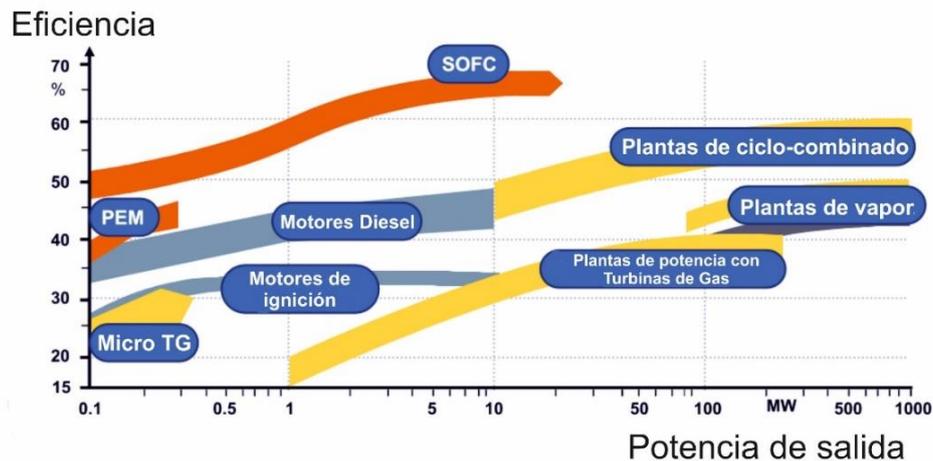


Figura 1.5. Eficiencia para la generación de energía con varias tecnologías (adaptado de Hassmann K. 2001).

1.3. IT-SOFCs

La tendencia actual en las investigaciones de SOFCs es disminuir la temperatura de operación al rango de temperaturas intermedias (IT-SOFCs: Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells) entre 500-700°C [Shao Z. & Haile S.M. 2004; Sun C., et al 2010], lo que permite el uso de materiales estructurales más económicos que los cerámicos empleados en las SOFCs desarrolladas por Siemens-Westinghouse. Esta tendencia por disminuir la temperatura de operación comenzó a fines de la década de 1990 [Behling N.H. 2013].

Las IT-SOFCs son especialmente desarrolladas para aplicaciones de pequeña escala como micro dispositivos combinados de calor y potencia (micro-CHP) en aplicaciones estacionarias y unidades de potencia auxiliar (APU) en aplicaciones móviles (autos, camiones, unidades de refrigeración). Una desventaja de disminuir la temperatura de operación es que muchos de los procesos que son térmicamente activados, como la conducción iónica, cinética de reacción, difusión de especies gaseosas, se ven afectados negativamente. En particular se ha visto que uno de los procesos más afectados en la cinética de la reacción de reducción de oxígeno en el cátodo. Por tanto, cambiar la temperatura de operación implica diseñar nuevos materiales que funcionen en este rango de temperatura [Shao Z. & Haile S.M. 2004].

1.3.1. Electrolitos

Afortunadamente parte de este rediseño de los materiales para trabajar en el rango de temperaturas intermedias ya se ha realizado. Por ejemplo, existen materiales de electrolito e interconectores con buenos rendimientos para trabajar entre 500-700°C que se muestran en la Figura 1.6. La muestra compara la conductividad iónica de los electrolitos a distintas temperaturas. Un valor aceptable de resistencia específica de área para un electrolito es $R_o = L / \sigma_e = 0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ y considerando un espesor de $L = 10 \mu\text{m}$ nos lleva a una conductividad iónica $\sigma_e = 0.0067 \text{ S/cm}$. El electrolito YSZ alcanza este valor cercano a 700°C, el $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ (LSGM) y el CGO cercanos a 500°C y el BVC a temperaturas por debajo de 400°C. Por tanto, los electrolitos más importantes para el rango intermedio son el CGO y el LSGM.

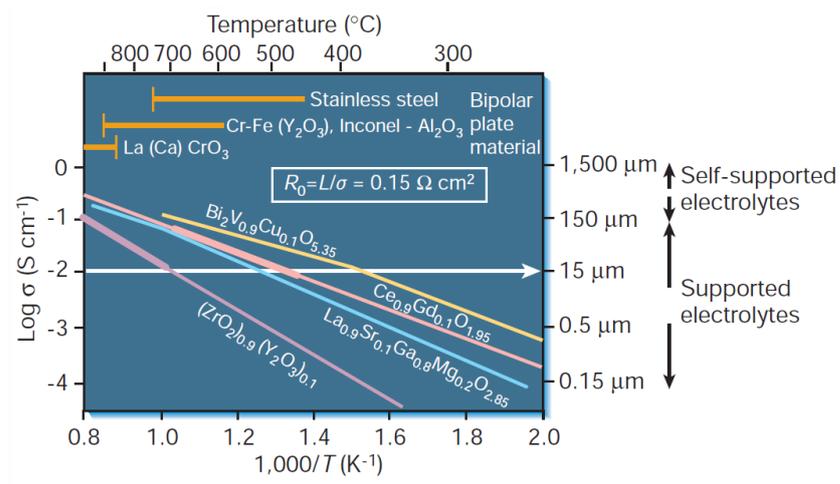


Figura 1.6. Conductividad en función de la temperatura para varios electrolitos: $(\text{ZrO}_2)_{0.9}(\text{Y}_2\text{O}_3)_{0.1}$ (YSZ), $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{2.85}$ (LSGM), $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{1.95}$ (CGO), $\text{Bi}_2\text{V}_{0.9}\text{Cu}_{0.1}\text{O}_{5.35}$ (BVC). También se muestran los materiales para interconectores de acuerdo al rango de temperatura (extraído de Steele B.C.H. & Heinzel A. 2001)

La Figura 1.6 muestra los interconectores que se utilizan para celdas de alta temperatura como el $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$. Sin embargo, al reducir la temperatura de operación al rango de las IT-SOFCs, es posible utilizar aleaciones ferríticas y disminuir los costos de construcción [Huang X., et al., 2015].

1.3.2. Cátodo

La disminución de la temperatura lleva a que el cátodo tenga un sobrepotencial muy alto y todavía no se ha logrado encontrar materiales para cátodo que cumplan todos los requisitos para trabajar en una SOFCs. En general, los requisitos para un cátodo son:

Actividad electroquímica: El cátodo debe catalizar la reducción del oxígeno.

Estabilidad: El compuesto que se utiliza como cátodo debe ser térmicamente estable (estructura cristalina y morfología) [Lu Y., et al. 2016].

Conductividad eléctrica: Deben tener una elevada conductividad eléctrica para conducir la corriente a los interconectores y disminuir el sobrepotencial óhmico. Esto a su vez favorece los procesos de transferencia de carga de la reacción de reducción [Lu Y., et al. 2016].

Conductividad iónica: Elevada conductividad iónica para transportar el O^{2-} hasta el electrolito [Lu Y., et al. 2016].

Estabilidad química de interfaces: La interface del cátodo/interconector y cátodo/electrolito debe ser estable químicamente [Lu Y., et al. 2016].

Alta área específica: Tener elevada superficie hace que aumenten los sitios de reacción para la reducción del oxígeno [Lu Y., et al. 2016].

Porosidad: Es importante para disminuir el sobrepotencial de transferencia de masa debido a la difusión del O_2 hasta el sitio de reacción [Lu Y., et al. 2016].

Un material que cumpla todos estos puntos no es sencillo de obtener. Por ello es fundamental diseñar nuevos materiales, métodos de síntesis reproducibles, optimizar la morfología y parámetros del armado de la celda (espesor de electrodos, temperatura de pegado, método de deposición, etc.) [Lu Y., et al. 2016]. Estas variables juegan un papel importante en el desempeño de los electrodos por lo cual es importante ver cómo afectan a las propiedades del material.

Los últimos avances en cátodos buscan materiales con conductividad electrónica e iónica (MIEC: Mixed ionic-electronic conductivity) y que posean una elevada actividad electrocatalítica. Materiales con estas cualidades y nanoestructurados generalmente disminuyen el sobrepotencial del cátodo producto de la reacción de reducción de oxígeno:



La perovskita es una estructura cristalina que se caracteriza por su capacidad catalítica en diversas reacciones. Los materiales con estructura tipo perovskita $ABO_{3-\delta}$ con deficiencias de oxígeno ($\delta > 0$) y una red cúbica o pseudocúbica son los más efectivos catalíticamente hablando [George R.A. 2000].

En la perovskita, la posición A está ocupada por cationes alcalinotérreos y/o lantánidos como el Sr, Ba, La, Sm, Gd, Pr, Nd, mientras que la posición B está ocupada por metales de transición como el Mn, Fe, Co, Cu, Zn, Ni y Ti [George R.A. 2000].

Entre los materiales con mayor actividad catalítica se destacan las cobalto-ferritas de $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ y $La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-\delta}$ [George R.A. 2000]. Sin embargo, estos materiales presentan algunos problemas de estabilidad, lo que ha llevado a la búsqueda de nuevos materiales para cátodo [George R.A. 2000].

Diversos estudios han confirmado la alta eficiencia de la perovskita en diversas aplicaciones catalíticas [George R.A. 2000; Singhal S.C. & Kendall K. 2003; Sun C., et al. 2010; Möbius H-H 1997; Takeda Y., et al. 1986; Tai L.-W. & Anderson H.U. 1992; Tai L.-W., et al. 1995]. La perovskita se ha utilizado en la oxidación de compuestos orgánicos, en la reducción catalítica de NO_x, en la síntesis de amoníaco, en la producción de hidrógeno y en la síntesis de dióxido de carbono. En todos estos estudios, se ha demostrado que la perovskita es un catalizador altamente efectivo y versátil.

En conclusión, la estructura tipo perovskita ABO_{3-δ} con deficiencias de oxígeno es una de las estructuras cristalinas más efectivas catalíticamente hablando. Los materiales con esta estructura han demostrado ser altamente efectivos en diversas aplicaciones catalíticas, incluyendo la oxidación de compuestos orgánicos, la reducción catalítica de NO_x, la síntesis de amoníaco, la producción de hidrógeno y la síntesis de dióxido de carbono. Aunque se han identificado algunos materiales altamente efectivos, la búsqueda de nuevos materiales sigue siendo importante debido a los problemas de estabilidad que presentan algunos de ellos.

1.4. Resumen

Se describe brevemente la historia de las celdas de combustible de óxido sólido, así como sus principios de funcionamiento. El desarrollo actual de materiales para celdas de combustible de óxido sólido tiene el objetivo de diseñar materiales que tengan un desempeño aceptable en el rango de temperaturas de las IT-SOFCs (500-700°C) lo que simplificaría la construcción de las celdas y reduciría los costos de fabricación. Esto es lo que ha motivado el trabajo de esta tesis donde se prepara, simula y caracteriza cátodos para IT-SOFCs.

Referencias

- Baurand E., Kulesza E., Pollak J. (1937). Investigations on the behavior of nickel and copper oxide at high temperatures and in the presence of alkali hydroxides. *Zeitschrift für Elektrochemie und angewandte physikalische Chemie (Journal of Electrochemistry and Applied Physical Chemistry)*, 43, 727-732.
- Behling N.H. (2013). Fuel Cells, Current Technology Challenges and Future Research Needs, en *Fuel Cells - Selected Issues*, R. Steinberger-Wilckens (ed.), InTech, 223-241.
- George R.A. (2000). Solid oxide fuel cell cathodes: electrocatalytic activity and stability considerations. *Journal of Power Sources*, 86(1-2), 30-36.
- Golkhatmi S.Z., Asghar M.I., Lund P.D. (2022). A review on solid oxide fuel cell durability: Latest progress, mechanisms, and study tools. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 161 (2022) 1123339.
- Grove, W. R. (1838). On a gaseous voltaic battery. *Philosophical Magazine Series 3*, 13(84), 430-431.
- Hassmann K. (2001). Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells: A Review. *Fuel Cells*, 1, 78–84.
- Hassmann K. (2001). High-Temperature Fuel Cells for Distributed Generation. *Journal of Power Sources*, 96, 185-191.
- Huang X., Liu Y., Liu X., Chi B. (2015). A review of anode materials development in solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 40(3), 1513-1527.
- Lu Y., Chen F., Liu M. (2016). Recent advances in cathode materials for solid oxide fuel cells: A review. *Journal of Power Sources*, 326, 61-77.
- Möbius H-H. (1997). On the history of solid electrolyte fuel cells. *Journal of Solid-State Electrochemistry*, 1, 2-16.
- Nernst W. (1897). Method for the production of metals and their alloys by electrolytic means. German patent DRP 104872, filed on 15 December 1897 and granted on 14 July 1899.

Nernst W. (1899). The electromotive effectiveness of ions. *Zeitschrift für Elektrochemie (Journal of Electrochemistry)*, 5, 213-219.

Rostrup-Nielsen J.R. (2002). *Catalysis for Sustainable Energy...*

Shao Z. & Haile S.M. (2004). A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. *Nature* 431, 170-173.

Singhal S.C. & Kendall K. (2003). *High Temperature Solid Oxide Fuel Cells*, Elsevier.

Stambouli A.B. & Traversa E. (2002). Solid oxide fuel cells (SOFCs): a review of an environmentally clean and efficient source of energy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 5, 433-455.

Steele B.C.H. & Heinzel A. (2001). Materials for fuel-cell technologies. *Nature* 414, 345-352.

Sun C., Hui R., Roller J. (2010). Cathode materials for solid oxide fuel cells: a review. *Journal of Solid-State Electrochemistry*, 14, 1125-1144.

Tai L.-W. & Anderson H.U. (1992). Mixed-Cation Oxide Powders via Resin Intermediates Derived from a Water-Soluble Polymer. *Journal of American Ceramic Society*, 75, 3490-3494.

Tai L.-W., Nasrallah M.M., Anderson H.U., Sparlin D.M., Sehlin S.R. (1995). Structure and electrical properties of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 1. The system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. *Solid State Ionics*, 76, 259-271.

Tai L.-W., Nasrallah M.M., Anderson H.U., Sparlin D.M., Sehlin S.R. (1995). Structure and electrical properties of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. 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*, 76, 273-283.

Takeda Y., Kanno R., Noda M., Yamamoto O. (1986). Perovskite Electrodes for High Temperature Solid Electrolyte. Fuel Cells. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto University*, 64, 157-169.

Vázquez S., Díaz V., Corengia M., Suescun L. (2014). Modelado de una celda de combustible de óxido sólido (SOFC) para uso residencial. *Revista de Ingeniería Química*. Diciembre 2014, 75-79.

Williams M.C., Strakey J., Sudoval W. (2006). U.S. DOE fossil energy fuel cells program. *Journal of Power Sources*, 159, 1241-1247.

2. Cátodos: óxidos con estructura perovskita

2.1. Antecedentes

Antes de 1965, las SOFCs, también conocidas como "celdas galvánicas de electrolitos sólidos", utilizaban cermetes de YSZ (Yttria-stabilized zirconia) y Pt como cátodos. Sin embargo, debido al elevado costo del Pt, se comenzaron a buscar alternativas más económicas. En 1966, Button y Archer estudiaron por primera vez los compuestos con fórmula $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$ (LSC) para utilizarlos como cátodo en SOFCs, lo que supuso el inicio del uso de óxidos de metales de transición [Button T. W. & Archer R. D. 1966]. En 1967, se estudió el PrCoO_3 y, posteriormente, se probaron mezclas de óxidos de Pr, Cr, Ni y Co. No obstante, se descubrió pronto que estos materiales no eran los más adecuados para trabajar a altas temperaturas con electrolitos basados en ZrO_2 .

Entre 1969 y 1973, se sintetizaron y probaron más de 100 óxidos en los laboratorios de investigación de Brown Boveri bajo el liderazgo de F.J. Rohr. Se concluyó que los mejores materiales de cátodo eran el LaNiO_3 dopado con Bi_2O_3 y el LaMnO_3 dopado con SrO. A partir de 1973, los óxidos con estructura perovskita de la serie $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ (LSM) se convirtieron en los cátodos más utilizados por excelencia [Möbius H-H 1997].

En 1986, Takeda et al. llevaron a cabo un excelente trabajo en el que estudiaron electroquímicamente el desempeño de los óxidos con estructura perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MO}_{3-\delta}$ (M=Cr, Mn, Fe, Co) depositados sobre el electrolito de YSZ mediante sputtering [Takeda Y., et al. 1986]. Este estudio demostró que los cátodos de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ (LSC) tuvieron el mejor desempeño de la serie y poseen un menor sobrepotencial de activación que los catalizadores de Pt cuando se trabaja a altas densidades de corriente.

Takeda et al. explicaron que el LSC tiene una mayor superficie activa ya que la transferencia de carga puede darse en la superficie, en el bulk o en la triple frontera de las fases (TPB: Triple phase boundary) electrodo-gas-electrolito, mientras que, en los cátodos de Pt, la reacción solo ocurre en la TPB. El aumento de la superficie activa se debe a que el LSC es un óxido perovskita con defectos de oxígeno y una elevada conductividad iónica y eléctrica, por lo que no es necesaria la presencia de una fase conductora de iones como en el caso del Pt. Este trabajo fue muy importante ya que marcó la pauta de que la búsqueda de cátodos con mejores desempeños debían ser materiales conductores

mixtos de iones y electrones (MIECs: Mixed ionic and electronic conductors), lo que sigue siendo una prioridad hasta hoy en día [Takeda Y., et al. 1986].

A mediados de la década del 90 se comienza a sustituir el LSM por los cátodos de $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$ (LSCF) los que potenciaron la investigación en IT-SOFCs usando electrolitos de CGO, CSO y LSGM [Tai L.-W., et al. 1992; Tai L.-W., et al. 1995; Tai L.-W., et al. 1995; Sirman J.D., et al. 1996; Zheng K., et al. 1996; Waller D., et al. 1996]. Más tarde aparece el $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ reportado por Shao et al., otro cátodo basado en cobalto, pero con un desempeño electroquímico mayor al LSCF a temperaturas menores [Shao Z., et al. 2004]. Este cátodo basado en cobalto es un excelente MIECs y por ello cuenta con un desempeño muy elevado. Sin embargo, se ha visto que, debido a su alto contenido de cobalto, tiene dos inconvenientes principales. Uno de ellos asociado a su alto coeficiente de expansión térmica (TEC: Thermal expansion coefficient) que alcanza los $24 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ [McIntosh S., et al. 2006]. El segundo problema está relacionado con la estabilidad química del cobalto a altas temperaturas [Chen Z., et al. 2007]. Por este motivo, se ha generalizado la búsqueda de materiales de cátodo alternativos libres de cobalto o “Co-free cathodes” como se les suele llamar en la bibliografía. El primero en proponer este término fue Wei et al. en 2007 cuando propuso al material $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$ como un nuevo cátodo para IT-SOFCs, que no captó en forma significativa la atención [Wei B., et al. 2007; Wei B., et al. 2008].

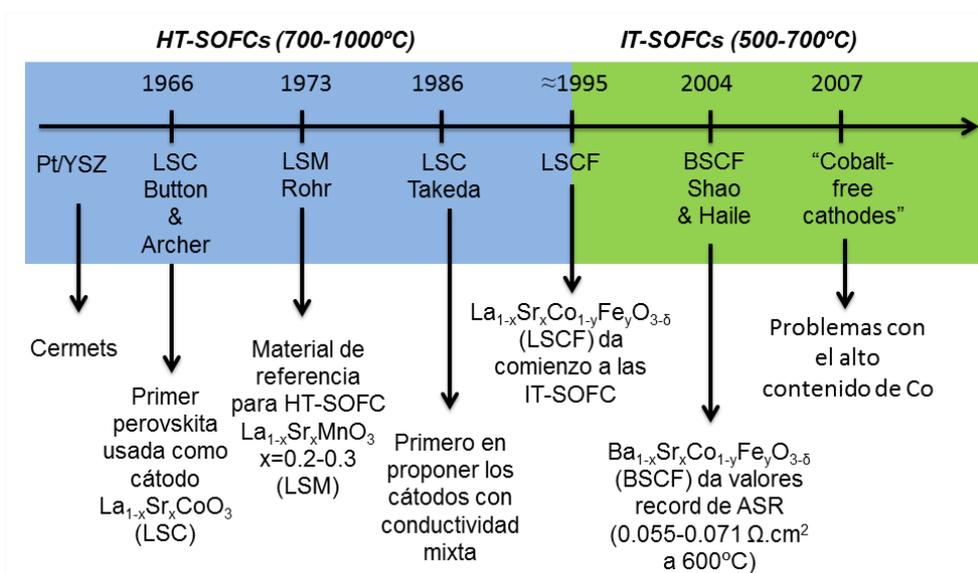


Figura 2.1. Línea de tiempo y algunos hitos en el desarrollo de cátodos para SOFCs.

Actualmente, la búsqueda de materiales para cátodos de SOFCs sigue siendo un área de constante crecimiento, y numerosos avances se han logrado en la síntesis y caracterización de estos materiales [Shao Z., et al. 2012]. Además, se han llevado a cabo investigaciones para comprender

los mecanismos de reacción de los cátodos, lo que ha permitido un mejor diseño y optimización de estos materiales [Adler S.B. 2004]. En particular, se ha prestado atención a la comprensión de la interacción entre el cátodo y el electrolito, así como a la comprensión de los efectos de la microestructura y la porosidad en el rendimiento electroquímico [Sun J., et al. 2010; Sun C., et al. 2014].

2.2. Diseño de cátodos

Basándonos en la evidencia científica previa, es fundamental tener en cuenta varios requisitos técnicos a la hora de diseñar un cátodo para una SOFC. Estos incluyen:

- (1) Alta actividad electrocatalítica para la reducción del oxígeno,
- (2) Suficiente conductividad electrónica,
- (3) Alta estabilidad en un ambiente oxidante,
- (4) Compatibilidad química con el electrolito, y
- (5) Un coeficiente de expansión térmica similar al de los otros componentes.

Identificar materiales que cumplan todos los puntos mencionados no es fácil, pero los óxidos con estructura perovskita que son MIECs han demostrado ser excelentes candidatos como cátodos de SOFC debido a su alta actividad electrocatalítica para la reducción del oxígeno. Las propiedades de las perovskitas pueden ser ajustadas en un amplio rango si se dopan los sitios A y B, lo que las convierte en un área de estudio muy amplia en la búsqueda del próximo cátodo para SOFC.

Para comprender el comportamiento de los óxidos perovskitas y diseñar materiales cátodos efectivos, es esencial tener en cuenta varios conceptos clave. La estructura cristalina de perovskita, que se define como ABX_3 , presenta un catión de B rodeado por seis aniones X en una estructura cúbica, y los cationes de A ocupan los sitios octaédricos. Además, es posible ajustar las propiedades de las perovskitas mediante el dopaje de los sitios A y B. También se ha descubierto que la movilidad iónica y electrónica en las perovskitas depende de la temperatura y del dopaje, lo que influye en la conductividad iónica y electrónica.

En resumen, el uso de perovskitas dopadas para la creación de cátodos en SOFCs es un área de investigación muy vigente, y la comprensión de los conceptos clave relacionados con la estructura y el dopaje de perovskitas es esencial para el desarrollo de cátodos de SOFCs cada vez más eficientes y duraderos.

2.3. Estructura perovskita

La fórmula de los óxidos de tipo perovskita es ABO_3 , donde A y B son cationes metálicos con A de mayor a tamaño que B. La estructura tipo perovskita ideal presenta simetría cúbica y se describe en el grupo espacial $Pm\bar{3}m$. En ésta los cationes A y B están coordinados por 12 y 6 aniones oxígeno respectivamente. La Figura 2.2 muestra la estructura perovskita y como los 6 oxígenos que coordinan al catión B forman un octaedro. La red también puede ser entendida como una serie de octaedros de oxígenos rodeando al catión B y conectados entre sí por sus vértices, con cationes A localizados en los huecos que forman la red de octaedros.

Si suponemos una estructura idealizada donde los átomos se comportan como esferas rígidas y cada átomo se estuviera tocando, podemos determinar geoméricamente que la distancia de enlace $d(B-O)$ es igual a $\frac{1}{2}a$ (siendo a el parámetro de la celda unidad cúbica) mientras que la distancia $d(A-O)$ es $\frac{1}{\sqrt{2}}a$ y se cumple la siguiente relación entre los radios iónicos:

$$r_A + r_O = \sqrt{2}(r_B + r_O) \quad (2.1)$$

Basado en estos cálculos Goldschmidt propuso un factor de tolerancia para sistematizar qué combinaciones de A y B permiten formar una estructura tipo perovskita [Goldschmidt V.M. 1926]. El factor de tolerancia τ se define como:

$$\tau = \frac{r_A + r_O}{\sqrt{2}(r_B + r_O)} \quad (2.2)$$

y es aplicable a temperatura ambiente y usando los radios iónicos empíricos compilados por Shannon (<http://abulafia.mt.ic.ac.uk/shannon/ptable.php>) para los distintos iones de metales y oxígeno. El factor de tolerancia para la estructura ideal es 1.0 pero este modelo es muy simple debido a la covalencia parcial de los enlaces B-O y la polarizabilidad de los cationes grandes A por lo que también se ha observado la formación la estructura de tipo perosvkita para valores $0.75 < \tau < 1.1$. En la mayoría de los casos cuando el valor de τ es diferente de 1, la estructura de la perovskita sufre distorsiones.

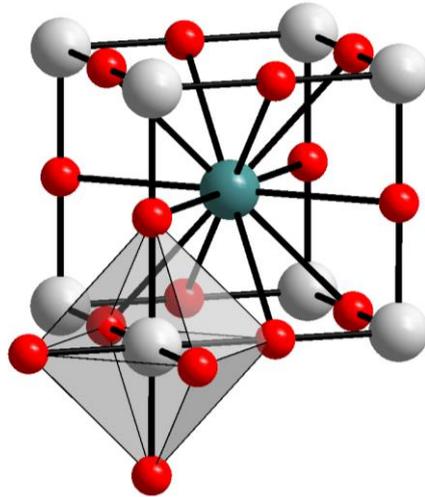


Figura 2.2. Estructura perovskita ideal ABO_3 , mostrando que el catión B está coordinado por 6 oxígenos formando un octaedro y el catión A está coordinado por 12 oxígenos formando un cuboctaedro. Catión A: verde, Catión B: gris, Oxígeno: rojo.

La estructura de las perovskitas puede ser más compleja si agregamos cationes al sitio A o B. En ese caso la estructura perovskita sería $A_{1-x}A'_xB_{1-y}B'_yO_3$. Desviaciones de la estructura cúbica ideal llevan a simetrías ortorrómbicas, romboédricas, tetragonal, monoclinica y triclínica. Una característica importante es que cuando se aumenta la temperatura las perovskitas distorsionadas presentan transiciones de fase hacia simetrías mayores y en muchos casos (principalmente las romboédricas, tetragonales y ortorrómbicas) pasan a la estructura cúbica. Esta transición puede ocurrir en varios pasos transcurriendo a través de fases distorsionadas intermedias [Peña M.A., et al. 2001]. Estas transiciones de fases serán importantes a la hora de estudiar las perovskitas a distintas temperaturas al utilizarlas en SOFCs de alta temperatura, dado que las transiciones pueden dar como resultado cambios significativos en el coeficiente de expansión térmica [Singhal S.C., et al. 2003].

2.4. Defectos en perovskitas

Los óxidos con estructura perovskita que se utilizan como cátodos en SOFCs exhiben propiedades únicas debido a la presencia de defectos en su estructura [Merkle R., et al. 2010; Wang L., et al. 2012; Chen H.T., et al. 2011; Kuklja M.M., et al. 2013; Wang L., et al. 2010]. Los defectos de oxígeno, también conocidos como vacancias, (que se representan con δ en la fórmula $ABO_{3-\delta}$) son responsables del transporte iónico a través del bulk y participan en los mecanismos de reacción de incorporación del oxígeno en la superficie del cátodo. Por otro lado, los defectos electrónicos, o huecos de electrones en la banda de valencia, están involucrados en el transporte eléctrico.

Capítulo 2. Cátodos: óxidos con estructura perovskita

Al diseñar un cátodo para una SOFC, se busca utilizar perovskitas con metales de transición que posean múltiples estados de oxidación, lo que facilita los procesos electrocatalíticos y aumenta la conductividad eléctrica. Los metales de transición de valencia variable cambian su estado de oxidación al cambiar la temperatura y el contenido de oxígeno de la perovskita, permitiendo el intercambio de electrones para conducir la electricidad [Ishihara T. 2009]. Es por eso que la investigación y el desarrollo de nuevos materiales tipo perovskita con diferentes dopantes y estados de oxidación continúa siendo un área de gran interés no solo en la búsqueda de cátodos eficientes y estables para SOFCs sino también en Química del Estado Sólido y Química de Materiales fundamental.

Las perovskitas presentan una conductividad tipo-n a bajas presiones parciales de oxígeno y tipo-p a altas presiones parciales de oxígeno como se explicará más adelante. El objetivo principal al diseñar un cátodo es aumentar la conductividad iónica del oxígeno, que es la componente limitante de la conductividad total, en el rango de presiones de oxígeno deseadas. Para lograr esto, se utiliza a menudo el dopado selectivo de la perovskita [Tilley R.J.D. 2008].

El dopante de tipo donador creará vacancias catiónicas, aniones intersticiales o electrones. En cambio, el dopante de tipo aceptor creará cationes intersticiales, vacancias aniónicas o huecos. Se busca ajustar el dopaje para crear el tipo correcto de vacancias o huecos que permitan una mayor conductividad iónica de oxígeno a las presiones de oxígeno requeridas para el funcionamiento de la celda [Mogensen M., et al. 2015].

Sustitución del sitio A

Se ha investigado extensamente el dopado del sitio A en la perovskita LaCoO_3 . Cuando se prepara en aire, la fase es prácticamente estequiométrica, lo que se corresponde con una distribución iónica de La^{3+} , Co^{3+} y O^{2-} . Sin embargo, la presencia de vacantes de oxígeno $V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$ puede ocurrir debido a cambios en la presión parcial de oxígeno y la temperatura.

Se ha demostrado que la inclusión de un dopante aceptor en el sitio A puede lograrse mediante la sustitución del ion La^{3+} por un metal alcalinotérreo como el Sr^{2+} . La inclusión de este aceptor en la red puede ser compensada de varias formas, como vacantes aniónicas y huecos electrónicos. Esto lleva a que en este caso sea común la formación de vacancias de aniones que puede expresarse según la notación de Kröger-Vink [Kröger F.A. 1974] como:

Capítulo 2. Cátodos: óxidos con estructura perovskita



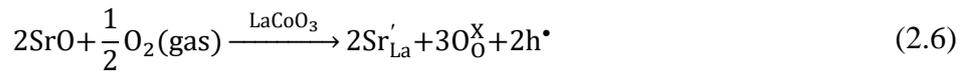
Donde para mantener el balance de carga, la concentración de vacancias de oxígeno es la mitad de la concentración de dopante de Sr:

$$[\text{Sr}'_{\text{La}}] = 2[\text{V}_0^{\bullet\bullet}] \quad (2.4)$$

La composición de la fase es entonces $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-x/2}$. Si la compensación es electrónica, las vacancias son llenadas con oxígeno gaseoso:



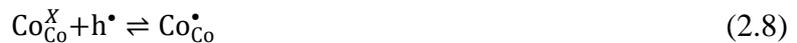
lo cual lleva a:



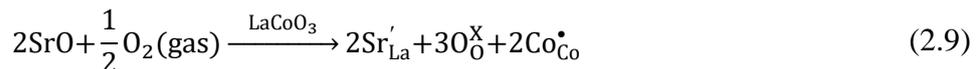
En este caso la concentración de huecos electrónicos y del dopante Sr es igual.

$$[\text{Sr}'_{\text{La}}] = [\text{h}^{\bullet}] \quad (2.7)$$

A su vez es razonable que los huecos estén localizados cerca de los átomos de Co, por lo que se cumple:



lo cual lleva a que la fórmula (2.6) pueda ser reescrita como:



Donde el ion $\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}$ corresponde a Co^{4+} y por lo tanto el número de iones Co^{4+} es igual a la de Sr^{2+} . La reacción puede ser entendida formalmente como la mezcla de las fases $\text{La}^{3+}\text{Co}^{3+}\text{O}_3$ y $\text{Sr}^{2+}\text{Co}^{4+}\text{O}_3$. La fórmula sería $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}^{3+}_{1-x}\text{Co}^{4+}_x\text{O}_3$. Notar que otros equilibrios pueden darse:



Una curva del contenido de Sr, x contra la cantidad de vacancias $3-\delta$ en la perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ puede ser graficada y comparado con los valores teóricos obtenidos para compensación aniónica ($\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$) y compensación electrónica ($\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}$). La Figura 2.3 muestra que los valores experimentales se encuentran entre los dos casos límites. Esto le da al material la posibilidad de ser un conductor mixto iónico-electrónico.

Para un contenido de Sr dado, si se somete a este material a altas presiones parciales de oxígeno se incrementará la concentración de huecos ($\text{Co}_{\text{Co}}^{\bullet}$). En cambio, bajo presiones de oxígeno bajas el material incrementará la concentración de vacancias de oxígeno $\text{V}_{\text{O}}^{\bullet\bullet}$.

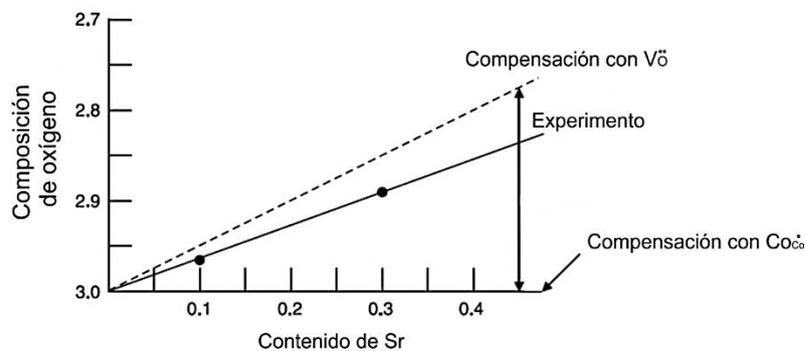


Figura 2.3. Contenido de Sr versus el contenido de oxígeno para la perovskita $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{3-\delta}$. Adaptado de [Tilley R.J.D. 2008].

Sustitución del sitio B

Se ha investigado ampliamente el dopado con aceptores en el sitio B de la perovskita SrTiO_3 , que es un aislante, con el fin de obtener conductores mixtos de iones y eléctricos. Para lograr este objetivo, se ha utilizado la sustitución del Ti^{4+} por un catión de menor valencia que pueda actuar como aceptor, como el Fe^{3+} .

Este tipo de dopado ha demostrado ser efectivo para aumentar significativamente tanto la conductividad eléctrica como la conductividad iónica del oxígeno en la perovskita SrTiO_3 . Como resultado, se han conseguido materiales con una alta conductividad eléctrica y una alta permeabilidad iónica, lo que los convierte en candidatos prometedores para su uso en aplicaciones como celdas de combustible de óxido sólido y dispositivos de almacenamiento de energía.

La reacción de sustitución puede ser escrita como:



Una idea de cómo la conductividad puede cambiar con la presión parcial de oxígeno puede verse escribiendo las ecuaciones de formación de defectos. A altas presiones de oxígeno las vacancias de oxígeno tenderán a ser llenadas:

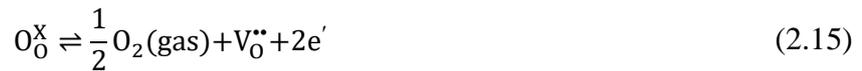


$$K_{\text{eq}} = \frac{[\text{h}^{\bullet}]^2}{[\text{V}_0^{\bullet\bullet}]p_{\text{O}_2}^{1/2}} \quad (2.13)$$

Dado que la conductividad eléctrica será proporcional a la concentración de huecos (conductor tipo-p), entonces:

$$\sigma_{\text{el}} \propto [\text{h}^{\bullet}] \propto p_{\text{O}_2}^{1/4} \quad (2.14)$$

En el régimen de bajas presiones la cantidad de vacancias tenderá a aumentar por lo que:



$$K_{\text{eq}} = p_{\text{O}_2}^{1/2}[\text{V}_0^{\bullet\bullet}][\text{e}']^2 \quad (2.16)$$

Donde la conductividad será proporcional a la concentración de electrones (conductor tipo-n) y entonces:

$$\sigma_{\text{el}} \propto [\text{e}'] \propto p_{\text{O}_2}^{-1/4} \quad (2.17)$$

La forma en la cual varía la conductividad de los materiales en función de la presión de oxígeno se muestra en la Figura 2.4. Como se muestra allí la tendencia de la conductividad cambia dependiendo si nos estamos en el régimen de baja o alta presión. En el caso de un conductor tipo-n la conductividad aumenta si bajamos la presión debido a que aumentamos la concentración de

Capítulo 2. Cátodos: óxidos con estructura perovskita

portadores de carga. Para un conductor tipo-p aumenta su conductividad si aumentamos la presión porque de esta forma incrementamos el número de huecos.

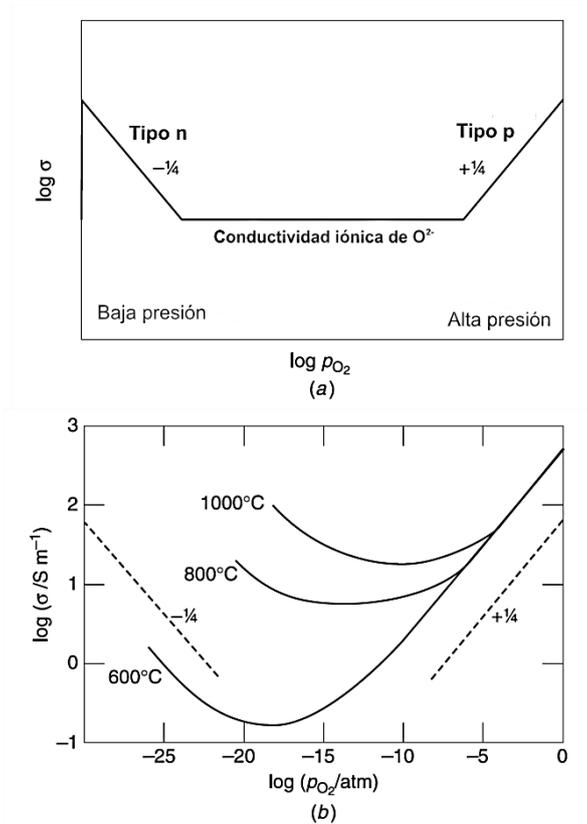


Figura 2.4. Conductividad mixta de la perovskita $SrTi_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$: (a) Variación esquemática de la conductividad y (b) valores experimentales para la composición $SrTi_{0.5}Fe_{0.5}O_{3-\delta}$.

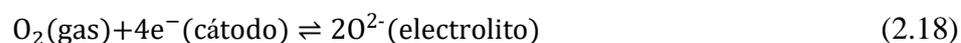
Es crucial tener en cuenta estos conceptos al diseñar nuevos cátodos, ya que la cantidad de vacantes y portadores de carga juegan un papel clave en la determinación de la conductividad iónica y eléctrica de las perovskitas. Sin embargo, es importante destacar que no todos los casos de estudio son tan claros como los que hemos visto hasta ahora, en los cuales se ha dopado el sitio A o B.

En algunos casos, el dopado puede ser bastante complejo, como en el caso del $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (BSCF), $La_{1-y}Sr_yCo_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ o LSM. En estos materiales, el dopado puede implicar la sustitución de múltiples especies en diferentes sitios de la perovskita, lo que puede afectar la estructura cristalina, la conductividad eléctrica y iónica, así como la estabilidad química.

Por lo tanto, es necesario realizar un análisis cuidadoso y detallado de cada caso de estudio para entender completamente cómo el dopado afecta las propiedades de la perovskita en cuestión. Esto es esencial para poder diseñar cátodos con propiedades óptimas para aplicaciones en dispositivos electroquímicos, como celdas de combustible de óxido sólido y electrolizadoras de agua.

2.5. Reacción de reducción de oxígeno

La reacción de reducción del oxígeno (RRO) en el cátodo es expresada por la siguiente semirreacción:



La comprensión de los mecanismos de reducción de oxígeno es crucial para el diseño de cátodos en celdas de combustible. Dependiendo de las propiedades del material del cátodo, se pueden distinguir dos caminos principales de reacción: el "camino por la superficie" o el "camino por el interior del grano" o "camino por el bulk" (por su nombre en inglés). Cuando se reduce el oxígeno, se requiere cierta conductividad eléctrica, y si el cátodo es un conductor electrónico puro, como el Pt, la incorporación del oxígeno se produce a través del camino de la superficie (ver Figura 2.5a). En este camino, las moléculas de O_2 se adsorben en la superficie del cátodo y difunden hasta la triple frontera, donde el gas, el cátodo y el electrolito se encuentran. Solo en este punto es posible que ocurra la reacción de reducción de oxígeno. Sin embargo, esta superficie activa representa solo una pequeña fracción de la frontera cátodo/electrolito.

En cambio, si el material del cátodo tiene cierta conductividad iónica de oxígeno y conductividad electrónica, como las perovskitas con conductividad mixta, la incorporación de O_2 a través del camino por el bulk (ver Figura 2.5b) suele ser más favorable. En este caso, la adsorción, disociación, reducción e incorporación del oxígeno se producen en la superficie del cátodo, y posteriormente, los iones O^{2-} migran a través del bulk del cátodo hasta llegar a la frontera cátodo/electrolito. Por lo tanto, comprender la cantidad de vacancias y portadores de carga en los materiales es importante para controlar la conductividad iónica y eléctrica en las perovskitas [Li Y. & Lei Y. 2017; Gorte R.J & Vohs J.M. 2010; Zhang J. & Xia C. 2015]. Vale la pena señalar que el dopado de algunos materiales, como el BSCF, LSCF o LSM, puede ser bastante complejo y requerir un estudio más detallado.

En el caso de las perovskitas conductoras mixtas como $(\text{Ba,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$, $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ e incluso $(\text{La,Sr})\text{MnO}_{3+\delta}$, bajo ciertas condiciones, el camino por el bulk se convierte en la vía predominante para la incorporación de oxígeno, la cual involucra varias etapas. En cuanto a la cinética de la RRO, se puede asumir que uno de los pasos de la reacción es mucho más rápido que los otros, los cuales permanecen en cuasi-equilibrio. Sin embargo, en el camino por el bulk, el proceso limitante puede variar, ya sea la difusión del gas, la reacción de incorporación de oxígeno

en la superficie, la difusión del oxígeno a través del cátodo o la transferencia del ion del cátodo al electrolito. Dado que la morfología del cátodo suele ser bastante compleja, muchas veces resulta difícil separar los diferentes procesos involucrados.

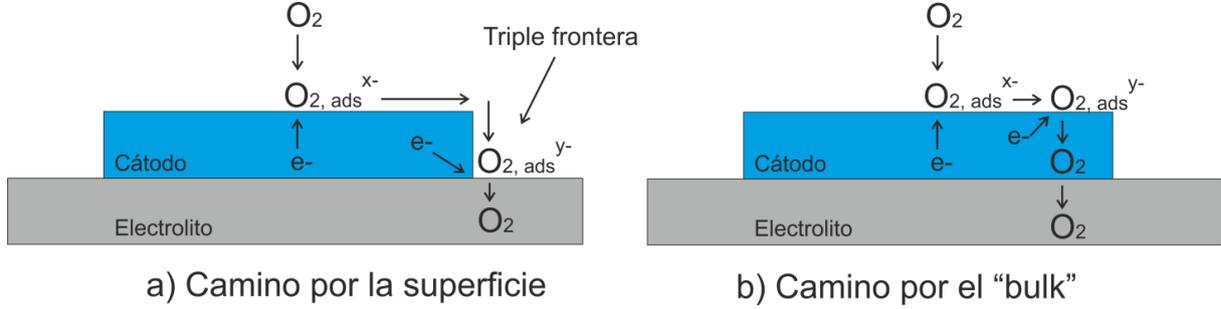


Figura 2.5. Esquema de dos posibles caminos para la incorporación de O₂ en los cátodos de SOFCs: a) Camino por la superficie; b) Camino por el bulk. Adaptado de [Wang L. 2009].

La reacción de incorporación de oxígeno en la superficie está compuesta en si misma por varias etapas [Adler S.B. 2004; Peña M.A., et al. 2001; Ishihara T. 2009]. Una posible secuencia de pasos es listada usando la notación de Kröger-Vink [Kröger F.A. 1974]:



Donde el subíndice “ads” significa adsorbido, $V_O^{\bullet\bullet}$ es la vacancia de oxígeno, O_O^\bullet es el oxígeno en la red con una carga efectiva positiva, O_O^X es el oxígeno en su posición de la red (neutro según la notación de Kröger-Vink) y M es el metal de transición de la perovskita que ocupa el sitio B y que puede fácilmente cambiar de estado de valencia. Los portadores de carga son representados como M_M^X (metal de transición en el sitio B con su estado de valencia inicial) y M_M^\bullet (portador de carga con una carga efectiva positiva debido al incremento de la valencia del metal de transición del sitio B)

debido a que el transporte en varias perovskitas con conductividad mixta ha sido atribuido al salto de polarones pequeños el cual es térmicamente activado [Stevenson J.W. 1996].

Una estrategia para mejorar la performance ha sido reemplazar el LSM por una única fase conductora que sea un MIEC, tal como el $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$. Si se introduce el transporte iónico en el bulk, el O_2 puede ser reducido a O^{2-} sobre una extensión de superficie mucho mayor, o cual extiende el tamaño de la superficie activa y mejora la cinética de reducción de oxígeno a temperaturas menores a 800°C .

2.6. Mecanismo de conducción eléctrica

Debido a la coordinación octaédrica de los cationes B, sus niveles 3d están desdoblados en orbitales de tipo t_{2g} y e_g . Por su parte, los orbitales 2p del oxígeno se desdoblan en $2p_\pi$ y en $2p_\sigma$, siendo este último más estable al orientarse directamente hacia los orbitales e_g , que son más electropositivos. Por este motivo, entre los orbitales $2p_\sigma$ del oxígeno y los e_g del catión se establecen solapamientos energéticos de tipo σ , mientras que entre los orbitales $2p_\pi$ y t_{2g} los solapamientos son de tipo π más débiles. De este modo se forman bandas de tipo enlazante (σ y π) y anti-enlazante (σ^* y π^*). Es característico de estos óxidos que su nivel de Fermi se encuentre precisamente entre una banda σ^* y una π^* , formadas mayoritariamente por orbitales t_{2g} y e_g , respectivamente. Según el grado de ocupación de estas bandas el óxido tendrá un comportamiento metálico, semiconductor o aislante [Adler D. 1975; Palma J., et al. 1991].

A su vez, el grado de ocupación dependerá del número de electrones d que posea el catión B. Según este modelo, los iones con estructura electrónica d^1 a d^5 y d^7 a d^9 tendrán carácter metálico por poseer una banda σ^* o π^* parcialmente ocupada, mientras que los iones con estructura d^0 , d^6 y d^{10} deben ser semiconductores o aislantes [Adler D. 1975; Palma J., et al. 1991].

Banda estrecha y conducción por polarones

El concepto de banda estrecha explica el comportamiento de algunos perovskitas que por su configuración electrónica deberían ser conductores metálicos y, sin embargo, actúan como semiconductores. Este es el caso del LaMnO_3 ($3d^4$).

El ancho de las bandas es proporcional al solapamiento de las funciones de onda electrónicas de los iones vecinos más próximos. Si el solapamiento es pequeño las bandas serán estrechas y la reducción de energía cinética de los electrones por deslocalización no puede compensar el aumento

Capítulo 2. Cátodos: óxidos con estructura perovskita

de energía potencial que la deslocalización implica. En estas condiciones el estado energéticamente más favorable se consigue cuando los electrones se localizan alrededor de las posiciones catiónicas, reduciendo su energía al polarizar la red. El electrón, o el hueco en su caso, junto con la polarización a la que está asociado se tratan como una cuasi partícula, llamada polarón, de menor energía que el electrón aislado, pero con una masa efectiva mucho mayor.

La teoría del polarón utiliza diferentes modelos según sea la fuerza de interacción electrón-fonón, el radio del polarón y la anchura de las bandas. En el caso de los óxidos estudiados en este trabajo, se aplica el modelo del polarón pequeño [Subba Rao G.V. 1971], en el que el radio del polarón es comparable al espaciado interatómico. También se ha determinado por medidas del potencial termoeléctrico que la conducción se establece por huecos asociados al metal de transición del sitio B, de manera que la formación de un polarón en una posición B_B^X neutra genera una carga positiva en ese catión:



La conductividad total de un semiconductor se describe por la ecuación:

$$\sigma = en\mu \quad (2.25)$$

donde e es la carga del electrón, n es la concentración de portadores y μ es su movilidad. La concentración de portadores de carga está dada por:

$$n = Ae^{-E_b/k_B T} \quad (2.26)$$

siendo A una constante del material, E_b la energía necesaria para liberar al portador de la posición de la red que ocupa y k_B la constante de Boltzmann. E_b viene determinada por la interacción electrostática entre el portador y los aniones vecinos.

El segundo factor que determina la conductividad es la movilidad. El movimiento de un polarón atrapado en una posición de la red sólo puede tener lugar por un proceso de saltos desde esa posición a una equivalente. En su conjunto, la conducción por saltos se puede considerar un proceso de difusión de los portadores a través de la red con la ayuda de fonones. Esto lo convierte en un fenómeno cuantizado caracterizado por un tiempo de relajación τ y la movilidad se ajustará a la ley de difusión de Einstein:

$$\mu = \frac{eD}{k_B T} e^{-W/k_B T} \quad (2.27)$$

donde, D la constante de difusión y W la energía mínima necesaria para que la red presente dos posiciones equivalentes a partir de una posición polarónica y una normal. Este valor corresponde a la mitad de la energía E_p de interacción entre un electrón y un fonón de la red.

Por lo tanto, la conductividad se ajusta a la siguiente ecuación:

$$\sigma = \frac{A'}{T} e^{-E_b/k_B T} e^{-E_p/2k_B T} = \frac{A'}{T} e^{\frac{-E_a}{k_B T}} \quad (2.28)$$

$$E_a = E_b + \frac{E_p}{2} \quad (2.29)$$

La representación de los valores experimentales de $\log T$ frente a $1/T$ dará una recta, de cuya pendiente se puede calcular la energía total de activación del proceso, según la ecuación:

$$\log \sigma T = C - \frac{E_a}{k_B T} \quad (2.30)$$

$$\text{siendo } C = \log A \quad (2.31)$$

En los óxidos ABO_3 , existe un único tipo de portadores y la energía E_p corresponde a la interacción de h^\bullet con B_B^\bullet . Sin embargo, la energía E_b , depende del entorno de coordinación alrededor de las posiciones B, que puede estar constituido sólo por iones oxígeno O^\bullet o puede contener también, como se verá, algunas vacantes de oxígeno $V_O^{\bullet\bullet}$.

2.7. Mecanismo de conducción iónica

Dependiendo de los metales que ocupen los sitios A y B de la perovskita, esta puede presentar vacancias. Perovskitas con características MIECs como el BSCF, LSCF no solo poseen vacancias de oxígeno en su red (δ) sino que además estas vacancias tienen la posibilidad de transportarse rápidamente lo que incrementa la velocidad de la RRO. Una alta concentración de vacancias de oxígeno $V_O^{\bullet\bullet}$ lleva a un transporte iónico y un intercambio en la superficie más rápido. En general,

cuantas más vacancias hay, el oxígeno se adsorbe rápidamente y puede moverse a la red del cristal rápidamente [Adler S.B. 2004].

La migración curva de las vacantes de oxígeno se debe a la forma en que las perovskitas acomodan sus átomos de oxígeno. Los átomos de oxígeno se ubican en una estructura octaédrica BO_6 , donde el átomo B (por ejemplo, Fe, Co) ocupa el centro del octaedro y los átomos de O ocupan los vértices del octaedro. Cuando una vacante de oxígeno se forma en el cristal, los iones vecinos se reorganizan para evitar la formación de cargas electrostáticas demasiado grandes. Esto crea una región de alta densidad de vacantes en la perovskita y una curvatura en el camino de migración de las vacantes de oxígeno. La migración de las vacantes de oxígeno sigue un camino curvo en lugar de un camino lineal a lo largo del borde del octaedro BO_6 [Islam M. S. 2000].

La capacidad de las vacantes de oxígeno para migrar a través de la estructura cristalina es de gran importancia para la funcionalidad de las perovskitas. El transporte de oxígeno en perovskitas se produce cuando las vacantes de oxígeno se mueven a través de la estructura cristalina, lo que permite que el oxígeno se difunda a través del material. Además, las vacantes de oxígeno también juegan un papel importante en las reacciones de incorporación a la superficie, donde los átomos de oxígeno se unen a los sitios vacantes de la superficie de la perovskita.

En resumen, la migración curva de las vacantes de oxígeno en perovskitas es esencial para el transporte de oxígeno a granel y la reacción de incorporación a la superficie. El estudio detallado de estas propiedades es fundamental para la comprensión y mejora de la funcionalidad de los materiales perovskitas en una variedad de aplicaciones, como la generación de energía y la catálisis.

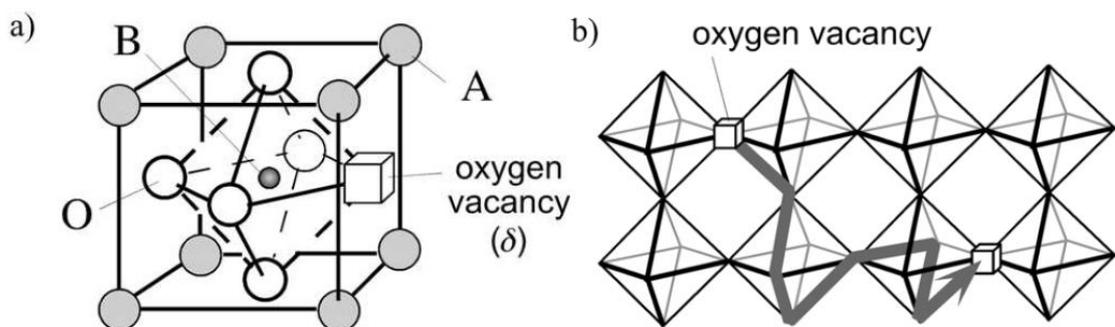


Figura 2.6 Estructura cristalina de la perovskita ABO_3 . Tomado de Adler S.B. 2004.

a) Posiciones de los iones en la estructura cúbica.

b) Camino de migración para las vacancias de oxígeno entre los octaedros BO_6 .

2.8. Resumen

En este capítulo se detalla brevemente la historia y los avances en el desarrollo de cátodos para SOFCs basados en óxidos con estructura tipo perovskita. La literatura científica actual señala que los materiales más prometedores para este fin son las perovskitas que presentan características MIEC y libres de cobalto.

Para que un cátodo tenga un desempeño aceptable para una IT-SOFC debe reunir varias características como alta actividad electrocatalítica para la reducción del oxígeno, suficiente conductividad electrónica, alta estabilidad en un ambiente oxidante, compatibilidad química con el electrolito, y un coeficiente de expansión térmica similar al de los otros componentes.

La dificultad para encontrar un material que reúna todas estas características hace que la investigación de los cátodos para SOFC sea un área de investigación creciente y desafiante de cara a obtener el material indicado que permita la viabilidad técnica y económica de estas celdas.

Referencias

- Adler S.B. (2004). Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes. *Chemical Review*, 104, 4791-4843.
- Adler D. (1975). The imperfect solid. Transport properties. In N.B. Hannay (Ed.), *Treatise on Solid State Chemistry*, Vol. 2 (237-332). Plenum Press: New York.
- Button T. W. & Archer R. D. (1966). High-temperature oxygen electrode studies. *Solid State Ionics*, 1, 115-120.
- Chen H.-T., Raghunath P., Lin M.C. (2011). Computational Investigation of O₂ Reduction and Diffusion on 25% Sr-Doped LaMnO₃ Cathodes in Solid Oxide Fuel Cells. *Langmuir ACS journal of surfaces and colloids*, 27, 6787-6793.
- Chen Z., Ran R., Zhou W., Shao Z., Liu S. (2007). Assessment of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (y=0.0–1.0) for prospective application as cathode for IT-SOFCs or oxygen permeating membrane. *Electrochimica Acta*, 52, 7343-7351.
- Goldschmidt, V.M. (1926). Der gegenwärtige Stand der chemischen Mineralogie. *Naturwissenschaften*, 14(22), 477-485.
- Gorte R. J. & Vohs J. M. (2010). *Fuel cells: fundamental concepts, inorganic materials, and applications* (1st ed.). Wiley.
- Kim K.H., Goodenough J.B., Kim H.J. (2006). Influence of oxygen vacancy and chemical expansion on the electronic conductivity of La_{1-x}Sr_xCoO_{3-δ} (0 ≤ x ≤ 0.5). *J. Solid State Chem.*, 179, 7, 1985–1995.
- Kröger F.A. (1974). *The Chemistry of Imperfect Crystals*. North-Holland Publishing Company.
- Kuklja M. M., Kotomin E. A., Merkle R., Mastrikov Y.A., Maier J. (2013). Combined theoretical and experimental analysis of processes determining cathode performance in solid oxide fuel cells. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 15, 5443-5471.
- Irvine J.T.S. (1990). The application of perovskite-type oxides: a prospective. *J. Solid State Chem.*, 88, 1, 1–20.
- Ishihara, T. (2009). *Fuel Cells and Hydrogen Energy*. Springer.

Capítulo 2. Cátodos: óxidos con estructura perovskita

Islam M.S. (2000). Ionic transport in ABO_3 perovskite oxides: a computer modelling tour. *J. Mater. Chem.*, 10, 1027-1038.

Islam M.S., Fleck N.A., Todd R.I. (2000). Stress fields around oxygen vacancies in perovskite oxides. *J. Mater. Res.*, 15, 9, 1907–1916.

Li Y. & Lei Y. (2017). Oxygen reduction reaction on the cathode of proton exchange membrane fuel cells. *ACS Catalysis*, 7(8), 5265-5279

Merkle R., Müller M., Gasteiger H.A., Stimming U. (2010). Direct Methanol Fuel Cells. In Vielstich W., Lamm A., Gasteiger H.A. (Eds.), *Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology, and Applications, Volume 4: Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability* (pp. 2788-2803). John Wiley & Sons.

McIntosh S., Vente J.P., Haije W.G., Blank D.H.A, Bouwmeester H.J.M. (2006). Oxygen Stoichiometry and Chemical Expansion of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ Measured by in Situ Neutron Diffraction. *Chemistry of Materials*, 18, 2187-2193.

Möbius H-H. (1997). On the history of solid electrolyte fuel cells. *Journal of Solid-State Electrochemistry*, 1, 2-16.

Palma J., Jurado J.R., Duran P., Pascual C. (1991). Química de defectos y mecanismos de conducción en óxidos de estructura perovskita ABO_3 . *Bol.Soc.Esp.Ceram.Vidr.* 30, 472-475.

Peña M. A. & Fierro J.L.G. (2001). Chemical Structures and Performance of Perovskite Oxides. *Chemical Reviews*, 101, 1981-2017.

Shao Z. & Haile S.M. (2004). A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. *Nature* 431, 170-173.

Shao Z., Zhou W., Zhu Z. (2012). Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Progress in Materials Science*, 57, 804-874.

Sirman J. D. & Kilner J. A. (1996). Surface Exchange Properties of $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_2$ Coated with $La_{1-x}Sr_xFe_yCo_{1-y}O_3$. *Journal of The Electrochemical Society*, 143, 229-231.

Capítulo 2. Cátodos: óxidos con estructura perovskita

Subba Rao G.V., Wanklyn B.M., Rao C.N.R (1971). Electrical transport in rare earth ortho-chromites, manganites and ferrites, *Journal of the Physics and Chemistry of Solids*, 32 (1971) 345-358.

Tai L.-W. & Anderson H.U. (1992). Mixed-Cation Oxide Powders via Resin Intermediates Derived from a Water-Soluble Polymer. *Journal of American Ceramic Society*, 75, 3490-3494.

Tai L.-W., Nasrallah M.M., Anderson H.U., Sparlin D.M., Sehlin S.R. (1995). Structure and electrical properties of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. Part 1. The system $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. *Solid State Ionics*, 76, 259-271.

Tai L.-W., Nasrallah M.M., Anderson H.U., Sparlin D.M., Sehlin S.R. (1995). Structure and electrical properties of $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_3$. 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*, 76, 273-283.

Takeda Y., Kanno R., Noda M., Yamamoto O. (1986). Perovskite Electrodes for High Temperature Solid Electrolyte. Fuel Cells. *Bull. Inst. Chem. Res., Kyoto University*, 64, 157-169.

Tilley R.J.D. (2007). *Defects in Solids: Introduction to defects in solids*. Wiley. Chapter 8, 351-394.

Wailer D., Lane J.A., Kilner J.A., Steele B.C.H. (1996). The effect of thermal treatment on the resistance of LSCF electrodes on gadolinia doped ceria electrolytes. *Solid State Ionics* 86-88, 767-772.

Wang L., Merkle R., Mastrikov Y.A., Kotomin E.A., Maier J. (2012). Oxygen exchange kinetics on solid oxide fuel cell cathode materials - general trends and their mechanistic interpretation. *Journal of Materials Research*, 27, 2000-2008.

Wei B., Lu Z., Huang X., Liu Z., Miao J., Li N., Su W. (2007). $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-d}$ Perovskite Oxide as a Novel Cathode for Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells. *Journal of American Ceramic Society*, 90, 3364-3366.

Wei B., Lu Z., Huang X., Liu M., Li N., Su W. (2008). Synthesis, electrical and electrochemical properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide for IT-SOFC cathode. *Journal of Power Sources*, 176, 1-8.

Zhang J. & Xia C. (2015). Oxygen reduction reaction catalysts for fuel cells: a mini review. *Electrochemistry Communications*, 52, 75-79.

Capítulo 2. Cátodos: óxidos con estructura perovskita

Zheng K., Steele B.C.H., Sahibzada M., Metcalfe I.S. (1996). Solid oxide fuel cells based on Ce(Gd)O_{2-x} electrolytes. Solid State Ionics, 86-88, 1241-1244.

3. Métodos experimentales

3.1. Síntesis de los materiales por combustión de gel

La preparación de materiales cerámicos solía realizarse con la reacción de estado sólido debido a su bajo costo y sencillez. Sin embargo, este método presenta desventajas para obtener muestras de composición homogénea debido a los múltiples pasos requeridos de calentamiento, la necesidad del uso de altas temperaturas (1000-1200 °C) y periodos prolongados de calentamiento (12-48 hs). Además, los sólidos policristalinos obtenidos por este método tienen tamaño de grano alto, baja área superficial y prácticamente nula porosidad. Por lo tanto, es necesario buscar métodos de síntesis alternativos para obtener materiales porosos que faciliten la llegada del oxígeno a la superficie activa del cátodo y nanoestructurados que presenten un alta área por unidad de masa.

En este sentido, las rutas químicas por vía húmeda, como el método de Sol-gel, coprecipitación, hidrotermal o combustión de gel [Z. Shao, et al, 2012], son una alternativa interesante. Estos métodos permiten obtener materiales con una mejor homogeneidad de los agentes metálicos, que estarán en solución inicialmente. Además, en algunas circunstancias, permiten tener un mayor control sobre el tamaño de partícula, morfología y área superficial.

En el presente trabajo, se prepararon óxidos para cátodos y electrolitos utilizando el método de combustión de gel con diferentes combustibles.

Método de combustión de gel asistida.

Los fundamentos de este método son preparar una solución acuosa utilizando como precursores nitratos de los metales y un agente quelante para formar un complejo estable de cada metal en solución. Una vez formada esta solución se comienza a evaporar el agua lentamente hasta la formación de un gel. Los nitratos (agentes oxidantes) y el complejante que actúa como combustible (agente reductor) son importantes para que se dé el siguiente paso, la autoignición o combustión. En el caso de nuestra ruta, utilizamos como agente complejante EDTA, el cual forma complejos muy estables. A su vez se agrega HNO₃ y NH₄OH formando así NH₄NO₃ para favorecer la combustión y de ahí el término asistida.

Una vez que el gel comienza el proceso de ignición dependiendo de la relación de oxidante/combustible puede haber diferentes resultados. Si la relación es baja estamos en el caso de

exceso de combustible y el calor generado por la reacción exotérmica no será suficiente para mantener el gel quemándose. Si la relación de oxidante / combustible es alta debemos tener cuidado porque el exceso de oxidante hace que el gel se queme muy rápido y liberando una gran cantidad de calor. Si la relación de oxidante/comcombustible es alta, puede suceder que aparezca una llama o que perdamos muestra debido a la rápida liberación de gases de combustión o en el peor de los casos podemos tener una explosión. La relación óptima de oxidante/comcombustible no es fácilmente extrapolable de una síntesis a otra; depende de los metales presentes en el gel y debe optimizarse debido a que cada metal juega un papel en la catálisis de la combustión.

3.2. Síntesis de cátodos

Los cátodos sintetizados en esta tesis fueron óxidos con estructura perovskita con las fórmulas: $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$ y $A_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$ (con A: Ba, La, Pr y Nd). El método de síntesis fue el de combustión de gel asistida.

La ruta consiste en mezclar los nitratos de Ba, La, Pr o Nd con los nitratos de Sr, Fe y Cu en cantidades estequiométricas de forma de lograr las fórmulas anteriores, se agrega agua destilada en un vaso de bohemia junto con EDTA como agente complejante y nitrato de amonio (NH_4NO_3) para promover la combustión ajustando el pH a 10 con NH_4OH . Posteriormente se deja evaporar el agua de la solución calentando el vaso en una plancha con agitación a una temperatura de 120 °C hasta formar un gel viscoso (ver Figura 3.1) manteniendo el pH. Una vez formado este gel se sube la temperatura de la plancha a 300-400°C (dependiendo de los cationes presentes) y se da entonces un proceso rápido de combustión promovido por la descomposición del nitrato de amonio y la ignición del EDTA (Figura 3.2). Las cenizas que resultan de este proceso pueden ya contener la fase de perovskita deseada, pero en el caso de los compuestos mencionados fueron calcinados a temperaturas entre 850-950° para obtener la fase final y esto es luego confirmado por difracción de rayos X.

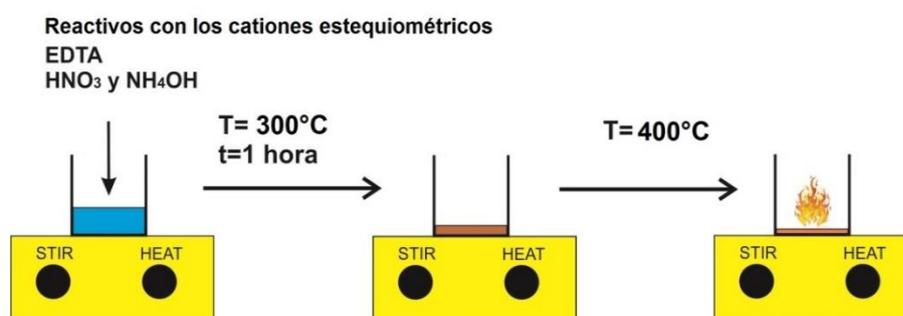


Figura 3.1 Síntesis por combustión de gel asistida.

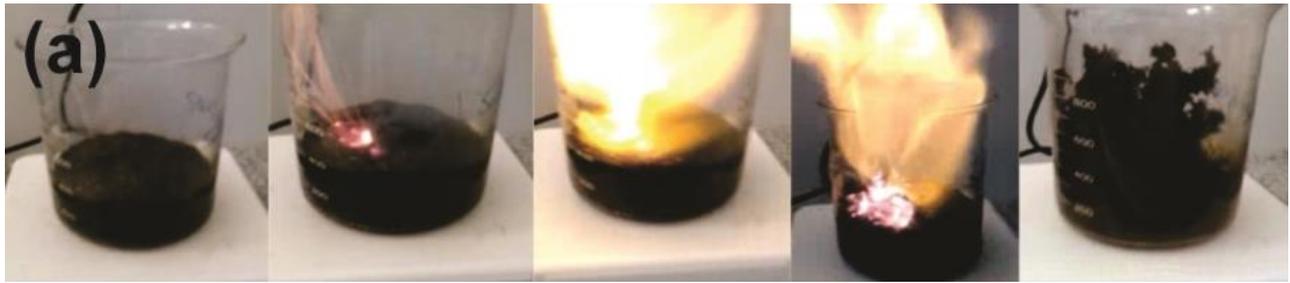


Figura 3.2 Imágenes del proceso de síntesis de materiales por combustión de gel asistida para cátodos.

3.3. Síntesis de electrolitos

También fue necesario sintetizar materiales de electrolito, debido a que se utilizarán posteriormente para la caracterización electroquímica (armado de celdas simétricas cátodo/electrolito/cátodo) y para pruebas de estabilidad química cátodo/electrolito. En este caso se preparó un electrolito de referencia para celdas de combustibles de temperatura intermedia (500-700°C) como es el $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO). El CGO se sintetizó por el método de combustión de gel asistida pero esta vez empleando ácido cítrico como agente complejante en lugar de EDTA.



Figura 3.3 Imágenes del proceso de síntesis de materiales por combustión de gel asistida para electrolitos.

3.4. Caracterización por difracción de rayos X

3.4.1. Difracción de rayos X

La teoría de la difracción de rayos X está extensamente detallada en la bibliografía, ya sea en libros de física de la materia condensada como el libro de C. Kittel, *Introduction to Solid State Physics* o el libro de N. W. Ashcroft and N. D. Mermin, *Solid State Physics* o libros de cristalografía como el libro de D. W. Bennett, *Understanding single-crystal x-ray crystallography*, o el libro de B. E. Warren, *X-ray Diffraction*.

La técnica de difracción de rayos X (XRD: X-ray diffraction) se basa en el fenómeno de difracción el cual consiste en la interacción de ondas electromagnéticas con un material cuyos

elementos dispersores presentan dimensiones comparables con la longitud de onda de la radiación utilizada. El descubrimiento de los rayos X se atribuye a W.C. Röntgen en 1895. Él observó que estos rayos atravesaban el cuerpo humano, pero desconocía su naturaleza, por eso los denominó rayos X [A. Buzzi, 2015].

Los rayos X son generados cuando un cierto material es bombardeado con electrones a altas velocidades, los que se usan para remover electrones de los orbitales internos de los átomos del material, dejando a los átomos fuera de estabilidad, provocando que electrones en orbitales superiores decaigan para llenar los orbitales internos vacíos, emitiendo la energía liberada en forma de un fotón de rayos X. El material comúnmente empleado para la generación de rayos X a escala de laboratorio es el cobre [X. Zou, et al., 2014].

Los rayos X generados se hacen incidir sobre el material y son difractados por los electrones de los átomos; tales rayos difractados tendrán una interferencia constructiva si cumplen con condiciones geométricas que dependen del valor de la longitud de onda, la dirección de incidencia y las dimensiones y orientación de la red cristalina como lo explicó Max von Laue al descubrir que los rayos X generados en un tubo de rayos catódicos eran difractados por un cristal [C. Giacobuzzo, et al. 2011]. Si consideramos a modo de simplificación geométrica que los átomos se encuentran en planos cristalinos separados una distancia d , y hacemos incidir rayos X de longitud de onda λ formando un ángulo θ con esos planos la interferencia constructiva se cumple cuando se cumple la llamada Ley de Bragg:

$$n \lambda = 2 d_{hkl} \sin (\theta) \quad (3.1)$$

Siendo n un número entero, λ la longitud de onda de los rayos X, d_{hkl} es la distancia entre los planos cristalográficos que tienen una orientación respecto a la red cristalina que se puede describir en función de tres números enteros (hkl) y θ el llamado ángulo de Bragg.

Se analizan los rayos X que inciden sobre la superficie del cristal y son difractados con cierto ángulo y que se encuentren en fase, por lo que forman interferencia constructiva. La interferencia es constructiva cuando la diferencia de fase entre la radiación emitida por diferentes átomos es proporcional a 2π .

La intensidad de los haces difractados es registrada por un detector que se mueve en el ángulo 2θ respecto al haz incidente. De tal manera que se puede tener una gráfica, llamada difractograma, de la intensidad registrada con respecto al ángulo de difracción 2θ . Mediante la Ley de Bragg, se

pueden relacionar los valores del ángulo en los que existen máximos de difracción, con la distancia entre planos, y con ello se determina la celda unitaria del material cristalino. Relacionando el valor de intensidad medido -a través de la amplitud de la onda de rayos X difractados- con las posiciones atómicas en una celda unidad del cristal, y teniendo en cuenta la simetría cristalina, se puede determinar la estructura del compuesto en estudio. Dependiendo de la configuración del equipo es posible analizar tanto muestras monocristalinas (como monocristales o filmes epitaxiales) como muestras policristalinas (polvos) tanto sueltos como compactos en piezas rígidas o películas delgadas. En particular, el análisis de muestras policristalinas presenta un gran potencial para el análisis estructural de muestras monofásicas, el análisis cualitativo y cuantitativo de muestras multifásicas y otros estudios donde cambios de condiciones externas (temperatura, presión, composición del medio, etc) producen cambios en la composición del material en estudio.

3.4.2. Método de Rietveld

El método de Rietveld [Rietveld H., 1969] es una técnica para refinar la estructura y los parámetros de red directamente a partir de patrones completos de difracción de polvo de rayos X o neutrones sin separar los picos contenidos en ellos mediante el ajuste del perfil de difracción con una ecuación del mismo nombre. En contraste con la difracción de monocristales, la proyección de la red recíproca tridimensional sobre la única dimensión de un patrón de difracción de polvo conduce a una pérdida importante de información estructural. Sin embargo, si se pueden construir modelos estructurales por algún medio, el método de Rietveld está disponible como un procedimiento muy potente para refinamientos de estructuras.

La mayoría de los materiales metálicos e inorgánicos, como los compuestos intermetálicos, los hidruros metálicos, los conductores iónicos de estado sólido, los superconductores, las zeolitas, los catalizadores, los intercambiadores de iones inorgánicos y las cerámicas, son policristalinos. Las estructuras de cristales (defectos) de los monocristales pueden diferir en cierta medida de las de los materiales policristalinos (especialmente por la presencia dominante de bordes de grano significativos en los policristales). Como se describe anteriormente, el método de polvo siempre sufre la desventaja de que se pierde una cantidad apreciable de información estructural debido a las superposiciones de picos de difracción. Sin embargo, tiene varias ventajas sobre el método de monocristal: (i) fácil preparación de muestras policristalinas, (ii) procedimientos simples para mediciones, (iii) la facilidad de experimentos de difracción in situ en ambientes de muestra especiales (alta temperatura, alta presión, etc.) y (iv) efectos secundarios de extinción insignificantes.

El método de Rietveld contiene sustancialmente los siguientes procedimientos de procesamiento de datos: (i) separación de picos superpuestos en patrones de difracción, (ii) separación de los picos K_{α} y K_{β} al utilizar rayos X característicos, (iii) sustracción de fondo, (iv) refinamiento de los parámetros de red, (v) refinamiento de los parámetros estructurales (coordenadas fraccionarias, factores de ocupación y parámetros de desplazamiento térmico), (vi) corrección de la orientación preferencial, (vii) determinación de las relaciones de mezcla, (viii) identificación de picos de impurezas, (ix) indexación de reflexiones, y (x) determinación de intensidades integradas, anchos a media altura máxima (FWHM) y posiciones de los picos. El método de Rietveld, en el cual estos cálculos complejos se ejecutan simultáneamente, es una técnica que merece ser el método definitivo para el análisis de datos de difracción de polvo. Su dramático desarrollo se debe a la difusión y mejora de las computadoras en los últimos años.

El método de Rietveld es ampliamente aplicable a metales, compuestos inorgánicos y compuestos orgánicos de bajo peso molecular solo si son cristalinos. Los difractómetros de polvo convencionales que utilizan rayos X característicos se transforman en máquinas de alto rendimiento con las cuales tanto la estructura como los parámetros de red pueden ser refinados con precisión mediante el método de Rietveld. La combinación de la difracción de rayos X en polvo y el refinamiento de Rietveld nos proporciona información mucho más confiable sobre las estructuras promedio que la observación directa de las estructuras cristalinas por microscopía electrónica de transmisión de alta resolución (HRTEM) y el análisis de las estructuras finas de absorción de rayos X extendidas (EXAFS). Cuando se miden datos de difracción de polvo de alta resolución utilizando fuentes de sincrotrón o neutrones, se pueden obtener parámetros de estructura que son comparables en precisión a los determinados por el método de cristal único utilizando goniómetros de cuatro círculos (Izumi F., 1996).

3.4.3. FullProf Suite

En esta tesis se realizaron refinamientos por el método de Rietveld utilizando FullProf Suite (J. Rodríguez-Carvajal, 1993). Este contiene un conjunto de programas para refinamiento de estructuras cristalinas. Esta suite se compone de varios programas como FullProf (refinamiento), WinPLOTTR (visualización), EdPCR (interfase de comandos), GFourier (análisis de Fourier de resultados) y otros, y es desarrollada por el Laboratorio Léon Brillouin en Francia.

El programa FullProf permite el refinamiento de parámetros estructurales y de red propuestos en un modelo inicial aproximadamente igual al buscado, incluyendo la posición atómica, la ocupación atómica, los parámetros térmicos y otros detalles estructurales e instrumentales

importantes. Además, el programa también puede ser utilizado para el análisis de la microestructura y la determinación de la densidad electrónica.

WinPLOTTR es un programa de visualización de patrones de difracción y permite la simulación de patrones de difracción teóricos a partir de la información estructural refinada con FullProf. EdPCR es un programa de edición y visualización de archivos de patrones de difracción, mientras que GFourier se utiliza para el cálculo de transformadas de Fourier de patrones de difracción.

FullProf Suite es ampliamente utilizada por cristalógrafos y químicos de materiales en todo el mundo para el refinamiento de estructuras cristalinas a partir de datos de difracción de rayos X y neutrones. También permite al análisis cuantitativo de mezclas multifásicas, el análisis microestructural (tamaño de partícula y microtensiones) y de la geometría del instrumento (caracterización de parámetros y errores de alineación/calibración). La suite es altamente valorada por su facilidad de uso y por la calidad de los resultados que produce (J. Rodríguez-Carvajal, 1993).

3.4.4. Difracción de rayos X: Rigaku Ultima IV

La caracterización estructural de los cátodos y electrolitos preparados en este trabajo se hizo en primera instancia en el Cadifrax de la Facultad de Química, Montevideo, Uruguay utilizando un difractómetro de polvo marca Rigaku modelo Ultima IV con una fuente de rayos X de cobre (radiación Cu K_{α}).

Medidas rápidas para seguimiento de reacciones e identificación inicial se hicieron midiendo en un rango entre $2\theta=20-70^{\circ}$ con un paso de 0.04° y un tiempo de colección de 2 segundos por paso. Medidas de mayor calidad para realizar refinamientos utilizando el método de Rietveld (Rietveld, H. 1969) se hicieron en el rango $2\theta=10-110^{\circ}$ con un paso de 0.02° y un tiempo de colección de 16 segundos por paso. Las medidas realizadas aquí permitieron seguir los pasos de reacción, midiendo las cenizas del método de combustión y la confirmación de la fase luego de la calcinación posterior.

El equipo Rigaku Ultima IV permitió realizar un seguimiento de la estabilidad cátodo-electrolito en función de la temperatura. Para estudiar esto se mezclaron materiales de cátodo con el CGO en una relación 70:30 masa-masa y se calcinaron las mezclas a 950°C por 0, 24h, 48h y 120h. Estas mezclas fueron seguidas por difracción de rayos X para determinar si existe la formación de fases secundarias.

3.4.5. Difracción de rayos X: Sincrotrón LNLS

Medidas de difracción de rayos X de alta resolución se realizaron en la fuente UVX del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) – Centro Nacional de Pesquisa en Energía y Materiales (CNPEM) en Campinas, Sao Paulo, Brasil, gracias a la aprobación de dos propuestas de investigación. Esto permitió hacer medidas de rayos X a distintas temperaturas y ver la evolución de la estructura cristalina y calcular el coeficiente de expansión térmica (TEC) que es un parámetro importante para determinar la factibilidad de los cátodos. Las medidas se realizaron en la línea D10B-XPD con radiación de energía de 10.00 keV y con un detector lineal Mythen.

La línea de luz DB10B-XRD1 fue una línea dedicada a la difracción de rayos X desde 1998 [Cusatis et al., 1998] hasta 2019. La línea de luz se instaló en el imán de flexión D10 (1.67 T) y generaba rayos X en el rango de energía 5.5-14 keV. El diseño óptico de la línea de luz XPD se muestra esquemáticamente en la Fig. 3.4. La fuente es un imán de flexión de 1.67 T del anillo LNLS que opera a 1.37 GeV [Craievich & Rodrigues, 1997], con una corriente media inicial típica de alrededor de 250 mA y una vida útil de 11 h.

Desde la fuente, el haz pasaba a través de un conjunto de rendijas automatizadas (identificadas como WBS en la Figura 3.4). Las ranuras independientes eran refrigeradas por agua. Este conjunto de ranuras tenía la función principal de limitar las dimensiones horizontales y verticales y la divergencia del haz incidente. La divergencia horizontal del haz estaba regulada por las ranuras horizontales, que normalmente estaban separadas por 27.4 mm, lo que resultaba en una divergencia de 6 mrad.

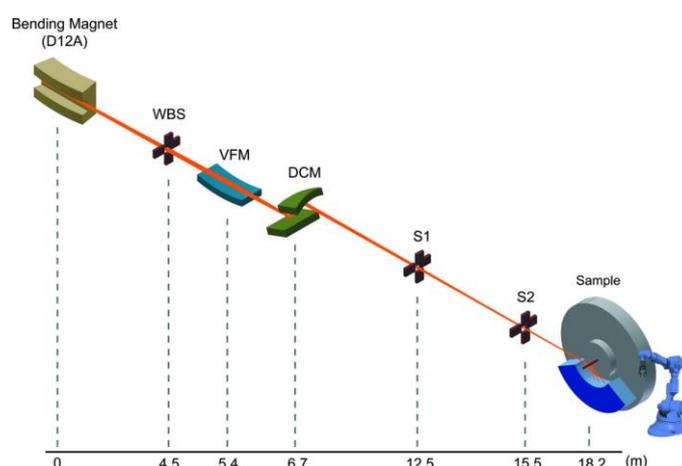


Figura 3.4 Esquema línea XRD1 del LNLS (extraído de Carvalho A.M.G., et al. 2016)

Después de pasar a través de las ranuras de haz blanco, el haz alcanzaba un espejo de vidrio recubierto de Rh ULE (expansión ultra baja), ubicado a unos 5.4 m de la fuente, dentro de la cabina

óptica. El espejo era utilizado para enfocar y colimar el haz blanco verticalmente, así como filtrar los fotones de alta energía. El espejo fue fabricado con un radio de curvatura de 2,8 km. La energía de corte de los fotones era de ~ 15 keV y estaba definida por el recubrimiento de rodio, así como por el ángulo incidente del haz blanco en el espejo, de aproximadamente 3.7 mrad. Las dimensiones del espejo eran 750 mm \times 80 mm. El espejo se alojaba en una cámara de vacío producida internamente, bajo una presión de $\sim 10^{-7}$ Pa. Tres motores independientes (con un codificador Heidenhain) permitían ajustar la posición del espejo (altura y ángulos verticales y horizontales). Otro motor (con un codificador similar a un potenciómetro) se utilizaba para doblar el espejo. La posición de este motor era leída por una placa LOCON de 12 bits. El software casero (SPEGULO) controlaba los movimientos y posiciones del espejo.

La monocromatización del haz de rayos X se realizaba utilizando un monocromador de doble cristal de Si (111). El primer cristal era plano (80 mm \times 80 mm \times 3 mm) y estaba refrigerado por agua. El segundo cristal estaba doblado para el enfoque sagital. El monocromador de doble cristal estaba montado sobre un goniómetro en forma de disco bajo alto vacío ($\sim 10^{-5}$ Pa), ubicado dentro de la cabina óptica a 6,7 m de la fuente. Con este sistema, el ángulo incidente del haz blanco sobre el primer cristal (θ_m) se determinaba con precisión y proporcionaba una buena estabilidad.

Había otros dos conjuntos de hendiduras (identificadas como S1 y S2 en la Fig. 3.3.1) dentro de la estación de primer extremo que se utilizaban para definir el tamaño del haz en la posición de la muestra. El primer conjunto, ubicado a 12,5 m de la fuente, era similar al WBS, pero no refrigerado por agua. El segundo conjunto, más cerca del difractor (a 15,5 m de la fuente), era un conjunto compacto de ranuras automatizadas (de la compañía ADC).

3.5. Espectroscopia de impedancia electroquímica

La Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy) es una técnica muy popular para el estudio de sistemas electroquímicos debido a su capacidad para separar los procesos físicos y químicos que conforman el proceso de reacción electroquímica. Esta técnica es capaz de medir procesos electroquímicos en un amplio rango de frecuencias, lo que permite la monitorización, distinción y evaluación de procesos con diferentes velocidades y constantes de tiempo. Entre estos procesos se incluyen la rápida conducción electrónica, las cinéticas de reacción, la difusión de especies químicas y otros tipos de procesos como el cambio y la formación de nuevas fases.

Sin embargo, la EIS no proporciona una medida directa del fenómeno físico, por lo que la interpretación de los datos experimentales requiere la construcción de un modelo de impedancias que describa lo que está sucediendo en el sistema estudiado. Una aproximación conveniente es el modelado estructural, que representa el modelo como un circuito electroquímico con una respuesta idéntica a la obtenida del objeto bajo estudio. Cada elemento del circuito describe una parte del proceso físico que se está produciendo en el sistema electroquímico y se corresponde con una descripción matemática específica de dicho proceso. Los valores estimados de los componentes del circuito pueden dar una contribución significativa a la comprensión física del sistema en estudio.

Hoy en día, la EIS es una técnica extremadamente sensible, selectiva y adaptable. Los equipos más avanzados para esta técnica pueden medir resistencias desde micro ohmios hasta tera ohmios y capacitancias desde pico faradios hasta kilo faradios, con un rango de frecuencias de hasta 11 órdenes de magnitud.

3.5.1. Principio

La EIS está basada en el método clásico de la Función de Transferencia (FT). El sistema estudiado es perturbado con una señal de entrada con forma de onda sinusoidal y luego la señal de salida (reacción de la muestra a la excitación) es medida. La Función de Transferencia es calculada como el cociente entre la señal de salida y la de entrada obtenidas en el dominio de la frecuencia. Si la corriente es aplicada como señal de entrada y el voltaje es medido como señal de salida, la FT es identificada como la impedancia $Z(i\omega)$ (coordenadas cartesianas):

$$Z(i\omega_i) = Z'_i + iZ''_i \quad (3.2)$$

donde Z'_i y Z''_i son la parte real e imaginaria de la impedancia y ω_i es la frecuencia angular. En el caso opuesto donde el voltaje es la entrada y la corriente la salida, la FT es la admitancia $Y(i\omega) = Z^{-1}(i\omega)$.

La formulación de la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) se basa en la teoría de Fourier, la cual describe completamente las propiedades investigadas de un sistema cuando éste se comporta linealmente y se encuentra en estado estacionario. Sin embargo, los sistemas electroquímicos, como las celdas de combustible, son no lineales y presentan parámetros cambiantes en la micro y macro escala, lo que puede conducir a comportamientos no lineales, no estacionarios y con propiedades de memoria. Por lo tanto, para analizar estos sistemas complejos, se requieren simplificaciones y suposiciones basadas en algunas hipótesis de trabajo.

La primera hipótesis de trabajo es la linealidad, la cual se cumple midiendo la FT a una pequeña amplitud de la señal perturbativa y tomando la parte lineal de la señal de salida. Esta condición se satisface si la señal de entrada tiene una amplitud suficientemente pequeña para que el sistema se mantenga incambiado (desviación despreciable de la condición de equilibrio). La selección de la amplitud de la señal de entrada depende del sistema y está relacionada con la resistencia eléctrica. Para validar esta hipótesis, se deben hacer sucesivas medidas de EIS con diferentes amplitudes de la señal de entrada, y la impedancia medida no debe depender de la amplitud si la condición de linealidad se cumple.

La segunda hipótesis de trabajo es el estado estacionario, la cual se verifica haciendo dos o más medidas consecutivas y comprobando si hay diferencias. La impedancia medida no debe depender del instante en que se mide y este requisito debe ser válido para todo el rango de frecuencias, aunque la desviación más significativa del estado estacionario es siempre vista a menores frecuencias.

La tercera hipótesis de trabajo es la de una entrada y una salida, lo que se cumple si el resto de los parámetros, como la temperatura, el flujo de gas y la composición del gas, son mantenidos constantes. Este requisito es importante para las celdas de combustible, que tienen muchos parámetros.

La cuarta hipótesis de trabajo es la falta de histéresis, lo que significa que el sistema no debe tener memoria del experimento y que el resultado no debe depender del orden en que se realizan las medidas. Para validar esta hipótesis, en las SOFCs se recomienda realizar medidas en la subida y bajada de la temperatura, por ejemplo, y no deberían existir diferencias.

Por último, la hipótesis de observabilidad se refiere a que el fenómeno investigado debe ser observable en el rango de frecuencias medido. Dado que la ventana de observación depende del rango de frecuencia medido, que está limitado por razones técnicas, se puede observar más fenómenos si se modifica el punto de trabajo. En las celdas de combustible, es común cambiar la temperatura para observar diferentes efectos.

3.5.2. Elementos del circuito equivalente

El espectro de impedancia medido por EIS debe ser analizado y ajustado con una combinación de elementos usados comúnmente en circuitos eléctricos como resistencias, capacitores, inductancia, así como otros elementos especialmente diseñados para describir los procesos reales y complejos que ocurren en las SOFCs.

Generalmente estos elementos de impedancia son conectados formando un circuito equivalente que describe la FT del sistema analizado. En adelante se describen algunos elementos de impedancia usados para describir la respuesta de impedancia de los electrodos de SOFCs.

Resistencia

La resistencia es el más simple de los elementos que componen la impedancia. Tiene la característica de ser independiente de la frecuencia y aparece debido a la oposición al transporte de cargas, ya sea el transporte de electrones o iones cargados.

$$Z_R(\omega) = R \quad (3.3)$$

Capacitor

El capacitor o elementos similares al capacitor que veremos son elementos que aparecen siempre en la caracterización de electrodos. Este elemento representa la doble capa eléctrica en el electrodo. Este elemento depende de la frecuencia y podemos ver que cuando $\omega \rightarrow 0$, $Z_C \rightarrow \infty$ y cuando $\omega \rightarrow \infty$, $Z_C \rightarrow 0$.

$$Z_C(\omega) = \frac{1}{j\omega C} \quad (3.4)$$

Inductancia

En todos los espectros de impedancia aparece una componente de inductancia, pero no está asociado a ningún fenómeno electroquímico, sino que es consecuencia de factores externos, en general debido a los cables que se utilizan para la medición. Se describe mediante:

$$Z_L(\omega) = j\omega L \quad (3.5)$$

Para $\omega \rightarrow 0$, $Z_L \rightarrow 0$ y cuando $\omega \rightarrow \infty$, $Z_L \rightarrow \infty$ por lo que su contribución es importante cuando se comienza la medida a altas frecuencias y luego esta disminuye considerablemente.

Circuito R-C

Analogía electroquímica: El circuito RC es el análogo eléctrico del proceso de transferencia de carga. En este proceso aparece una doble capa y la resistencia representa la oposición al traspaso de cargas en el sistema.

$$Z_{RC}(\omega) = \frac{R}{1 + j\omega\tau_{RC}} \quad \text{donde } \tau_{RC} = \frac{1}{\omega_{RC}} = RC \quad (3.6)$$

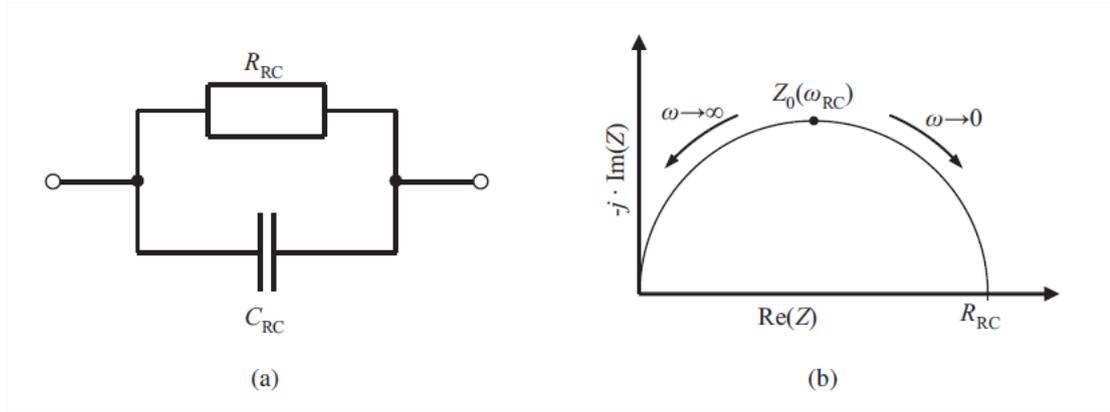


Figura 3.5 Circuito R-C. (a) Esquema eléctrico. (b) Gráfico de Nyquist. (tomado de Klotz D. 2012)

Elemento R-CPE

Debido a la porosidad requerida, el espesor y la complejidad microestructural de los electrodos de SOFCs existen un apartamiento notorio de la geometría en 2D de un capacitor ideal. Como resultado las contribuciones de la resistencia y la capacitancia pueden cambiar dependiendo del punto del electrodo donde se mida. Cuando medimos impedancia solo podemos ver el efecto macroscópico sobre todo el electrodo. Debido a estos efectos es que la respuesta de impedancia de un electrodo se aparta del comportamiento ideal de un circuito RC en paralelo típico, por ejemplo, en vez de tener un solo tiempo de relajación existe una distribución de tiempos de relajación en torno a un cierto valor.

Para describir la microestructura real de los electrodos, se propuso para su modelado lo que se llama un Elemento de Fase Constante (CPE: Constant Phase Element), también conocido como elemento Q. La impedancia del CPE es descrita como:

$$Z_{CPE}(i\omega) = CPE(i\omega) = \frac{1}{(i\omega)^{n_{CPE}} Y_{CPE}} = \frac{1}{Y_{CPE}} \omega^{-n_{CPE}} e^{-i\frac{\pi}{2}n_{CPE}} \quad (3.7)$$

$$\text{con } 0 \leq n_{CPE} \leq 1 \text{ y } Y_{CPE} = \text{cte}$$

con el módulo y el ángulo de fase:

$$|CPE(i\omega)| = \frac{1}{Y_{CPE}} \omega^{-n_{CPE}} \text{ y } \varphi(\omega) = -n_{CPE} \frac{\pi}{2} \quad (3.8)$$

cuando $n_{CPE}=1$ se obtiene el mismo comportamiento de una capacitancia y se cumple que $Y_{CPE} = C$.

La conexión en paralelo de un CPE con una resistencia da un elemento de circuito llamado elemento R-CPE. La impedancia compleja del elemento R-CPE es:

$$Z_{R-CPE}(i\omega) = \frac{R}{1 + R(CPE)^{-1}} \quad (3.9)$$

El tiempo de relajación τ_{R-CPE} y la frecuencia característica $f_{m\acute{a}x,R-CPE}$ pueden ser calculados por las ecuaciones:

$$\tau_{R-CPE} = n_{CPE} \sqrt{RY_{CPE}} \quad (3.10)$$

$$f_{m\acute{a}x,R-CPE} = \frac{1}{2\pi\tau_{R-CPE}} = \frac{1}{2\pi n_{CPE} \sqrt{RY_{CPE}}} \quad (3.11)$$

Los gráficos en el plano complejo (conocidos como gráficos de Nyquist) de un elemento R-CPE para varios valores de n_{CPE} se muestran en la Figura 3.6. Como ya se mencionó cuando $n_{CPE} = 1$ el elemento R-CPE es idéntico al circuito R-C en paralelo y la impedancia describe un semicírculo perfecto.

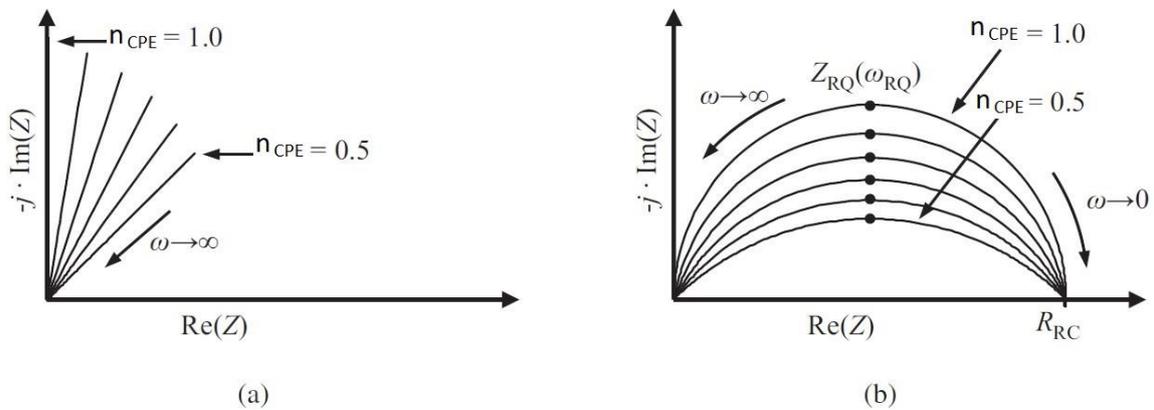


Figura 3.6 Circuito R-CPE. (a) Esquema eléctrico. (b) Gráfico de Nyquist. (adaptado de Klotz D. 2012)

3.5.3. Resistencia específica del área (ASR)

La resistencia específica del área (ASR por siglas en inglés, que corresponden a "Area-Specific Resistance") se refiere a la resistencia eléctrica que se encuentra en una unidad de área de un electrodo o un sistema electroquímico. Es una medida que se utiliza para cuantificar qué tan difícil es para la corriente eléctrica pasar a través de la superficie de un electrodo. Cuanto mayor sea la resistencia específica del área, más difícil será que la corriente eléctrica fluya a través de la interfaz electrodo-electrolito, lo que puede afectar la eficiencia y la velocidad de las reacciones electroquímicas en ese electrodo. La ASR se calcula para cada sistema de estudio en función del circuito equivalente y el área de los electrodos.

3.6. Resumen

En este capítulo se describieron las principales técnicas de preparación y caracterización experimental de los materiales utilizados en esta tesis.

La técnica de combustión de gel asistida fue desarrollada para esta tesis, lo que redujo enormemente el tiempo de preparación de los materiales, así como la efectividad en la preparación de materiales homogéneos y con microestructura adecuada para aplicar en SOFCs. Pensamos que además de ser una técnica confiable, también puede ser escalable para preparar grandes cantidades de material. Sin duda, tener una técnica así es un avance para la preparación de estos materiales a gran escala.

También ha sido descrita la difracción de rayos X, técnica que acompañó todo el desarrollo de esta tesis en la identificación y caracterización de materiales. Si bien es una técnica muy confiable a escala de laboratorio, se realizaron experimentos en el LNLS en Brasil lo que permitió hacer experimentos a temperatura ambiente y altas temperaturas.

Por último, se describe brevemente la técnica de EIS para la caracterización electroquímica. Esta permite determinar las ASR de los cátodos y en función de este parámetro entender su posible desempeño.

Referencias

- Ashcroft N. W. & Mermin N. D. (1976). *Solid State Physics* (Thomson Learning, Inc.).
- Bennett D. W. (2010). *Understanding single-crystal x-ray crystallography* (Weinheim: Wiley-VCH).
- Buzzi A. (2015). El arte de la radiología: el legado de Wilhelm Conrad Roentgen. *Revista Argentina de Radiología*, 79(3), 165-169.
- Carvalho A.M.G., Miranda L.C.M., Soares D.A.W. High-resolution micro-tomography as a non-destructive technique for structural analysis of lithium-ion batteries. *J Synchrotron Radiation* 23, 1501–1506 (2016).
- Cusatis C., Santucci A., Marcelli A., Congiu-Castellano A., Masciovecchio C. (1998). Photon counting with an imaging plate at a synchrotron radiation beamline. *Journal of Synchrotron Radiation*, 5(3), 491-493.
- Craievich A.F. & Rodrigues A.R. (1997). X-ray scattering by disordered materials. *Brazilian Journal of Physics*, 27(4), 595-612.
- Giacovazzo C., et al (2011). *Fundamentals of Crystallography* (3rd edn Oxford University Press) Kittel C. (2004). *Introduction to Solid State Physics*, 8th ed. (John Wiley & Sons, Inc.).
- Klotz D. (2012). *Characterization and Modeling of Electrochemical Energy Conversion Systems by Impedance Techniques*. KIT Scientific Publishing.
- Izumi F. (1996). Chapter 7: The rietveld method and its applications to synchrotron X-ray powder data. *Analytical Spectroscopy Library*, V7, 405-452.
- Rietveld H. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2), 65-71.
- Rietveld H., Koster A.F.M., Woensdregt R.A. (1969). Refinement of X-ray diffraction patterns by the Rietveld method. *Journal of Applied Crystallography* 2, 2, 65-71.
- Rodríguez-Carvajal J. (1993). Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Physica B: Condensed Matter*, 192(1-2), 55-69.

Shao Z., Zhou W., Zhu Z. (2012). Advanced synthesis of materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Progress in Materials Science*, 57, 804-874.

Warren B.E. (1969). *X-ray Diffraction* (Addison-Wesley Publishing Company, Reading, Massachusetts).

Zou X., Huang X., Liu H., Zhang Z., Chen H., Lu X. (2014). A low-temperature in situ crystallographic study of Co_3O_4 . *Journal of Applied Crystallography*, 47(3), 816-818.

4. Métodos teóricos

4.1. Teoría del Funcional Densidad

Una parte esencial de este trabajo implica el uso de cálculos teóricos basados en la Teoría del Funcional de Densidad (DFT: Density Functional Theory). La DFT permite calcular las propiedades fundamentales de un sistema de átomos resolviendo la ecuación de Schrödinger en función de la densidad electrónica, a un costo computacional relativamente bajo y con resultados precisos. La capacidad de la teoría para predecir y explicar las propiedades de los materiales ha llevado a su creciente popularidad en la comunidad científica.

La DFT es una herramienta poderosa en la física teórica y la química cuántica que permite el estudio de sistemas complejos, como moléculas y sólidos, a nivel atómico y subatómico. A diferencia de las técnicas tradicionales de cálculo, la DFT es una técnica de primeros principios que no depende de parámetros empíricos, lo que la hace altamente precisa y eficiente en términos computacionales. Por esta razón, la DFT se ha convertido en una herramienta valiosa para el diseño y la predicción de propiedades de materiales, la síntesis de nuevos compuestos y la optimización de procesos químicos.

En esta tesis, nos enfocamos en la aplicación de la DFT para el estudio de los cátodos utilizados en celdas de combustible. En el contexto de celdas de combustibles, la elección del material del cátodo es crucial para la eficiencia y la vida útil de la celda. La utilización de cálculos teóricos de primeros principios basados en DFT se ha convertido en una herramienta valiosa para predecir y diseñar materiales de cátodo para celdas de combustibles. Se han realizado varios estudios utilizando cálculos DFT para comprender los mecanismos de reacción y las propiedades de los materiales de cátodo en celdas de combustibles. Por ejemplo, se ha utilizado DFT para investigar la estabilidad de diferentes óxidos de cobalto, níquel y hierro como materiales de cátodo en celdas de combustibles de óxido sólido (SOFC) [Yu, M., et al. 2014]. Asimismo, se ha utilizado DFT para predecir la actividad catalítica de diferentes materiales de cátodo para celdas de combustibles de protones (PEFC) [Han, C, et al. 2020].

En resumen, los cálculos teóricos basados en DFT han demostrado ser una herramienta útil y eficaz para predecir las propiedades físicoquímicas de materiales de cátodo para celdas de combustibles y diseñar nuevos materiales para mejorar la eficiencia y la vida útil de las celdas.

4.1.1. El problema de muchas partículas

La DFT es un enfoque teórico que se utiliza para describir la estructura electrónica de los sistemas de muchos cuerpos. Esta teoría se basa en la idea de que la densidad electrónica de un sistema contiene toda la información necesaria para calcular todas las propiedades observables del sistema. En lugar de buscar la función de onda exacta, la DFT utiliza la densidad electrónica como variable fundamental, lo que reduce la complejidad del problema y permite obtener resultados precisos y eficientes para sistemas de muchos cuerpos.

En la DFT, la energía total de un sistema de muchos cuerpos se expresa como una función de la densidad electrónica, en lugar de una función de la función de onda. Esta función de energía se conoce como el funcional de la densidad, y su forma funcional exacta es desconocida. Por lo tanto, la DFT utiliza aproximaciones para el funcional de densidad para hacer cálculos numéricos.

El principio básico de la DFT es el teorema de Hohenberg-Kohn, que establece que la densidad electrónica es una función única de la energía total del sistema y, por lo tanto, contiene toda la información necesaria para describir el sistema. El teorema establece que la energía total del sistema es mínima para la densidad electrónica real del sistema, lo que permite encontrar la densidad electrónica óptima del sistema minimizando la energía total.

Para comprender y describir las propiedades teóricas de un conjunto de átomos (distribuidos en un arreglo periódico o no) necesitamos conocer la estructura electrónica utilizando las ecuaciones de la mecánica cuántica. Un sólido que contiene N electrones y M núcleos se puede describir utilizando la ecuación de Schrödinger independiente del tiempo (ESIT) para muchas partículas.

$$H\Psi(r_1, \dots, r_N; R_1, \dots, R_M) = E\Psi(r_1, \dots, r_N; R_1, \dots, R_M) \quad (4.1)$$

Donde el Hamiltoniano del sistema es H , el valor propio de energía es E , la función de onda de muchas partículas es Ψ y las coordenadas electrónicas y de los núcleos son r_i y R_i respectivamente. El Hamiltoniano en la ecuación anterior tiene cinco términos:

$$H = T_e + T_n + V_{nn} + V_{ext} + V_{ee} \quad (4.2)$$

$$H = -\frac{\hbar^2}{2} \sum_i^N \frac{\nabla_{r_i}^2}{m_e} - \frac{\hbar^2}{2} \sum_i^M \frac{\nabla_{R_i}^2}{M_i} + \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i,j}^M \frac{e^2 Z_i Z_j}{|R_i - R_j|} + \sum_i^N v^{ext}(r_i) + \frac{1}{2} \sum_{i,j}^N \frac{v(r_i, r_j)}{i \neq j} \quad (4.3)$$

donde los dos primeros términos T_e y T_n corresponden a la energía cinética de los electrones y los núcleo respectivamente. La tercera componente V_{nn} es la interacción entre núcleos, donde Z_i y Z_j

representan los números atómicos de los núcleos interactuando. El término V_{ext} es la energía potencial de los núcleos cargados positivamente sobre los electrones.

$$V_{\text{ext}} = \sum_i^N v^{\text{ext}}(r_i) = -\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_i^N \sum_j^M \frac{e^2 Z_j}{|r_i - R_j|} \quad (4.4)$$

Por último, el término V_{ee} incluye el potencial de Coulomb debido a la repulsión entre pares de electrones.

$$V_{ee} = \frac{1}{2} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N v(r_i, r_j) = \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{\substack{i,j \\ i \neq j}}^N \frac{e^2}{|r_i - r_j|} \quad (4.5)$$

Los términos V_{nn} y V_{ee} no pueden ser resueltos analíticamente. Soluciones numéricas de estos sistemas no son posibles para sistemas con más de unos pocos electrones y núcleos porque los requisitos computacionales aumentan exponencialmente con el número de partículas. Por tanto, para la descripción de un sólido es inevitable introducir aproximaciones para resolver la ecuación de Schrödinger para muchas partículas.

Una primera simplificación es la aproximación por Born-Oppenheimer basada en la diferencia de masa de los núcleos y los electrones donde se postula que podemos basarnos únicamente en los grados de libertad de los electrones para resolver el problema de muchas partículas. Esto deja hacer uso de que la masa del núcleo es de tres a cuatro órdenes de magnitud mayor a la de los electrones. Por tanto, los electrones se pueden adaptar casi instantáneamente a los cambios en las posiciones atómicas. En consecuencia, el sistema electrónico puede ser descrito por la ecuación de Schrödinger para N-electrones:

$$H\Psi(r_1, \dots, r_N; \{R_i\}) = E[\{R_i\}]\Psi(r_1, \dots, r_N; \{R_i\}) \quad (4.6)$$

Con la función de onda de N-electrones $\Psi(r_1, \dots, r_N; \{R_i\})$ y los correspondientes valores propios $E[\{R_i\}]$. Aquí las posiciones de los núcleos R_i solo entran en la ecuación (4.6) como parámetros ya que el Hamiltoniano consta únicamente de tres componentes.

$$H = T_e + V_{ee} + V_{\text{ext}} \quad (4.7)$$

donde las posiciones de los núcleos R_i solo aparecen en el término V_{ext} .

Existen dos métodos precedentes a la Teoría del Funcional Densidad (DFT), el método de Hartree-Fock y el método de Thomas-Fermi. En 1927 Hartree desarrolló un método ideado para encontrar la función de onda describiendo el sistema de muchas partículas utilizando un determinante

de Slater. Dadas las características iterativas del método fue llamado el “método de campo auto-consistente” ya que las funciones de onda son aproximadas iterativamente considerando los electrones en un campo promedio creados por los demás electrones del sistema. Este método no está basado en parámetros experimentales y lleva en algunos casos a resultados precisos. El método original de Hartree solo incluía la interacción de intercambio de funciones de onda simétrica pero no anti-simétrica. A este método se le ha adicionado el operador de Fock en la década del 1930 aunque todavía existen inconvenientes debido a los efectos de correlación que llevan a desviaciones fuertes en comparación a los resultados experimentales.

En 1927, Thomas y Fermi propusieron un método que determina la energía cinética de un sistema clásico de electrones con un potencial externo de los iones en dependencia con la densidad de carga de un gas de electrones libre sin el conocimiento de la función de onda del problema de muchas partículas. Esta aproximación da en la mayoría de los casos resultados poco acertados, pero sin embargo dio el puntapié para el desarrollo de la Teoría del Funcional Densidad ya que por primera vez se utilizó la densidad de carga en vez de la función de onda.

4.1.2. Teorema de Hohenber-Kohn

En 1964 Hohenberg y Kohn publicaron un artículo que cambiaría significativamente el rumbo de los métodos computacionales para el estudio de la química computacional. En este se relaciona la densidad de carga del estado fundamental ρ_0 con la función de onda del problema de muchas partículas. El teorema de Hohenberg-Kohn está basado en dos teoremas complementarios. El primero de ellos prueba que la densidad electrónica determina el operador hamiltoniano y las propiedades del sistema.

Teorema 1: En un sistema de electrones interactuantes bajo un potencial externo $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$, originado por los iones del sistema, el potencial $V_{\text{ext}}(\mathbf{r})$ está determinada por la densidad de carga del estado basal $\rho(\mathbf{r})$.

Una consecuencia de este teorema es que los potenciales externos pueden representarse por la densidad electrónica en vez de utilizar la función de onda. De esta forma confirma que la densidad electrónica permite obtener el hamiltoniano en el estado basal.

Teorema 2: El funcional de la energía total $E[\rho(\mathbf{r})]$ es minimizado por la densidad electrónica del estado basal $\rho_0(\mathbf{r})$, si las densidades de prueba $\rho(\mathbf{r})$ están restringidas por las condiciones $\rho(\mathbf{r}) \geq 0$ y $\int \rho(\mathbf{r})d^3\mathbf{r} = N$.

$$\frac{\delta}{\delta\rho} \left[E(\rho) - \mu \left(\int \rho(\mathbf{r}) d^3r - N \right) \right] |_{\rho=\rho_0} = 0 \quad (4.8)$$

donde μ es uno de los parámetros de Lagrange que asegura la observación de la conservación de las restricciones electrónicas (potenciales químicos).

De acuerdo con los teoremas 1 y 2, la energía del estado fundamental se puede calcular minimizando el funcional $E[\rho(\mathbf{r})]$ de la energía con respecto a la densidad:

$$E[\rho_0(\mathbf{r})] = \min_{\rho} E[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.9)$$

El funcional de la energía es único y definirse como el mínimo de los Hamiltoniano sobre todas las funciones de onda Ψ .

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \min_{\Psi} \langle \Psi | T_e + V_{ee} + V_{ext} | \Psi \rangle \quad (4.10)$$

Si la minimización se realiza sobre todo el espacio de Hilbert, la energía y la densidad electrónica resultantes corresponden a el estado basal del sistema E_0 , Ψ_0 y ρ_0 . Sin embargo, una minimización mapeando todo el espacio de Hilbert es prácticamente imposible y en su lugar lo que se hace es restringir la minimización buscando únicamente las funciones de onda minimizadas Ψ para una densidad electrónica dada $\rho(\mathbf{r})$.

$$E[\rho(\mathbf{r})] = \min \{ \langle \Psi | T_e + V_{ee} + V_{ext} | \Psi \rangle, \langle \Psi | \rho(\mathbf{r}) | \Psi^* \rangle = \rho(\mathbf{r}) \} \quad (4.11)$$

con el operador densidad $\rho(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r}-\mathbf{r}_i)$. La ecuación (4.11) se utiliza en conjunto con la ecuación (4.9) para calcular el estado fundamental del sistema.

4.1.3. El método de Kohn-Sham

Los teoremas de Hohenberg-Kohn por si mismos no son suficientes para realizar cálculos cuánticos. En 1965 Kohn y Sham desarrollaron un método de cálculos basado en la densidad electrónica que fue llamado el método de Kohn-Sham. Este método es una aproximación variacional utilizando las interacciones de los potenciales electrón-electrón del funcional densidad para hallar la menor energía y con esta los orbitales moleculares y la energía de los orbitales. Desde un punto de vista práctico lo más importante de este método es que utiliza la aproximación de la energía cinética independiente de los electrones, similar al método de Hartee-Fock, en vez de utilizar el funcional de la energía cinética como el método de Thomas-Fermi.

Consideraremos dos funcionales, el correspondiente a la energía exacta del sistema $E[\rho(\mathbf{r})]$ y el funcional de Hartree-Fock $E_{\text{HF}}[\rho(\mathbf{r})]$.

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + V_{ee}[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.12)$$

$$E_{\text{HF}}[\rho(\mathbf{r})] = T_o[\rho(\mathbf{r})] + \underbrace{(V_H + V_x)}_V[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.13)$$

Seguindo la ecuación (4.12) los términos T y V_{ee} corresponden a la funcional energía cinética exacta y al funcional del potencial electrón-electrón exacto. La ecuación (4.13) consta del funcional T_o correspondiente a la energía cinética de un gas de electrones no interactuantes, V_H es el aporte de Hartree y V_x es la contribución de intercambio. Por lo tanto, el funcional para la contribución de la correlación es:

$$V_c[\rho(\mathbf{r})] = T[\rho(\mathbf{r})] + T_o[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.14)$$

La contribución del intercambio se define como aquella parte que está presente en la solución de Hartree-Fock y que está ausente en la solución de Hartree $E_H[\rho]$, por lo que el funcional de correlación será:

$$E_H[\rho(\mathbf{r})] = T_o[\rho(\mathbf{r})] + V_H[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.15)$$

$$V_x[\rho(\mathbf{r})] = V[\rho(\mathbf{r})] - V_H[\rho(\mathbf{r})] \quad (4.16)$$

De acuerdo con este desarrollo se puede escribir el funcional de Hohenberg-Kohn como:

$$\begin{aligned} E_{\text{HK}}[\rho(\mathbf{r})] &= T[\rho(\mathbf{r})] + V[\rho(\mathbf{r})] \\ &= T[\rho(\mathbf{r})] + V[\rho(\mathbf{r})] + T_o[\rho(\mathbf{r})] - T_o[\rho(\mathbf{r})] \\ &= V[\rho(\mathbf{r})] + T_o[\rho(\mathbf{r})] + \underbrace{(T[\rho(\mathbf{r})] - T_o[\rho(\mathbf{r})])}_{V_c[\rho(\mathbf{r})]} \\ &= V[\rho(\mathbf{r})] + T_o[\rho(\mathbf{r})] + V_c[\rho(\mathbf{r})] + V_H[\rho(\mathbf{r})] - V_H[\rho(\mathbf{r})] \\ &= V_H[\rho(\mathbf{r})] + T_o[\rho(\mathbf{r})] + V_c[\rho(\mathbf{r})] + \underbrace{V[\rho(\mathbf{r})] - V_H[\rho(\mathbf{r})]}_{V_x[\rho(\mathbf{r})]} \\ &= V_H[\rho(\mathbf{r})] + T_o[\rho(\mathbf{r})] + \underbrace{V_c[\rho(\mathbf{r})] + V_x[\rho(\mathbf{r})]}_{V_{xc}[\rho(\mathbf{r})]} \end{aligned} \quad (4.17)$$

En el funcional de H-K el término $V_{xc}[\rho]$ es el funcional de energía de correlación-intercambio el cual es desconocido formalmente. De esta forma podemos escribir el funcional de energía total $E_T[\rho]$ como:

$$E_T[\rho] = T_o[\rho] + V_H[\rho] + V_{xc}[\rho] + V_{ext}[\rho] \quad (4.18)$$

En este momento podríamos utilizar el segundo teorema de H-K para hallar la densidad electrónica del estado fundamental. En vez de eso lo que haremos es interpretar la expresión anterior como un funcional de un gas de electrones no interactuantes sujeto a dos potenciales externos, uno debido a los núcleos y otro debido a los efectos de correlación e intercambio. El Hamiltoniano correspondiente se conoce como Hamiltoniano de Kohn-Sham.

$$\begin{aligned} \hat{H}_{KS} &= \hat{T}_o + \hat{V}_H + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \\ &= -\frac{\hbar^2}{2me} \vec{\nabla}_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \int \frac{\rho(\vec{r}')}{|\vec{r}-\vec{r}'|} d\vec{r}' + \hat{V}_{xc} + \hat{V}_{ext} \end{aligned} \quad (4.19)$$

donde el potencial de correlación-intercambio está dado por el funcional derivada:

$$\hat{V}_{xc} = \frac{\partial V_{xc}[\rho]}{\partial \rho} \quad (4.20)$$

Teorema de Kohn-Sham: La densidad del estado fundamental para un sistema de N electrones es:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^N \phi_i(r) * \phi_i(r) \quad (4.21)$$

donde las funciones de onda del tipo de partícula simple $\phi_i(\mathbf{r})$ son las N soluciones de menor energía de la ecuación de Kohn-Sham:

$$H_{KS}\phi_i = E_i\phi_i \quad (4.22)$$

Este teorema cambia la perspectiva de Hohenberg-Kohn, para calcular la densidad del estado fundamental no es necesario que utilicemos el segundo teorema de H-K sino que podemos resolver ecuaciones familiares del tipo de Schrödinger para partículas simples y no interactuantes¹. De esta manera se gana en simplicidad sustituyendo un sistema de N electrones interactuantes por un sistema de N electrones no interactuantes en un potencial externo artificial.

Hay que notar que las funciones de onda ϕ_i y los valores propios de energía ϵ_i corresponden a la solución de un sistema de partículas simples no interactuantes y no tienen sentido físico. El teorema

¹ Si partimos de la ecuación de Schrödinger convencional no lleva a un problema mucho mayor ya que tendríamos un sistema de ecuaciones diferenciales acopladas debido a la interacción electrón-electrón.

de Kohn-Sham asegura que densidad del sistema de partículas no interactuantes calculada usando las funciones de onda ϕ_i es igual a la densidad electrónica real.

4.1.4. Funcionales de correlación-intercambio

En el método de Kohn-Sham, el funcional de correlación-intercambio es un elemento clave que influye en la validez del método [Tsuneda, 2014]. A lo largo de los años, se han desarrollado varios funcionales de DFT, como el Funcional de Aproximación de Densidad Local (LDA), el Funcional de Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA), el Funcional Meta-GGA, los Funcionales Híbridos y los Funcionales Semi-Empíricos [Tsuneda, 2014]. El Funcional LDA es adecuado para sistemas con densidades electrónicas homogéneas, mientras que el Funcional GGA es más adecuado para sistemas con densidades electrónicas no homogéneas [Tsuneda, 2014]. Los Funcionales Meta-GGA y Híbridos se han desarrollado para mejorar aún más la precisión de los cálculos de DFT, mientras que los Funcionales Semi-Empíricos se ajustan a los resultados experimentales mediante la introducción de parámetros empíricos [Tsuneda, 2014].

Aproximación de Densidad Local (LDA)

La aproximación más básica para calcular E_{xc} es la aproximación de densidad local LDA [Perdew, J. P., & Zunger, A. 1981]. Sin importar su simplicidad su uso ha tenido mucho éxito y es utilizada hasta hoy en día. Este funcional tiene la siguiente forma:

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(r)\epsilon_{xc}(\rho(r))dr \quad (4.23)$$

donde $\epsilon_{xc}(\rho(r))$ es una función de un gas homogéneo de electrones, el cual es conocido numéricamente. Se postula que la energía de correlación-intercambio de una densidad electrónica $\rho(r)$ puede ser calculada dividiendo el material en elementos infinitesimales de densidad constante. La energía total de correlación-intercambio se calcula como la suma de los aportes de los elementos de volumen infinitesimal llenos de un gas de electrones homogéneo. Inicialmente se pensó que los resultados del funcional LDA serían apropiados para casos donde la densidad electrónica no tuviera una variación muy grande, pero ha demostrado ser muy acertada para describir muchos otros casos [S. Cottenier, 2013].

Aproximación del Gradiente Generalizado (GGA)

Los funcionales GGA tienen la forma general [Perdew, J. P., et al. 1996]:

$$E_{xc}^{GGA} = -\frac{1}{2} \sum_i \int \rho_i^{4/3} K_i d^3r \quad (4.24)$$

El factor adimensional K_i es expresado en función del factor sin dimensiones x_i :

$$x_i = \frac{|\nabla\rho_i|}{\rho_i^{4/3}} \quad (4.25)$$

Existen varios funcionales GGA con diferencias en como definen K_i y x_i . Viendo la Figura 4.1. se puede apreciar que las mayores diferencias se obtienen para valores grandes de x_i . Los funcionales GGA se caracterizan por mostrar grandes diferencias en la zona de baja densidad electrónica y/o alta gradiente de la densidad. En la Figura 4.1 se caracterizan distintos funcionales GGA como el funcional de Becke 1988 (B88) [Becke, A. D. 1988], el funcional de Perdew-Wang 1991 (PW91) [Perdew, J. P. & Wang, Y., 1992], el funcional de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [Perdew, J. P., 1996] y el funcional PBE revisado (revPBE) [Zhang, Y., & Yang, W. 1998].

El funcional B88 es uno de los primeros funcionales de GGA y se basa en el uso de un factor de gradiente para la energía de intercambio. El funcional PW91 es una mejora del B88 que incorpora un término adicional para tener en cuenta la densidad electrónica en la región de alta gradiente. El funcional PBE es una aproximación GGA ampliamente utilizada que incluye términos adicionales para corregir la sobrestimación del B88 y mejorar la descripción de los enlaces químicos. El funcional revPBE es una revisión del funcional PBE que ha sido ajustado para mejorar la descripción de la energía de disociación de enlaces.

En términos de precisión, los funcionales PBE y revPBE se consideran generalmente más precisos que B88 y PW91 en una variedad de sistemas. Sin embargo, la elección del funcional depende del sistema y las propiedades específicas que se están calculando. En general, es recomendable probar varios funcionales y comparar los resultados para determinar el funcional más adecuado para un cálculo específico.

Es importante tener en cuenta que los funcionales GGA son solo aproximaciones y pueden no ser adecuados para ciertos sistemas y propiedades. En estos casos, se pueden utilizar aproximaciones más sofisticadas, como los funcionales híbridos o los funcionales meta-GGA [Tao, J., & Perdew, J. P., 2005; Sun, J., & Perdew, J. P. 2015; Heyd, J., Scuseria, et al. 2003].

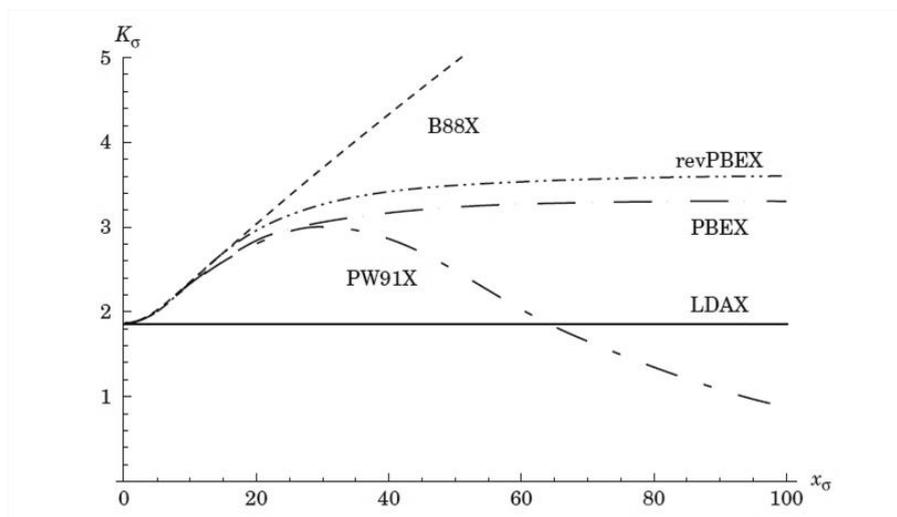


Figura 4.1. Gráfico de K_i vs x_i para varios funcionales GGA (Tsuneda T., 2014).

4.2. Teoría del Funcional Densidad Perturbada

Las propiedades físicas de interés suelen estar relacionadas con las funciones de respuesta, las cuales resultan de la aplicación de una perturbación a un sistema en equilibrio. Estas funciones se derivan de la segunda, tercera o de mayor orden de la energía total con respecto a la perturbación aplicada, siendo los desplazamientos atómicos, los campos eléctricos o magnéticos homogéneos y las tensiones algunos ejemplos comunes de perturbaciones.

Las propiedades físicas se dividen en primer, segundo y tercer orden, y están relacionadas con la derivada primera, segunda y tercera de la energía total, respectivamente (derivadas respecto a q). Por ejemplo, las fuerzas, las tensiones, el momento dipolar y otras propiedades similares se encuentran en el primer orden, mientras que la matriz dinámica de los fonones, las constantes elásticas, la susceptibilidad magnética, las cargas efectivas de Born, la piezoelectricidad y las tensiones internas se encuentran en el segundo orden. En cuanto al tercer orden, encontramos la susceptibilidad dieléctrica no lineal, la interacción fonón-fonón, el parámetro de Grüneisen y las constantes elásticas anarmónicas.

La aplicación de DFT es una técnica extremadamente poderosa para calcular la estructura electrónica en el estado fundamental en materiales en estado bulk, nanoestructuras o en moléculas. A pesar de que formalmente DFT solo permite calcular la densidad electrónica y la energía total del estado fundamental, existen fallas bien conocidas en la representación de los estados electrónicos excitados. Sin embargo, si al estado fundamental se le aplica una pequeña perturbación, de forma

que el estado excitado esté aún cerca del estado fundamental, es posible aplicar el tratamiento de mecánica cuántica tradicional, dando lugar a la Teoría del Funcional Densidad Perturbada (DFPT).

La teoría de DFPT ha sido particularmente exitosa en la descripción de muchas cantidades físicas experimentales observables, permitiendo el cálculo eficiente y preciso de la respuesta electrónica lineal a una perturbación externa una vez que se ha calculado el estado electrónico fundamental por medio de DFT. Existen dos formalismos de DFPT propuestos uno por Baroni & Resta [S. Baroni & R. Resta, 1988] y otro por Gonze & Lee [X. Gonze and C. Lee, 1997]. Ambos enfoques son esencialmente equivalentes, aunque presentan diferencias en su implementación, lo que puede llevar a que un método sea preferible al otro. El formalismo de Baroni & Resta se centra en la obtención de una serie de ecuaciones que pueden ser resueltas utilizando la función de Green, mientras que el formalismo de Gonze & Lee se basa en una expansión perturbativa del funcional de energía de Khon-Sham, lo que lleva a un problema variacional.

El estado fundamental electrónico calculado por DFT minimizando el funcional de la densidad electrónica:

$$E_{el}[\rho(\lambda)] = \sum_1^{N_e} \langle \psi_i(\lambda) | (T + V_{ext}(\lambda)) | \psi_i(\lambda) \rangle + Exc[\rho(\lambda)] \quad (4.26)$$

siempre que se verifique la ortogonalidad de los orbitales de Khon-Sham.

$$\langle \psi_i(\lambda) | \psi_j(\lambda) \rangle = \delta_{ij} \quad (4.27)$$

La densidad electrónica está dada por:

$$\rho(r, \lambda) = \sum_{N=1}^{N_e} \psi_i^*(r, \lambda) \psi_i(r, \lambda) = \rho^{(0)}(r) + \lambda \rho^{(1)}(r) + \lambda^2 \rho^{(2)}(r) + \dots \quad (4.28)$$

donde la minimización puede realizarse utilizando el método de los multiplicadores de Lagrange.

En el caso no perturbado ($\lambda = 0$) se asume que el estado fundamental puede obtenerse exactamente y que el potencial de perturbación se conoce para todos los órdenes. Pero no dejemos de lado el objetivo de la teoría que es obtener las derivadas de la energía en el estado fundamental respecto a la perturbación. La teoría de perturbaciones se demuestra que la primera corrección de la energía electrónica puede calcularse partiendo de las funciones de onda de orden cero y el potencial

de perturbación de primer orden, el cual es el teorema Hellmann-Feynman para DFT [Sholl D. & Steckel J.A, 2015]:

$$E_{el}^{(1)} = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \psi_i^{(0)} | H^{(1)} | \psi_i^{(0)} \rangle = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \psi_i^{(0)} | (T + V_{ext}(\lambda))^{(1)} | \psi_i^{(0)} \rangle + \left. \frac{dExc[\rho^{(0)}]}{d\lambda} \right|_{\lambda=0} \quad (4.29)$$

Una vez que se obtiene el cambio en la función de onda de primer orden $\psi_i^{(1)}$, con ello se puede calcular el cambio de la densidad electrónica:

$$\rho^{(1)}(r) = \sum_{i=1}^{N_e} \left[\psi_i^{*(1)}(r) \psi_i^{(0)}(r) + \psi_i^{*(0)}(r) \psi_i^{(1)}(r) \right] \quad (4.30)$$

Luego el cambio en el Hamiltoniano de primer orden se calcula como:

$$H^{(1)} = T^{(1)} + V_{ext}^{(1)} + V_{xc}^{(1)} = T^{(1)} + V_{ext}^{(1)} + \int \left. \frac{\partial^2 E_{xc}}{\partial \rho(r) \partial \rho(r')} \right|_{\rho^{(0)}} \rho^{(1)}(r') dr' \quad (4.31)$$

La derivada de segundo orden de la energía electrónica puede obtenerse por una expresión no variacional:

$$E_{el}^{(2)} = \sum_{i=1}^{N_e} \langle \psi_i^{(0)} | H^{(2)} | \psi_i^{(0)} \rangle + \sum_{i=1}^{N_e} \langle \psi_i^{(0)} | H^{(1)} | \psi_i^{(1)} \rangle \quad (4.32)$$

Esta ecuación muestra que la variación de segundo orden de la energía queda completamente determinada por la derivada de primer orden de funciones de onda. DFPT muestra que las correcciones de tercer orden de energía pueden calcularse conociendo la corrección de primer orden de la función de onda. Estos resultados son más generales y son consecuencia del teorema “2n+1” de mecánica cuántica. Este teorema dice que obteniendo la derivada de orden n de las funciones de onda permite calcular la derivada de la energía hasta el orden 2n+1.

4.2.1. Fonones

Para describir las vibraciones en un cristal a nivel cuántico, es común utilizar la aproximación de Born-Oppenheimer, que asume que las masas de los núcleos son mucho mayores que las de los electrones, por lo que los núcleos se mueven mucho menos que los electrones y pueden considerarse estáticos. En esta aproximación, los grados de libertad de los núcleos y los electrones pueden desacoplarse en el Hamiltoniano y el cálculo de la energía total se realiza en dos pasos. En primer

lugar, se supone que la energía cinética de los núcleos es constante y se puede sacar del Hamiltoniano total. El Hamiltoniano resultante depende paraméricamente de las posiciones de los núcleos R y describe el problema de los electrones interactuantes moviéndose en un campo electrostático generado por los núcleos en posiciones fijas:

$$H_{BO}(R) = -\frac{1}{2} \sum_i \frac{\partial^2}{\partial r_i^2} + \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{1}{|r_i - r_j|} - \sum_{i,\kappa} \frac{Z_\kappa}{|r_i - R_\kappa|} + \frac{1}{2} \sum_{\kappa \neq \mu} \frac{Z_\kappa Z_\mu}{|R_\kappa - R_\mu|} \quad (4.33)$$

donde r son las coordenadas de los electrones, las letras (i,j) e (κ,μ) denotan los electrones y los núcleos respectivamente, y Z son las cargas nucleares. El primer término del Hamiltoniano representa la energía cinética de los electrones, el segundo potencial de repulsión electrón-electrón y los dos últimos el potencial de atracción núcleo-electrón y el de repulsión núcleo-núcleo respectivamente. La ecuación anterior puede ser resuelta fácilmente por DFT para dar la energía fundamental de Born-Oppenheimer del sistema $E_{BO}(R)$. Luego la energía cinética del núcleo es agregada para calcular la energía total, que resulta en la ecuación de Schrödinger para el movimiento de los núcleos que determina la dinámica de redes del sistema:

$$\left(-\frac{1}{2} \sum_\kappa \frac{1}{M_\kappa} \frac{\partial^2}{\partial R_\kappa^2} + E_{BO}(R) \right) \psi(R) = E \psi(R) \quad (4.34)$$

donde E es la energía total y M_κ son las masas de los átomos.

Si el sistema que estamos tratando es periódico, entonces puede ser descrito como una repetición infinita de la celda unidad. Digamos que un vector R identifica la posición de una imagen de la celda unidad con respecto a un origen, κ es un subíndice que identifica al núcleo dentro de la celda y α es una etiqueta que indica la dirección cartesiana. Por tanto, la posición de un núcleo puede describirse por:

$$R_{\kappa\alpha} = R_\kappa + R^\alpha \quad (4.35)$$

Sin embargo, los núcleos no están fijos a sus posiciones de equilibrio (0 K) sino que experimentan pequeños desplazamientos en torno a sus posiciones de equilibrio \vec{R}_κ^α dadas por el vector $u_{R\kappa\alpha}$. Aquí los desplazamientos con respecto al tiempo pueden describirse por:

$$\vec{R}_\kappa^\alpha(t) = \vec{R}_\kappa^\alpha + \vec{u}_\kappa^\alpha = \vec{R}^\alpha + \vec{R}_\kappa + \vec{u}_\kappa^\alpha \quad (4.36)$$

Recordando la aproximación adiabática en la que el movimiento de los electrones está en su estado basal a pesar del movimiento de los iones. Entonces la energía de Born-Openheimer puede ser representada en series de Taylor como sigue:

$$E_{BO}(u) = E_{BO}^0 + \sum_{R_{\kappa\alpha}} \left(\frac{\partial E_{BO}}{\partial R_{\kappa\alpha}} \right) u_{\kappa\alpha} + \sum_{R_{\kappa\alpha}} \sum_{R_{\kappa'\alpha'}} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E_{BO}}{\partial R_{\kappa\alpha} \partial R_{\kappa'\alpha'}} \right) u_{\kappa\alpha} u_{\kappa'\alpha'} + \dots \quad (4.37)$$

donde E_{BO}^0 es la energía del estado sin perturbar y puede calcularse por la teoría clásica de DFT. En este caso el término de primer orden representa la fuerza sobre los núcleos la cual desaparece debido a que se evalúa en la posición de equilibrio quedando:

$$E_{BO}(u) = E_{BO}^0 + \sum_{R_{\kappa\alpha}} \sum_{R_{\kappa'\alpha'}} \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 E_{BO}}{\partial R_{\kappa\alpha} \partial R_{\kappa'\alpha'}} \right) u_{\kappa\alpha} u_{\kappa'\alpha'} + \dots \quad (4.38)$$

Entonces si en esta ecuación despreciamos los términos donde la derivada es mayor a segundo orden, debido a que el aporte de las derivadas terceras y siguientes es menor, nos da lugar a lo que llamamos la aproximación armónica. Los efectos no armónicos como el coeficiente de expansión térmica se deben a los términos de mayor orden que no son incluidos aquí y se verán más adelante.

De la primera derivada de la energía, se puede calcular la fuerza sobre cada átomo. Por tanto, la fuerza sobre un ion estará dada por:

$$\vec{F}_{\kappa\alpha} = M_{\kappa} \vec{a}_{\kappa\alpha} = - \frac{\partial E}{\partial u_{\kappa\alpha}} \quad (4.39)$$

$$M_{\kappa} \frac{d^2 u_{\kappa\alpha}(t)}{dt^2} = - \frac{\partial E}{\partial u_{\kappa\alpha}} \quad (4.40)$$

$$M_{\kappa} \frac{d^2 u_{\kappa\alpha}(t)}{dt^2} = - \frac{\partial E}{\partial u_{\kappa\alpha}} = - \sum_{R_{\kappa'\alpha'}} \left(\frac{\partial^2 E_{BO}}{\partial R_{\kappa\alpha} \partial R_{\kappa'\alpha'}} \right) u_{\kappa'\alpha'} \quad (4.41)$$

Para cada átomo hay 3 ecuaciones, por lo que habrá 3N ecuaciones por celda unidad. Las ecuaciones diferenciales estarán acopladas y las soluciones serán de la forma de ondas planas:

$$u_{R\vec{q}}(t) = \eta_{R\vec{q}}(\kappa\alpha) e^{i(\vec{q}\cdot\vec{R} - \omega_{\vec{q}}t)} \quad (4.42)$$

Sustituyendo estas ecuaciones en las ecuaciones de movimiento:

$$\begin{aligned}
 -M_{\kappa}\omega^2\eta_{R\vec{q}}(\kappa\alpha)e^{i(\vec{q}\cdot\vec{R}-\omega t)} &= -\sum_{\kappa'\alpha'}\left(\frac{\partial^2 E}{\partial R_{\kappa\alpha}\partial R_{\kappa'\alpha'}}\right)\eta_{R\vec{q}}(\kappa'\alpha')e^{i(\vec{q}\cdot\vec{R}-\omega t)} \\
 -M_{\kappa}\omega^2\eta_{m\vec{q}}(\kappa\alpha) &= -\sum_{\kappa'\beta}\left[\sum_b\left(\frac{\partial^2 E}{\partial u_{\kappa\alpha}^a\partial u_{\kappa'\beta}^b}\right)e^{i\vec{q}\cdot(\vec{R}_b-\vec{R}_a)}\right]\eta_{m\vec{q}}(\kappa'\beta)
 \end{aligned}
 \tag{4.43}$$

Como $C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(a,b) = \frac{\partial^2 E}{\partial u_{\kappa\alpha}^a\partial u_{\kappa'\beta}^b}$

$$M_{\kappa}\omega^2\eta_{m\vec{q}}(\kappa\alpha) = \sum_{\kappa'\beta}\left[\sum_b C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(0,b)e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_b}\right]\eta_{m\vec{q}}(\kappa'\beta)
 \tag{4.44}$$

El término que está entre paréntesis es la transformada de Fourier de las constantes de fuerza interatómicas en el espacio real.

$$\tilde{C}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(\mathbf{q}) = \frac{1}{N}\sum_{a,b} C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(a,b)e^{-i\vec{q}\cdot(\vec{R}_a-\vec{R}_b)} = \frac{1}{N}\sum_b C_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(0,b)e^{i\vec{q}\cdot\vec{R}_b}
 \tag{4.45}$$

Entonces el movimiento de los átomos puede ser descrito por las siguientes ecuaciones dinámicas:

$$M_{\kappa}\omega^2\eta_{m\vec{q}}(\kappa\alpha) = \sum_{\kappa'\beta}\tilde{C}_{\kappa\alpha,\kappa'\beta}(\mathbf{q})\eta_{m\vec{q}}(\kappa'\beta)
 \tag{4.46}$$

Para cada valor de \vec{q} existe un sistema de ecuaciones lineales que puede representarse en forma matricial como:

$$(\tilde{C}(\vec{q}))_{3N\times 3N}(\eta(\vec{q}))_{3N\times 1} = \omega^2(\vec{q})(M_{\kappa}\delta_{\kappa\kappa'}\delta_{\alpha\beta})_{3N\times 3N}(\eta(\vec{q}))_{3N\times 1}
 \tag{4.47}$$

4.3. Cálculos de estados de transición

4.3.1. El método NEB

Un problema común en los problemas de química teórica y física de la materia condensada es el cálculo de los estados de transición, por ejemplo, en reacciones químicas y procesos de difusión. En ambos casos la configuración de los átomos cambia de alguna forma durante la transición. La interacción entre átomos puede ser obtenida de la solución de Schrödinger, aunque muchas veces tiene una demanda de tiempo computacional muy alto.

El método de la banda elástica empujada (NEB: nudge elastic band method) es una técnica ampliamente utilizada para encontrar el camino de mínima energía (MEP: minimum energy path) y el punto silla que conecta dos mínimos locales de energía en sistemas moleculares y de materiales. En este método, se crea una serie de imágenes del sistema y se conectan mediante "resortes" ficticios para formar un camino entre la configuración del reactante R y la configuración del producto P. Las imágenes se generan inicialmente interpolando linealmente entre R y P. Luego, se aplica un algoritmo de optimización para relajar las imágenes y encontrar el MEP y el punto silla. El método NEB ha demostrado ser una herramienta valiosa en el estudio de reacciones químicas y procesos de difusión en sólidos y superficies, así como en la simulación de transiciones de fase y propiedades termodinámicas [Henkelman, G., et al. 2000; Henkelman, G., & Jónsson, H. 2000].

La serie de imágenes denotada como $[R_0, R_1, \dots, R_N]$ donde los puntos de los extremos son fijos y denotados como $R_0 = R_N$ lo cual deja una cantidad de $N-1$ imágenes intermedias a optimizar. La forma más sencilla de hacer esto es construir una función S:

$$S(R_1, \dots, R_N) = \sum_{i=1}^{N-1} E(R_i) + \sum_{i=1}^N \frac{k}{2} (R_i - R_{i-1})^2 \quad (4.48)$$

y se minimiza respecto a las imágenes R_1, \dots, R_N . Este proceso imita a una banda elástica hecha por $N-1$ puntos y N resortes de constante k . La formulación del método NEB presenta un problema en el que la banda elástica siempre está fija en los extremos. Esto puede resultar en que la banda elástica se corte en las esquinas y se salga del MEP cuando el MEP está curvado, debido a las fuerzas del resorte. Además, la energía de las imágenes tiende a ser subestimada, lo que resulta en una menor resolución en la zona del punto silla, donde se necesita mayor precisión [Henkelman, G., & Jónsson, H. 2000].

Afortunadamente, estos problemas se pueden solucionar fácilmente mediante la proyección de las fuerzas, lo que se conoce como "empujar" o "nudging". El corte de las esquinas se debe a la componente perpendicular de la fuerza del resorte, mientras que el corrimiento hacia abajo de las

imágenes se debe a la componente paralela de la fuerza al resorte, debido a la interacción entre los átomos.

Para resolver estos problemas, se puede estimar el vector unitario de la tangente al camino de cada imagen, que se denomina $\hat{\tau}_i$. De esta manera, la fuerza en cada imagen solo debería contener la componente paralela de la fuerza del resorte y la componente real de la fuerza verdadera. De esta manera, se pueden obtener resultados más precisos y confiables en la zona del punto silla, lo que resulta en una mejor resolución del MEP y una mayor precisión en la simulación de procesos de difusión y reacciones químicas en sólidos y superficies. Teniendo un estimado del vector unitario de la tangente al camino de cada imagen, que llamaremos $\hat{\tau}_i$, la fuerza en cada imagen debería contener únicamente la componente paralela de la fuerza del resorte y la componente real de la verdadera:

$$F_i = -\nabla E(R_i)_\perp + F_i^S \cdot \hat{\tau}_i \hat{\tau}_i \quad (4.49)$$

donde $\nabla E(R_i)$ es el gradiente de la energía respecto a las coordenadas atómicas en el sistema de la imagen i y F_i^S es la fuerza del resorte actuando en la imagen i . La componente perpendicular del gradiente es obtenida substrayendo la componente paralela:

$$\nabla E(R_i)_\perp = \nabla E(R_i) - \nabla E(R_i) \cdot \hat{\tau}_i \hat{\tau}_i \quad (4.50)$$

Además de forma de asegurar que las imágenes estén equidistantes (cuando todos los resortes usan la misma constante k), incluso en regiones de alta curvatura cuando el ángulo entre $R_i - R_{i-1}$ y $R_{i+1} - R_i$ se desvía significativamente de 0° , la fuerza del resorte debe ser calculada como

$$F_{i\parallel}^S = k(|R_{i+1} - R_i| - |R_i - R_{i-1}|) \hat{\tau}_i \quad (4.51)$$

La implementación de la metodología NEB, es bastante sencilla basándose en los códigos de DFT como el VASP. En primera instancia se evalúa la energía y el gradiente de la energía para cada imagen, luego en base a las coordenadas atómicas y la energía de cada imagen se estima localmente la tangente para dos imágenes consecutivas, se calcula la proyección perpendicular al camino del gradiente y se suma la componente paralela de la fuerza del resorte. El cálculo del gradiente de potencial para varias imágenes del sistema puede realizarse en paralelo por ejemplo separando en cada nodo de la computadora una imagen. Por ejemplo, en varios de los cálculos que se realizaron en esta tesis fueron hechos de esta forma, con computadoras de procesador core i7 y con 8 nodos, lo cual permitió tener un máximo de 8 imágenes (sin tener en cuenta los el inicio y el final).

4.3.2. El método CI-NEB

Una mejora del método NEB ha sido realizada conocido como Climbing-Image NEB (CI-NEB) [G. Henkelman & H. Jónsson, 2000]. En esta una de las imágenes, la que resulta que tiene la energía más alta después de una, o posiblemente después de varios pasos de relajación, denotada como $i_{\text{máx}}$ es identificada, es llevada en energía colina arriba en la banda elástica. Esto es realizado llevando a cero la fuerza del resorte para esta imagen e incluyendo únicamente la componente paralela de la fuerza real. La imagen es entonces arrastrada colina arriba en la curva de energía y permite calcular con mayor precisión la energía del estado de transición.

4.4. Resumen

En este capítulo se da una introducción al método DFT que será utilizado a través de la tesis para realizar cálculos teóricos de estructura electrónica, estructura geométrica, análisis de carga, estabilidad termodinámica, energías de formación de vacancias, barreras de difusión de oxígeno. Esta herramienta nos permitirá comprender el papel del cobre en la estructura de los materiales y su impacto en los entornos locales.

Referencias

Baroni S. & Resta R. (1988). Linear response and polarizability in crystalline insulators and metals. *Physical Review Letters* 61, 27.

Becke A. D. (1988). Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Physical Review A*, 38(6), 3098.

Cottenier S. (2013). *Density Functional Theory and the Family of (L)APW-methods: a step-by-step introduction*. Springer Science & Business Media.

Gonze X & Lee C. (1997). Dynamical matrices, Born effective charges, dielectric permittivity tensors, and interatomic force constants from density-functional perturbation theory. *Physical Review B* 55, 10355.

Han C., Wei L., Cui P., Yang F., Wang H. (2020). Designing high-performance cathode materials for proton exchange membrane fuel cells using first-principles calculations. *Journal of Materials Chemistry A*, 8(13), 6459-6468.

Henkelman G., Uberuaga B. P., Jónsson H. (2000). A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of chemical physics*, 113(22), 9901-9904.

Henkelman G. & Jónsson H. (2000). Improved tangent estimate in the nudged elastic band method for finding minimum energy paths and saddle points. *The Journal of chemical physics*, 113(22), 9978-9985.

Heyd J., Scuseria G. E., Ernzerhof M. (2003). Hybrid functionals based on a screened Coulomb potential. *The Journal of Chemical Physics*, 118(18), 8207-8215.

Perdew J. P. & Zunger A. (1981). Self-interaction correction to density-functional approximations for many-electron systems. *Physical Review B*, 23(10), 5048-5079.

Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical review letters*, 77(18), 3865.

Perdew J. P. & Wang Y. (1992). Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy. *Physical Review B*, 45(23), 13244-13249.

Perdew J. P., Burke K., Ernzerhof M. (1996). Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18), 3865-3868.

Sholl D. & Steckel J.A. (2015). *Density Functional Theory: A Practical Introduction* (Wiley).

Sun J. & Perdew J. P. (2015). Testing the strongly constrained and appropriately normed (SCAN) meta-generalized gradient approximation for general solids and surfaces. *Physical Review Letters*, 115(3), 036402.

Tao J. & Perdew J. P. (2005). Climbing the density functional ladder: Nonempirical meta-generalized gradient approximation designed for molecules and solids. *Physical Review Letters*, 95(14), 146401.

Tsuneda T. (2014). Recent developments in density functional theory and its applications to materials science. *Journal of the Ceramic Society of Japan*, 122(1427), 411-419.

Yu M., Li J., Jia L., Liu X. (2014). First-principles calculations of metal oxide cathodes for solid oxide fuel cells. *RSC Advances*, 4(75), 39852-39861.

Zhang, Y., & Yang, W. (1998). Comment on "Density functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas". *Physical Review Letters*, 80(4), 890.

5. Resultados y discusión

5.1 Síntesis y caracterización del $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$

5.1.1. Introducción

Debido a la menor flexibilidad del poder redox del hierro en comparación al cobalto, los óxidos con estructura perovskitas basados en hierro han atraído la atención como sustitutos de las cobaltitas. El sistema $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ ha demostrado tener un alto flujo de permeación de oxígeno y una gran estabilidad de la fase con la temperatura. Sin embargo, este material presenta una menor actividad que los cátodos basados en cobalto por su menor conductividad eléctrica e iónica. Esto hace que sea necesario sustituir el Fe por otro metal para aumentar la actividad.

La perovskita $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ fue propuesta casi al mismo tiempo en 2010 como un posible cátodo debido a que actúa como un MIEC [Efimov K., et al. 2010; Zhao L., et al. 2010; Zhao L., et al. 2010]. En los óxidos tipo perovskita, el Fe se encuentra con estados de oxidación entre +4 o +3 y el Cu está presente en estados de oxidación +2 o +3. Una sustitución del $\text{Fe}^{+3/+4}$ por $\text{Cu}^{+2/+3}$ aumenta el nivel de defectos (δ) lo que permite tener caminos por donde se produzca la migración de iones oxígeno o vacancias. El $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ demostró tener una conductividad eléctrica con un máximo de 42 S.cm^{-1} a 617°C (890K) comparable a la mostrada por el $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($45\text{-}50 \text{ S.cm}^{-1}$ a 547°C o 820K) [Efimov K., et al., 2010] que es uno de los cátodos con mejores desempeños encontrados. El $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ se caracterizó por EIS con el electrolito CSO dando un ASR de $0.137 \Omega.\text{cm}^2$ a 700°C y una densidad de potencia máxima de 718 mW.cm^2 a 700°C usando una celda $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta} / \text{CSO} / \text{NiO-CSO}$ [Zhao L., et al. 2010].

5.1.2. Síntesis del $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ por combustión de gel asistida

El polvo policristalino de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSFCu) fue sintetizado utilizando los reactivos $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ (99.99 %, Sigma-Aldrich), $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (99.9 %, Sigma-Aldrich), $\text{Fe}(\text{C}_5\text{H}_7\text{O}_2)_2$ (99.99 %, Sigma-Aldrich) y $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (99.99 %, Sigma-Aldrich) como fuente de iones metálicos. Cantidades estequiometrias de los reactivos fueron agregadas a un vaso de bohemia (volumen 800 ml) con 10 ml de agua destilada. Se agregó EDTA (99.4-100.6 %, Sigma-Aldrich) en su forma de ácido protonado en una relación de 1.1:1 EDTA/iones metálicos. En esta ruta de síntesis el EDTA se usa como complejante-combustible.

Se agregó HNO_3 (70 %, Sigma-Aldrich) y NH_4OH (28.0-30.0 %, Sigma-Aldrich) para formar NH_4NO_3 in-situ y favorecer la autoignición de la mezcla. El agua de la solución se evaporó lentamente mientras se agitaba constantemente la solución en una plancha con agitador magnético. Se agregó un exceso de NH_4OH hasta llevar el pH a 10 para mejorar el efecto quelante del EDTA. Cuando se lleva a sequedad, se forma un gel y se aumenta la temperatura de la plancha hasta que ocurre la autoignición. Las cenizas de la combustión son molidas en un mortero para uniformizar la composición y luego prensadas a 25MPa en pastillas de 13mm de diámetro. Finalmente, las pastillas se calcinan en horno de tubo con una rampa de $5^\circ\text{C}/\text{min}$ hasta 850°C y se mantiene la temperatura por 3 horas para así obtener el polvo de BSFCu.

5.1.3. Microscopía de transmisión de electrones

La caracterización morfológica de las muestras se realizó por microscopía de transmisión de electrones (TEM: transmission electron microscopy) usando un equipo Philips CM 200 UT del Laboratorio de Caracterización de Materiales, Centro Atómico Bariloche, Comisión Nacional de Energía Atómica (CAB-CNEA). La Figura 5.1 muestra imágenes obtenidas por TEM. Las partículas mostradas, si bien poseen un diámetro de aproximadamente 150 nm, se puede ver que en torno a ella existen muchas partículas de tamaño mucho menor. El resultado de la síntesis de combustión de gel asistida para la muestra $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ no dio un tamaño de partícula uniforme, sino que por lo contrario, existe una distribución muy amplia de tamaños. Esto es producto de las altas temperaturas locales en zonas de la muestra durante la autoignición lo que lleva a un crecimiento del tamaño de partícula y zonas de menor temperatura que dan menores tamaños.

El histograma de tamaños de partícula realizado (Figura 5.2) muestra la alta dispersión en los tamaños de partícula. Se muestrearon 174 partículas de las cuales con una media de tamaños de 119 ± 140 nm (claramente la distribución no es Gaussiana y la incertidumbre de la distribución es muy grande).

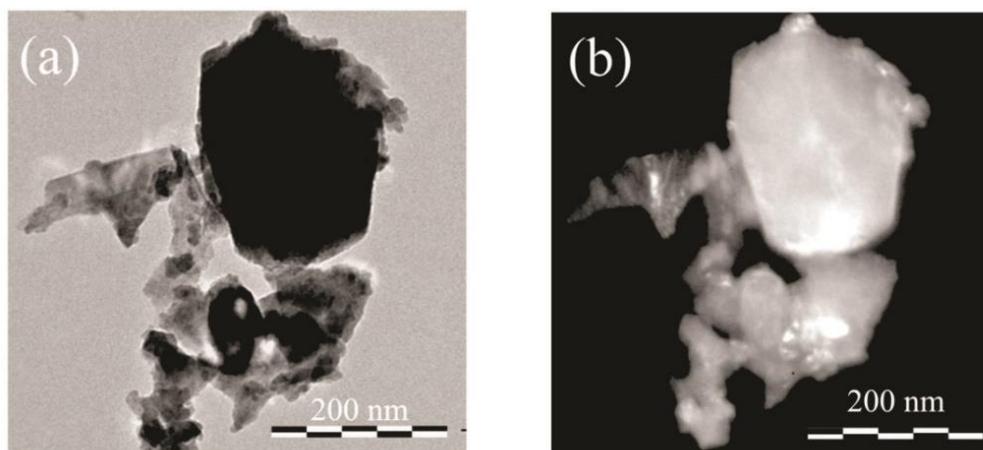


Figura 5.1. Imagen de TEM de: (a) campo oscuro y (b) campo claro.

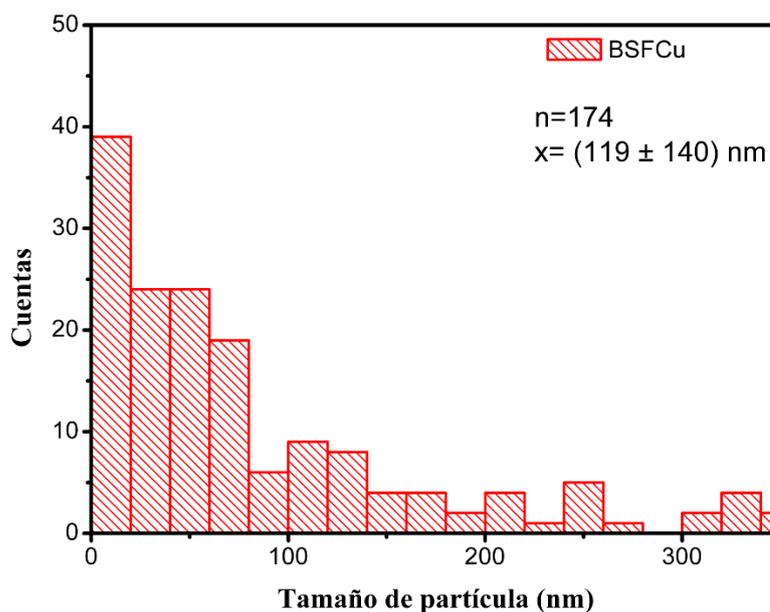


Figura 5.2. Histograma de tamaño de partícula para la síntesis del $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSFCu).

5.1.4. Caracterización estructural

Medidas de difracción de polvo fueron realizadas para el seguimiento de la reacción y confirmación de la obtención de fase. Las medidas se realizaron en un difractómetro Rigaku Ultima IV en un rango de $10^\circ \leq 2\theta \leq 70^\circ$, un avance de $0.02^\circ/\text{paso}$ y tiempo de conteo de $2\text{s}/\text{paso}$. Estas medidas sirvieron para confirmar la formación de la fase y ver la evolución del tamaño de cristalita con la temperatura. El paso final de la síntesis por combustión de gel consiste en una calcinación de la muestra de forma de obtener un polvo con una composición homogénea. En la Figura 5.3 se ve que en los diagramas de 800°C y 850°C aparecen pequeños picos en $2\theta \sim 24.5^\circ$ y 35.6° debido a la

formación de CuO. En el diagrama de la muestra calcinada a 900°C estos picos desaparecen y por tanto es la temperatura óptima para formar la fase BSFCu por la ruta de síntesis descrita. Sin embargo, observando la Figura 5.4 podemos ver que a medida que aumentamos la temperatura de calcinación los picos tienden a ser cada vez más finos asociado al crecimiento de granos por sinterizado de la muestra.

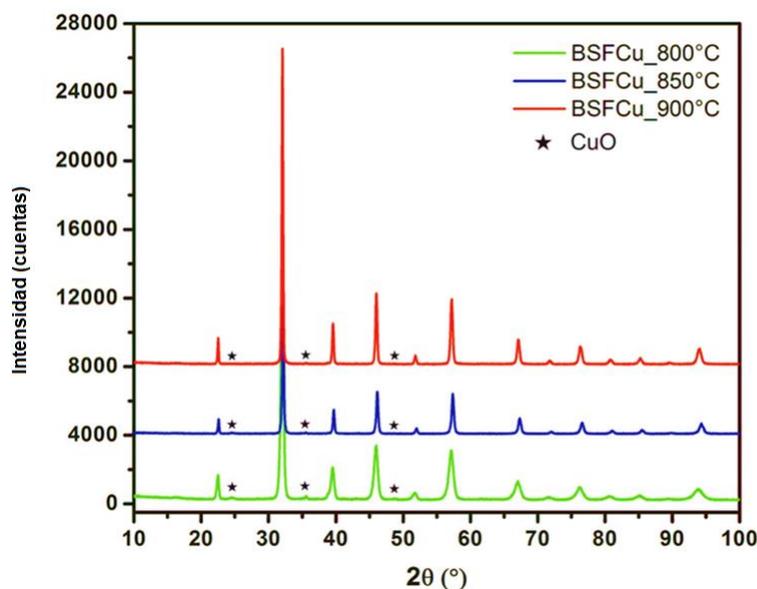


Figura 5.3. Se muestra la obtención del BSFCu calcinando las fases por 3 horas a 800°C, 850°C y 900°C.

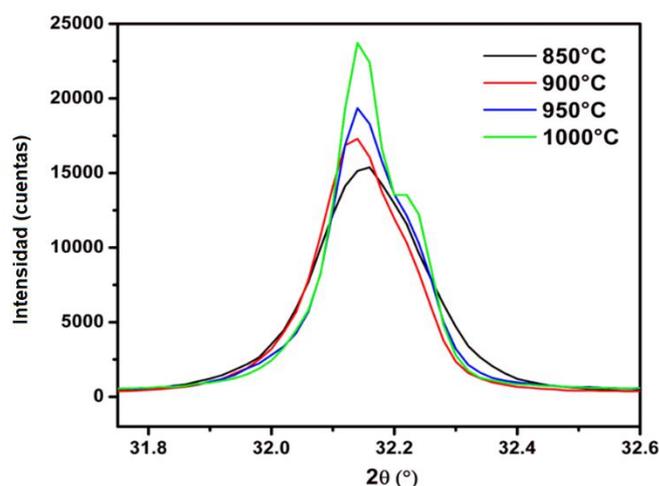


Figura 5.4. Evolución del pico de difracción (110) con la temperatura.

La caracterización estructural fue realizada con datos del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (Campinas, Brasil) y refinando los diagramas de polvo por el método de Rietveld usando el software FullProf [Rietveld H. 1969; Rodríguez-Carvajal J. 1993; Rodríguez-Carvajal J. 1993]. El óxido BSFCu tiene una estructura tipo perovskita que cristaliza en el grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (#221).

En la estructura perovskita ideal como se muestra en la Figura 5.5, los cationes B están coordinados por 6 oxígenos y los cationes A por 12 oxígenos. El sitio A está tiene una relación 1:1 de Ba y Sr, mientras que el sitio B se ocupa con una relación 1:5 de Cu y Fe. El nivel de defectos para este material es $\delta \sim 0.375$ lo que corresponde a 1/8 del sitio del oxígeno vacante. Este alto contenido de defectos se debe mayormente a la incorporación de $\text{Cu}^{+2/+3}$ que tiene un menor estado de oxidación que el $\text{Fe}^{+3/+4}$. Esto no asegura que la movilidad de vacancias se favorezca, pero sí que aumente la cantidad de sitios por donde el oxígeno puede migrar.

En la Figura 5.6 se muestra el diagrama de polvo con radiación sincrotrón ajustado por el método de Rietveld tomando en cuenta la fase primaria el BSFCu y como fase secundaria el óxido de cobre CuO (ver tick-marcks correspondientes a las reflexiones). El refinamiento, tiene muy buenos parámetros de ajustes convergiendo con valores de R_{wp} y χ^2 de 7.52 y 1.20 respectivamente. La Tabla 5-1 resume los resultados del refinamiento. La cuantificación de la fase secundaria CuO dio un 0.54% en peso. Los picos más notorios del CuO aparecen en 2θ igual a 28.45° y 31.0° , diferentes a los observados en la caracterización primaria debido a que la longitud de onda de la radiación es diferente. Los picos asociados a la fase BSFCu tienen un ancho apreciable por el bajo tamaño de los dominios cristalinos o cristalita. Este tamaño de cristalita promedio calculado a partir del refinamiento es de 18.4 nm.

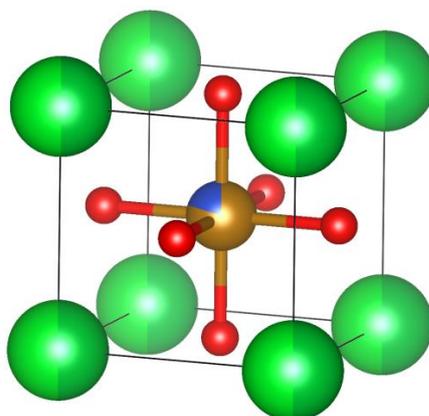
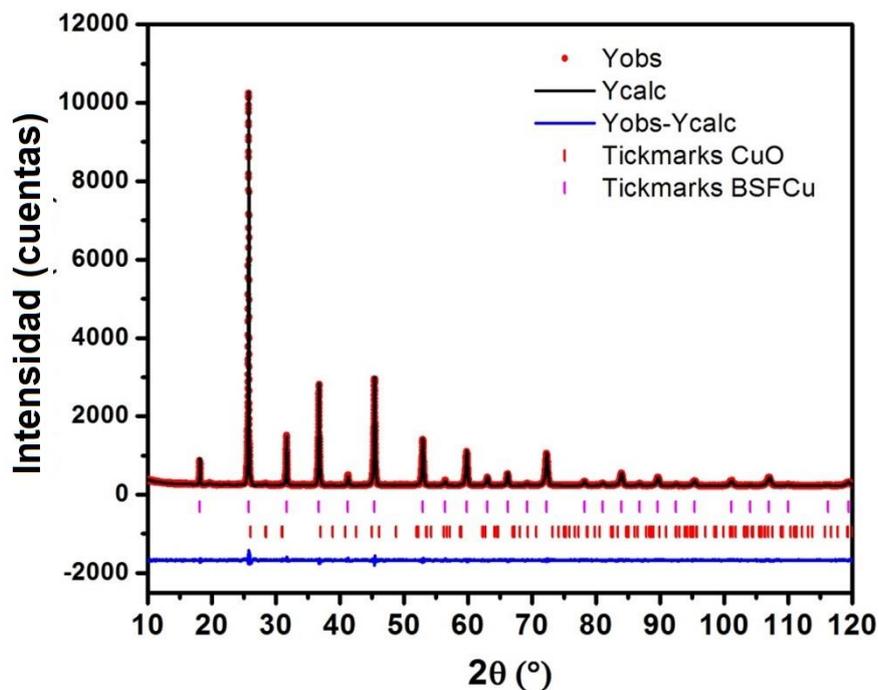


Figura 5.5. Óxido con estructura perovskita ABO_3 . En verde se muestran los átomos de Ba y Sr con relación 1:1. En azul y marrón se muestran los átomos de Cu y Fe con relación 1:5.

Más contraste en el sitio A



Color rojo y magenta

Figura 5.6. Diagrama de rayos X de sincrotrón ajustado por el método de Rietveld. Puntos rojos: datos experimentales, negro: modelo de ajuste, tickmarks magenta: posición de las reflexiones del $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$, tickmarks rojos: posición de las reflexiones del CuO y azul: curva de diferencia entre los datos y el modelo.

Tabla 5-1. Información estructural obtenida por el método de Rietveld para la perovskita $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$.						
Grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (#221)		a=b=c=3.9389 (1) Å $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$			Parámetros de ajuste: $\chi^2=1.20$; Rp=10.1; Rwp=7.52	
Átomos	Sitio Wyckoff	x	y	z	Ocupación	Biso (Å ²)
Ba	1b	1/2	1/2	1/2	0.5	1.890 (5)
Sr	1b	1/2	1/2	1/2	0.5	1.890 (5)
Fe	1a	0	0	0	0.8	1.853(8)
Cu	1a	0	0	0	0.2	1.853(8)
O	3d	0	0	1/2	0.862 (1)	3.41 (3)
Tamaño medio de cristalita (nm)						18.4 (1)

5.1.5. Preparación de celdas simétricas

Para caracterizar la actividad para favorecer la reacción de reducción del oxígeno (RRO) sobre el BSFCu es necesario preparar celdas simétricas (BSFCu/electrolito/BSFCu). En el rango de operación de las IT-SOFCs, los electrolitos más indicados son los óxidos tipo perovskita LSGM o los óxidos de cerio $Ce_{1-x}Ln_xO_{2-\delta}$ (con Ln: Gd o Sm). A lo largo de este trabajo de tesis tomamos

como electrolito de referencia la composición $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO) que es uno de los más empleados para IT-SOFCs.

El electrolito $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ fue sintetizado por el método de combustión de gel y las cenizas calcinadas a 1000°C en un primer paso (CGO1000). La función del electrolito es separar los gases de los electrodos y transportar carga por medio de iones O^{2-} para cerrar el circuito eléctrico (idealmente sin conducción de electrones o huecos). Para evitar el crossover de gases y favorecer la conducción del O^{2-} a través del *bulk* se sinteriza el electrolito a altas temperaturas. En nuestro caso, para sinterizar el CGO1000 se prensó 500mg de polvo a 25MPa en dados de $\frac{1}{2}$ pulgada de diámetro. Posteriormente se calcinaron las pastillas a 1400°C por 12 horas y utilizando una rampa de $4^\circ\text{C}/\text{min}$ en un horno tubular. El espesor de las pastillas al final del sinterizado fue de 1mm.

El cátodo fue depositado en ambas caras de la pastilla de electrolito por la técnica de “spin coating” usando una tinta compuesta por el polvo de BSFCu, etanol, terpineol ($\text{CH}_{10}\text{H}_{18}\text{O}$), butiral de polivinilo (PVB, $(\text{C}_8\text{H}_{14}\text{O}_2)_n$) y polivinilpirrolidona (PVP, $(\text{C}_6\text{H}_9\text{NO})_n$) [L. Baqué, et al. 2008] como se muestra en la Figura 5.7. Se depositó el cátodo sobre tres pastillas de electrolito y cada celda simétrica se calcinó a una temperatura diferente por 1 hora en un horno tubular. Las temperaturas de calcinación fueron: 900°C , 950°C y 1000°C . De esta forma, como veremos a continuación se realizó un estudio de la actividad electroquímica del BSFCu en función de la temperatura de calcinación. Para el estudio electroquímico el área específica calculada para la celda BSFCu/CGO/BSFCu fue 0.565cm^2 . El área específica se calcula como:

$$A_{\text{especifica}} = \frac{A_{\text{electrodo}}}{2} = \frac{1}{2} \left(\frac{\pi D_{\text{electrodo}}^2}{4} \right) \quad (5.1)$$



Figura 5.7. Armado de la celda simétrica: (1) preparación de pintura, (2) colocar pastilla en porta muestras de “spin coating”, (3) colocar en “spin coating”, (4) horno y (5) aspecto final de la pastilla.

5.1.6. Espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS)

El desempeño electroquímico de las tres celdas simétricas preparadas como se explicó en la sección 5.1.5 se determinó en el rango de temperaturas entre $500\text{--}700^\circ\text{C}$. Las medidas se realizaron

en un potenciostato/analizador de impedancias Autolab (Eco Chemie BV) acoplado a un horno tubular vertical (revestido por una jaula de Faraday) y utilizando contactos de oro del CAB-CNEA. El rango de frecuencias barrido fue de 1MHz a 3mHz, usando un voltaje perturbativo con una amplitud de 10 mV y trabajando a voltaje de circuito abierto (condición de equilibrio). Las celdas simétricas se mantuvieron con un flujo de aire (ambiente) de 200 ml.min⁻¹ durante todas las medidas. Los espectros de impedancias obtenidos para las celdas BSFCu/CGO/ BSFCu preparadas a 1000°C, 950°C y 900°C se muestran a continuación en la Figura 5.8.

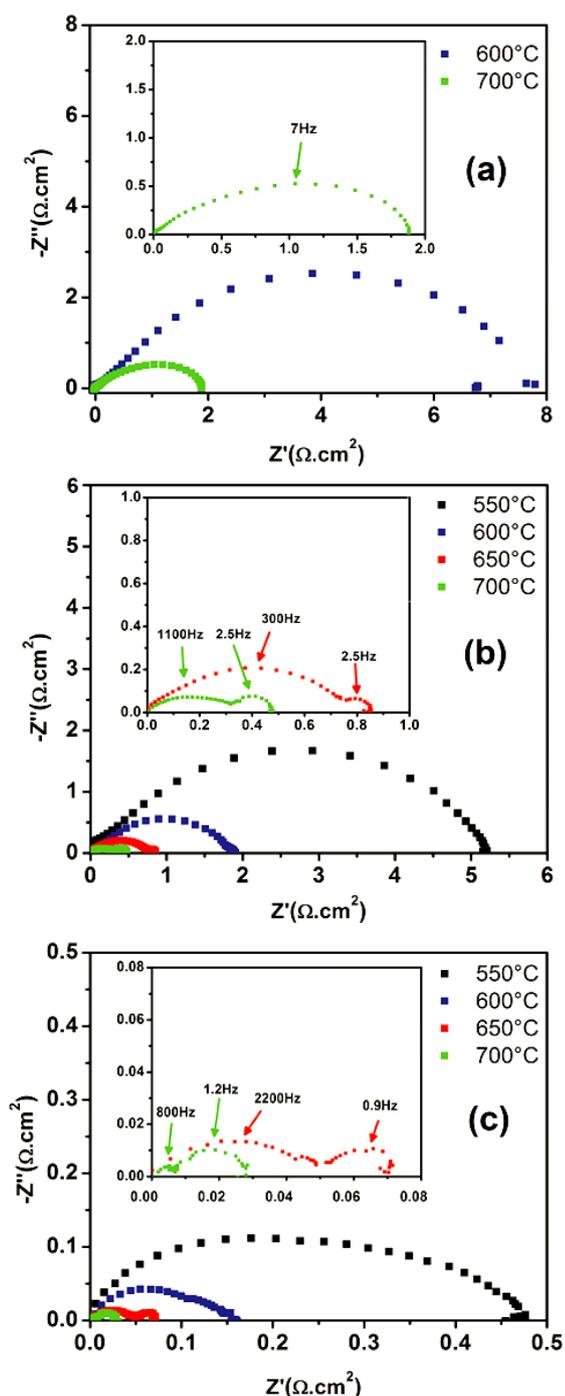


Figura 5.8. Espectros de impedancia en el plano de Nyquist para las celdas $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}/\text{CGO}/\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ calcinadas a: a) 900°C, b) 950°C y c) 1000°C.

La técnica EIS es la más utilizada para caracterizar este tipo de cátodos. Cuando el cátodo es caracterizado por EIS en presencia de O_2 lo que permite determinar esta técnica, entre otras cosas, es el ASR asociado a las condiciones de medida. La importancia de determinar este parámetro es que está relacionado con la velocidad de la RRO y permite tener una idea si estamos obteniendo un buen catalizador o no. Debido a que en realidad estamos midiendo una resistencia, cuanto menor sea el

ASR entonces más rápido o con mayor facilidad se está dando la RRO. Por razones cinéticas a medida que aumentamos la temperatura la velocidad de la RRO se verá favorecida y es común que observemos una disminución de la ASR, aunque no siempre sucede esto dado que el aumento de temperatura puede cambiar otras condiciones que no discutiremos ahora.

La combinación de todos los elementos de la celda (ánodo, electrolito y cátodo) debe tener un ASR global menor a $0.5 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para que la celda tenga altas densidades de potencia y aumente su factibilidad económica [Steele B.C.H & Heinzl A. 2001]. Si dividimos en tres partes el ASR global, podemos considerar que el aporte máximo del cátodo debería ser $\approx 0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Por lo tanto, podemos plantearnos como un objetivo a alcanzar el lograr valores de ASR menores a $0.15 \Omega \cdot \text{cm}^2$ para saber si los cátodos que estamos preparando tienen factibilidad o no.

En los espectros de impedancia de la Figura 5.8, lo que vemos son arcos y cada uno de estos arcos está asociado en términos eléctricos a una resistencia y elemento capacitivo debido a que hay un desfase del voltaje aplicado y la corriente medida. Desde el punto de vista de la RRO cada uno de estos arcos se relaciona con una etapa de reacción y tiene una frecuencia característica donde se hace notorio. Por tanto, por EIS también podemos identificar etapas de reacción y su resistencia asociada. En muchos casos lo que vamos a ver es más de un arco, cada uno asociado a una etapa de reacción, pero si las frecuencias características no están lo suficientemente separadas nos cuesta separar cada una de las contribuciones. Eso es lo que sucede en el caso de BSFCu/CGO/BSFCu, a temperaturas entre $500\text{-}600^\circ\text{C}$ parece haber un solo arco (una etapa) pero cuando nos acercamos a 700°C se ve claramente que son dos arcos. Por lo tanto, para determinar el ASR del cátodo lo que se utilizó fue el modelo de la Figura 5.9. Este modelo está constituido por una impedancia L que modela el comportamiento de los cables usados para medir la celda, una resistencia R_{ohm} que representa la resistencia del electrolito y dos conjuntos de resistencias en paralelo con elementos de fase constante R-CPE a baja y alta frecuencia respectivamente. Los conjuntos R-CPE en paralelo modelan una etapa de reacción de la RRO.

Con el modelo expuesto y utilizando el software Zview [D. Johnson, Scribner Associates Inc.] se determinaron los parámetros del modelo. Luego en función de estos se calculan el ASR como:

$$ASR = (R_{BF} + R_{AF})A_{\text{especifica}} \quad (5.2)$$

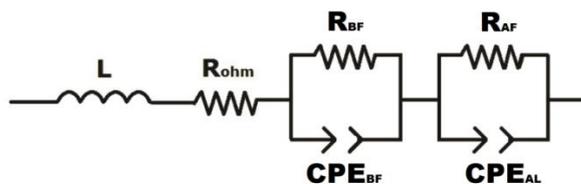


Figura 5.9. Modelo de circuito equivalente. L inductancia, R_{ohm} resistencia, R_{BF} resistencia a baja frecuencia, CPE_{BF} elemento de fase constante a baja frecuencia, R_{AF} resistencia a alta frecuencia y CPE_{AF} elemento de fase constante a alta frecuencia.

Los resultados de ASR para las celdas preparadas a 900°C, 950°C y 1000°C se resumen en la Tabla 5-2. Como puede verse, las medidas se realizaron en el rango de 500-700°C correspondiente a las IT-SOFCs. Claramente se ve en los resultados que la temperatura de preparación de la celda simétrica repercute de forma importante en los valores de ASR o lo que es lo mismo en el desempeño del cátodo para favorecer la RRO. A medida que la $T_{preparación}$ es menor, si comparamos los ASR a la misma $T_{operación}$, es claro que los ASR son menores y por ende tenemos un mejor desempeño del cátodo. Los mejores resultados fueron obtenidos para la celda preparada a 900°C, en la cual se encontraron los menores valores que fueron 0.18, 0.078 y 0.035 $\Omega \cdot cm^2$ a 600, 650 y 700 °C respectivamente. Estos valores son comparables o menores al valor de ASR de 0.15 $\Omega \cdot cm^2$ establecido como meta en este trabajo y por lo tanto se puede pensar en que el cátodo BSFCu puede ser considerado como un cátodo de muy buen desempeño para favorecer la RRO.

Tabla 5-2. ASR determinado para las celdas simétricas $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}/CGO/Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$ calcinadas a 900°C, 950°C y 1000°C.			
$T_{operación}$ (°C)	$T_{preparación}$ (°C)		
	900°C	950°C	1000°C
	ASR ($\Omega \cdot cm^2$)		
500	2.6 ± 0.2	18.9 ± 0.3	96.3 ± 0.7
550	0.52 ± 0.06	5.05 ± 0.08	-
600	0.18 ± 0.02	1.81 ± 0.04	7.7 ± 0.5
650	0.078 ± 0.004	0.87 ± 0.01	-
700	0.035 ± 0.001	0.513 ± 0.006	1.9 ± 0.3

Han sido publicados resultados de ASR para el BSFCu utilizando una celda simétrica con electrolito de CSO (Ceria dopada con Samario) [Zhao, L. et al. 2010]. El cátodo fue preparado por combustión de gel utilizando ácido cítrico. En ese trabajo no se reporta cual es la temperatura de preparación de la celda simétrica. El menor valor de ASR alcanzado por Zhao et. al. es de 0.137 $\Omega \cdot cm^2$ a 700°C. También se han publicado resultados de ASR para el cátodo BSFCu con el electrolito CGO [Song, K.-W. & Lee, K.-T. 2012]. El cátodo fue preparado por Sol-gel utilizando EDTA en

medio básico por el agregado de NH_4OH . No se indica cómo fue realizada la preparación de la celda simétrica. A 600°C el valor de ASR fue de $2.5 \Omega\cdot\text{cm}^2$. Si comparamos ambos trabajos con los resultados obtenidos en esta tesis vemos que los valores del desempeño electroquímico de estos cátodos son inferiores. En ambos casos las condiciones de preparación de la celda simétrica no son reportadas y según nuestro estudio este parámetro es muy importante en la determinación del ASR.

Si comparamos nuestros resultados con otros cátodos libres de cobalto que han mostrado un buen desempeño, vemos que los ASR obtenidos para la celda con BSFCu preparada a 900°C son también menores. Por ejemplo, algunos ASR para cátodos libres de cobalto son: $0.22\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 700°C para $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_3$ [Wei, B. et al, 2007], $0.082\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 700°C para $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_3$ [Huang, S. et al 2012], $0.085\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 700°C para $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ [Ling, Y. et al, 2010] y $0.613\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 600°C para $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ [Chen, Z. et al., 2007].

BSFCu/CGO/BSFCu preparada a 1000°C medida a 700°C	$1.9 \pm 0.3 \Omega\cdot\text{cm}^2$
BSFCu/CGO/BSFCu preparada a 950°C medida a 700°C	$0.513 \pm 0.006 \Omega\cdot\text{cm}^2$
BSFCu/CGO/BSFCu preparada a 900°C medida a 700°C	$0.035 \pm 0.001 \Omega\cdot\text{cm}^2$
BSFCu/CSO/BSFCu [Zhao, L. et al. 2010] medida a 700°C	$0.137 \Omega\cdot\text{cm}^2$
BSFCu/CGO/BSFCu [Song, K.-W. & Lee, K.-T. 2012] medida a 600°C	$2.5 \Omega\cdot\text{cm}^2$

Cuando comparamos con cátodos basados en cobalto, el número de publicaciones para cada material es muy superior y los resultados para un mismo material son muy disímiles también. En el caso del $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_3$ que es el cátodo basado en cobalto más destacado, el mejor resultado obtenido fue de un ASR entre $0.055\text{-}0.071 \Omega\cdot\text{cm}^2$ a 600°C [Shao, Z. & Haile, S.M, 2004]. Otros trabajos obtenidos han sido: $0.13\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 600°C [Chen, Z. et al., 2007], $0.13\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 800°C [Kim, Y.-M. et al, 2011] y $0.18\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 800°C [I.M. Hung, I.M. et al, 2010]. Respecto a estos valores, los resultados de ASR del BSFCu preparado a 900°C son comparables o superiores lo que quiere decir que tiene un excelente desempeño electroquímico, comparable a cátodos que poseen cobalto.

5.1.7. Conclusiones parciales

Se preparó el cátodo $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ (BSFCu) por una ruta de síntesis novedosa que llamamos Combustión de Gel Asistida utilizando EDTA como agente complejante y combustible en medio básico y usando una mezcla de HNO_3 y NH_4OH para formar NH_4NO_3 el cual es el responsable de que ocurra la ignición del gel. La ruta permitió obtener polvos nanoestructurados en mayores cantidades y de forma mucho más rápida que el método de Sol Gel que fue utilizado inicialmente.

Se prepararon por primera vez celdas simétricas cátodo/electrolito/cátodo soportadas sobre el electrolito CGO, el cual también fue preparado por combustión de gel. Se realizó un estudio que investigaba cual es la influencia en el desempeño electroquímico del cátodo cuando se varia la temperatura de preparación de la celda. Para ello se construyeron 3 celdas preparadas a 900°C, 950°C y 1000°C. Los resultados demostraron que la temperatura de preparación no es mencionada en la mayoría de las publicaciones y tiene un efecto significativo en el desempeño electroquímico. Por tanto debe ser un parámetro para optimizar en la construcción de dispositivos de investigación y aplicaciones industriales.

El desempeño electroquímico obtenido para el cátodo BSFCu en la celda preparada a 900°C es el mejor valor publicado para este material y comparable a valores reportados para cátodos basados en cobalto. El menor valor alcanzando de ASR es $0.035 \Omega \cdot \text{cm}^2$ a 700°C.

Los resultados de este trabajo dieron lugar a la publicación Vázquez S., Basbus J., Soldati A.L., Napolitano F., Serquis A., Suescun L. (2015). Effect of the symmetric cell preparation temperature on the activity of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3.5}$ as cathode for intermediate temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, 274, 318-323 que a la fecha de publicación de esta tesis tiene 20 citas en SCOPUS.

5.2. Estudio teórico del efecto de la incorporación de Cu en la serie



5.2.1. Introducción

Realizar un diseño racional de cátodos es posible debido a los métodos teóricos utilizando cálculos por primeros principios o *Ab-initio* basados en Density Functional Theory (DFT). En la sección anterior vimos que el cátodo libre de cobalto $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ tiene un desempeño electroquímico muy bueno para favorecer la RRO. Por lo tanto, en esta sección lo que realizaremos es un estudio teórico para entender cómo afecta la incorporación de Cu en las perovskitas $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ a las propiedades del bulk como la estructura geométrica, análisis de carga, estabilidad termodinámica, energías de formación de vacancias, barreras de difusión de oxígeno y estructura electrónica.

Hacer mención, a la cantidad de superceldas.

5.2.2. Métodos teóricos

Los cálculos teóricos fueron realizados en el código Vienna Ab-initio Simulation Package (VASP) [Kresse G. & Furthmüller J. 1996; Kresse G. & Furthmüller J. 1996; Kresse G. & Hafner J. 1993; Kresse G. & Hafner J. 1994] utilizando un conjunto de ondas planas como base, el funcional de correlación intercambio GGA-PBE [Perdew J.P., et al 1996; Perdew J.P., et al. 1997], y el método PAW (Projector-Augmented Wave) [Blöchl P.E. 1994; Kresse G. & Joubert D. 1999]. Los potenciales PAW utilizados tenían las siguientes configuraciones:

Sr: 10 electrones de valencia ($4s^2 4p^6 5s^2$)

Ba: 10 electrones de valencia ($5s^2 5p^6 6s^2$)

Fe: 8 electrones de valencia ($3d^7 4s^1$)

Cu: 11 electrones de valencia ($3d^{10} 4s^1$)

O: 6 electrones de valencia ($2s^2 2p^4$)

Todos los cálculos se hicieron considerando una energía cinética de corte de 400eV para el conjunto de ondas planas usadas como base. Se tomó una grilla de puntos k de Monkhorst-Pack de $4 \times 4 \times 4$ para una supercelda de $2 \times 2 \times 2$ basada en la celda primitiva de la perovskita. El criterio de convergencia utilizado en todos los casos fue fuerzas iónicas menores a $0.03 \text{ eV/\text{Å}}$.

Debido a que las perovskitas muestran efectos de correlación de electrones, es necesario incluir parámetros adicionales para obtener un cálculo de la estructura electrónica y energías más precisas. Para ello se adoptó la aproximación GGA+U donde se utiliza un parámetro efectivo de interacción U_{eff} (donde $U_{\text{eff}}=U-J$) para los átomos con electrones en los niveles 3d [Dudarev S.L., et al. 1998]. Los parámetros de U_{eff} utilizados para el Cu y el Fe fueron 3.0 [Alippi P. & Fiorentini V. 2012] y 4.0 [Li Z., et al. 2012] respectivamente.

Para calcular las propiedades vibracionales se usó DFPT (Density Functional Perturbation Theory) como está implementado en el código VASP y para calcular las propiedades termodinámicas se realizó un post-tratamiento de los datos con el código PHONOPY [Togo A., et al. 2008; Togo A. et al. 2015].

Las barreras de energía para la migración de vacancias se calcularon usando el método CI-NEB (Climbing Image-Nudge Elastic Band) y las herramientas VASP Transition State Theory (VTST) [Henkelman G., et al. 2000]. Las barreras fueron calculadas tomando como imagen inicial y final estructuras convergidas en sus mínimos. Luego fueron tomadas 4 imágenes intermedias y conectadas por resortes artificiales con una fuerza de $5 \text{ eV}/\text{\AA}^2$ (valor por defecto).

5.2.3. Modelos estructurales y cargas efectivas

Como vimos en la sección 5.1.4 la estructura de la perovskita ideal cristaliza en el grupo espacial cúbico Pm-3m (#221), donde los cationes A y B están coordinados por 12 y 6 oxígenos respectivamente. Los modelos iniciales se construyeron en base a la perovskita sin defectos de oxígeno $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ (con $x=0, 0.25$ y 0.50) y una supercelda cúbica de $2 \times 2 \times 2$ (40 átomos). En las medidas de DRX de sincrotrón se había determinado que el $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ tiene un parámetro de celda $a=3.9389 \text{ \AA}$ y los cationes Ba/Sr y Fe/Cu están desordenados en los sitios A y B respectivamente. Con el fin de reducir la cantidad de posibles modelos estructurales se supuso que los cationes de Ba y Sr están alternados en el sitio A. Respecto al sitio B, cuando la estructura tiene únicamente Fe solo hay una configuración, pero cuando agregamos átomos de Cu existen diferentes posibilidades como se muestra en la Figura 5.10. Nuestra estrategia para obtener el modelo más representativo fue optimizar geoméricamente las posibles estructuras y seguir los cálculos con la estructura con menor energía, o sea la más probable. En todos los modelos se utilizaron cálculos de con polarización de espín usando ordenamientos ferromagnéticos (FM) y anti-ferromagnéticos (AFM). En todos los cálculos, los resultados demostraron que la fase FM es más estable que la fase AFM por una diferencia de al menos 1 eV/supercelda ($0.125 \text{ eV/celda unidad}$). Este resultado está de acuerdo con cálculos teóricos previos para el SrFeO_3 [Shein I.R., et al. 2005] y $(\text{Ba,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_3$

[Zhang C. & Bristowe P.D. 2013; Matrikov Y.A 2010] en los cuales se ve que la fase más estable es la FM sobre la AFM. La energía total para el ordenamiento FM se muestra en la Tabla 5-4. Los modelos estructurales más probables son el c) para $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_3$ y g) para el $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$. Estos modelos son los que se usarán de aquí en más para calcular la estabilidad termodinámica de la perovskita, la energía de formación de vacancias, la difusión de oxígeno y la estructura electrónica. Sin embargo como puede verse en los resultados de la Tabla 5-4, si comparamos las energías totales para las distintas superceldas de una misma composición, la diferencia es muy pequeña y menor a 0.1 eV/celda unidad. Esto está de acuerdo con la caracterización estructural por DRX donde el modelo utilizado tiene los metales Fe y Cu desordenados en el sitio B.

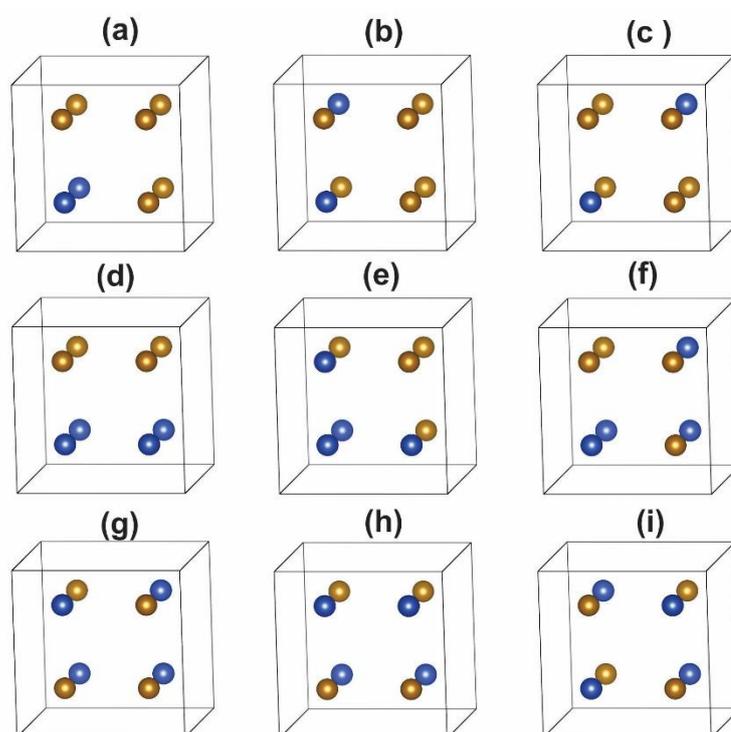


Figura 5.10. Posibles subredes de cationes en el sitio B para la composición $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_3$ (a-c) y $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ (d-i).

La Tabla 5-4 muestra información estructural de las perovskitas libres de defectos como los parámetros de celda y las distancias de enlace B-O. Los parámetros de celda promedio a 0K luego de la optimización del $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$, $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_3$ y $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_3$ son 3.8897Å, 3.8858Å y 3.9065Å respectivamente. Los valores experimentales de los parámetros de celda obtenidos por DRX a temperatura ambiente son 3.925Å para el $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ [Chen, Z. et al. 2007] y 3.9389Å para el $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ según lo obtenido en este trabajo. Por tanto los valores experimentales

sobrestiman los teóricos pero muestran un buen acuerdo si recordamos que no estamos tomando en cuenta la temperatura.

Como se observa en los resultados de la Tabla 5-4, la optimización geométrica lleva a un reajuste de las distancias de enlace B-O. Los enlaces Fe-O muestran una sola distancia de enlace mientras que para el enlace Cu-O aparecen dos distancias Cu-O características que incluyen una distorsión del octaedro CuO₆ debida a lo que se conoce como efecto Jahn Teller característico del estado de oxidación Cu²⁺ [Bednorz J.G. & Müller K.A. 1988].

Tabla 5-4. Resultados estructurales luego de la optimización geométrica del Ba _{0.5} Sr _{0.5} Fe _{1-x} Cu _x O ₃						
x	Modelo estructural	Energía total para la configuración FM (eV/celda unidad)	Parámetro de celda (Å)	d Fe-O (Å)	d Cu-O ₁ (Å)	d Cu-O ₂ (Å)
0	-	-32.64	3.8897	1.945	-	-
0.25	a	-30.80	3.8856	1.938	1.938	2.028
	b	-30.79	3.8861	1.878	1.986	2.103
	c	-30.81	3.8858	1.942	2.021	2.021
0.50	d	-28.94	3.8921	1.944	1.945	2.035
	e	-28.94	3.8935	1.863	1.917	2.030
	f	-28.93	3.8932	1.947	1.922	2.023
	g	-29.01	3.9065	1.890	2.022	2.031
	h	-28.92	3.8942	1.940	1.929	2.036
	i	-28.91	3.8891	1.880	2.009	2.008

Las cargas efectivas de las especies atómicas son importantes para entender las redistribuciones de carga debido a la formación de vacantes de oxígeno, como veremos más adelante. La literatura suele referirse a la carga de los átomos que se usan en este trabajo como Ba⁺², Sr⁺², Fe^{+3/+4}, Cu^{+2/+3} y O⁻². Aquí empleamos el análisis de carga de Bader para calcular la carga efectiva de los átomos (los resultados se muestran en la Tabla 5-5). En el caso de Ba/Sr, la carga efectiva calculada es de 1,57e para Ba y 1,60e para Sr, que es aproximadamente la carga iónica y se demostró que es casi independiente del contenido de hierro. Sin embargo, las cargas de los átomos de Fe, Cu y O están muy alejadas de las cargas iónicas, lo que indica una fuerte covalencia del enlace químico B-O. La carga efectiva para Fe (~1,83e) es casi independiente del dopaje de Cu. El cobre en las composiciones Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.75}Cu_{0.25}O₃ y Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.50}Cu_{0.50}O₃ tiene una carga de 1,20e y 1,29e respectivamente, que está cerca del estado formal Cu⁺² que induce el efecto Jahn-Teller. Los momentos magnéticos de los átomos del sitio B listados en la Tabla 5-5 son en promedio de 3,2 μ_B para Fe y 0,46 μ_B para Cu, lo que concuerda con las cargas calculadas. La diferencia de carga de las perovskitas que

contienen Cu y $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ se muestra en la Figura 5.11. Esto muestra claramente que el exceso de densidad electrónica de Cu está unido a los vecinos de oxígeno.

Tabla 5-5. Resultados del análisis de carga de Bader para el $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_3$ y la magnetización de los metales del sitio B.							
x	Ba	Sr	Fe	Cu	O	$\mu_{\text{Fe}}/\mu_{\text{B}}$	$\mu_{\text{Cu}}/\mu_{\text{B}}$
0	+1.56e	+1.60e	+1.84e	-	-1.14e	3.62	-
0.25	+1.57e	+1.60e	+1.83e	+1.20e	-1.08e	3.20	0.46
0.50	+1.57e	+1.60e	+1.83e	+1.29e	-1.04e	3.01	0.46

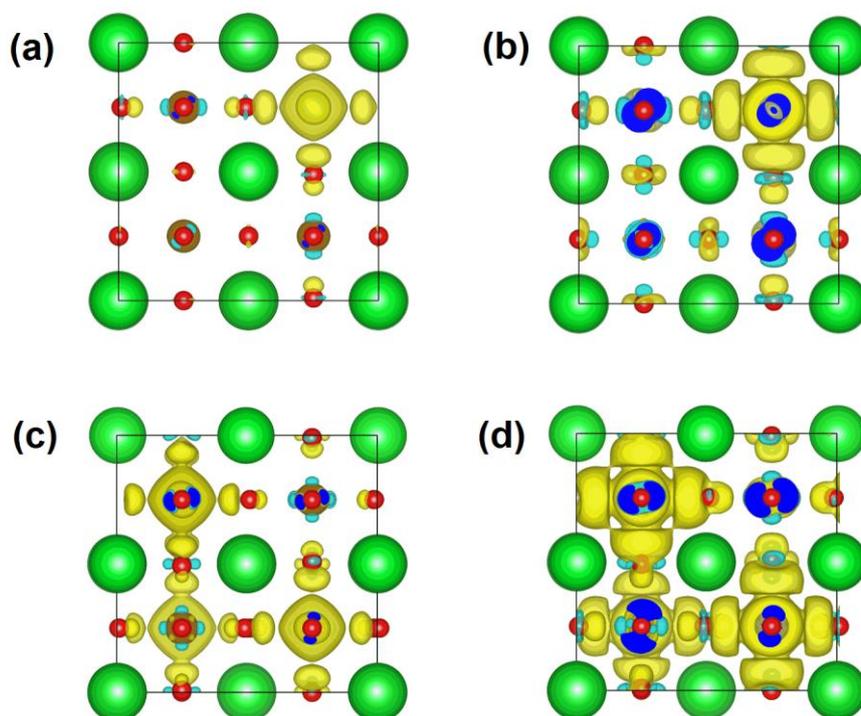


Figura 5.11. Diferencia de densidad de carga de las perovskitas dopadas con Cu y $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ que muestra dónde se encuentra el exceso de densidad de electrones de Cu. Las isosuperficies se representan para $x=0.25$ en (a) -0.006 y (b) -0.002 , y para $x=0.50$ en (c) -0.006 y (d) -0.002 $\text{e}/\text{\AA}^3$ con VESTA [Momma K. & Izumi F. 2011].

5.2.4. Influencia de la temperatura en la estabilidad del cátodo.

Las cátodos deben ser diseñados para soportar temperaturas en el rango de $500\text{-}700^\circ\text{C}$ para IT-SOFCs y de $800\text{-}1000^\circ\text{C}$ para HT-SOFCs. Los óxidos con estructura perovskita basados en $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ son prometedoras para SOFCs debido a su alta estabilidad termodinámica. Para calcular la estabilidad relativa de los compuestos, evaluamos el cambio de energía libre de Gibbs

para la descomposición de las perovskitas $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{1-x}Cu_xO_3$ en BaO, SrO, CuO y Fe_2O_3 como los óxidos más estables y la molécula de O_2 . La energía libre de Gibbs para los sólidos se describe como [Lee Y.-L., et al. 2009]:

$$G_{sólido} = E_{sólido} + G_{vib} - TS_{sólido} + PV_{sólido} \quad (5.3)$$

donde $E_{sólido}$ es la energía total obtenida a partir del cálculo DFT a 0K que corresponde a la estructura electrónica, G_{vib} es la energía libre de Gibbs de las vibraciones, T es la temperatura, $S_{sólido}$ es la entropía configuracional, P es la presión externa y $V_{sólido}$ es el volumen del sólido. Como aproximación, se omite el término $TS_{sólido}$ debido a que es mucho menor que la parte vibracional a temperaturas alejadas de los 0 K, y también el término $PV_{sólido}$ porque tiene una pequeña contribución para las presiones de trabajo de las SOFCs (~ 1 atm). La energía libre de Gibbs para la descomposición de ABO_3 se calculó de acuerdo con:

$$\Delta G_{desc} = G_{AO} + \frac{1}{x} G_{B_xO_y} + \left(2 - \frac{y}{x}\right) \mu_O - G_{ABO_3} \quad (5.4)$$

donde G_{AO} es la energía libre del catión en el sitio A en su forma de óxido más estable, $G_{B_xO_y}$ es la energía libre del catión en el sitio B en su forma de óxido más estable, μ_O es la energía libre del oxígeno (normalizada por O) y G_{ABO_3} es la energía libre del perovskita ABO_3 . El valor de μ_O se puede derivar de:

$$\mu_O(T) = \frac{1}{2} [E_{O_2}^{VASP} + \Delta h_{O_2}^0] + \Delta \mu_O^0(T) \quad (5.5)$$

donde E_{O_2} es la energía del O_2 en su estado triplete calculada con VASP a $T = 0$ K, $\Delta h_{O_2}^0$ es la corrección de 1.36 eV sugerida por Wang [Wang L., et al. 2006] para corregir la energía de unión GGA y $\Delta \mu_O^0(T)$ es un ajuste polinómico de datos experimentales [Linstrom P.J. 2003].

	ΔG_{desc} (kJ/mol)		
	T=25°C	T=700°C	T=1200°C
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}FeO_3 \rightarrow 1/2BaO + 1/2SrO + 1/2Fe_2O_3 + 1/4O_2$	181.6	171.3	169.4
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.75}Cu_{0.25}O_3 \rightarrow 1/2BaO + 1/2SrO + 3/8Fe_2O_3 + 1/4CuO + 5/16O_2$	144.1	133.8	132.3
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.50}Cu_{0.50}O_3 \rightarrow 1/2BaO + 1/2SrO + 1/4Fe_2O_3 + 1/2CuO + 3/8O_2$	111.1	108.5	109.9

Las energías ΔG_{desc} en función de la temperatura para las diferentes composiciones se muestra en la Figura 5.12. En todos los casos, la descomposición de las perovskitas evaluadas no es favorable

en el rango de temperatura de 0 a 1200°C. Sin embargo, si se comparan las estructuras entre sí, está claro que la estructura más estable es $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ y la inclusión de Cu en la estructura $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ la hace menos estable. Para $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_3$ y $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$, $\Delta G_{\text{desc}}(T)$ disminuye monótonamente con la temperatura, sin embargo, en el caso de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, la descomposición se vuelve más favorable con el aumento de la temperatura hasta los 750°C donde alcanza un mínimo y después de ese punto el $\Delta G_{\text{desc}}(T)$ aumenta lentamente. La Tabla 5-6 muestra un resumen del $\Delta G_{\text{desc}}(T)$ evaluado a diferentes temperaturas para comparar su estabilidad. Este primer enfoque para evaluar la estabilidad de la perovskita solo considera el dopaje de cobre, pero la inclusión de la no estequiometría del oxígeno también afecta la estabilidad de la perovskita, lo cual va más allá del objetivo de este trabajo.

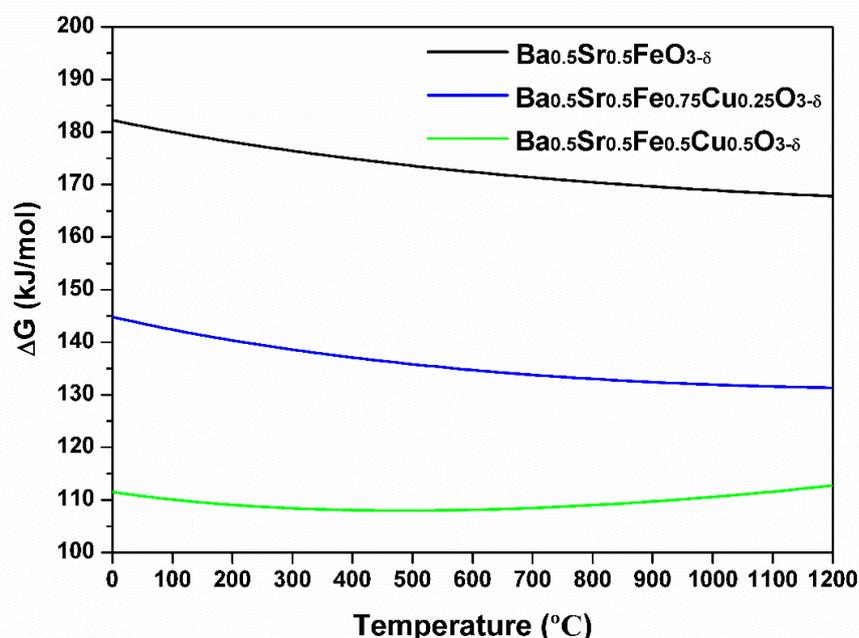


Figura 5.12. Energía libre de Gibbs para la descomposición de las perovskitas en sus óxidos más estables calculados a $P = 0$ atm. Las reacciones correspondientes se enumeran en la Tabla 5-6.

5.2.5. Formación de vacancias de oxígeno.

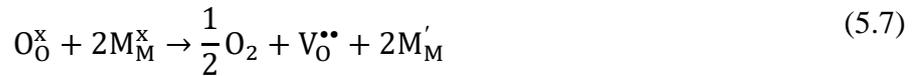
Evaluar la formación de vacantes de oxígeno es importante para el desarrollo de MIECs debido a que la creación de defectos puntuales de oxígeno es necesaria para la difusión y la incorporación de oxígeno según [Kuklja M., et al. 2013]:



En la notación de Kröger-Vink, $V_O^{\bullet\bullet}$ representa una vacante de oxígeno con dos cargas efectivas, O_O^X representa un ion de oxígeno neutro en un sitio de oxígeno, y h^\bullet denota un agujero de electrón con carga positiva.

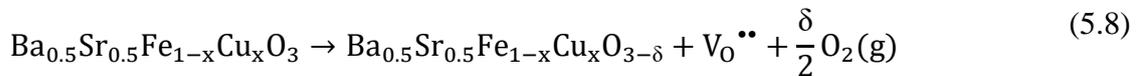
Las perovskitas basadas en cobalto con composición $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ y especialmente la composición $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-\delta}$ combinan una alta movilidad de las vacantes de oxígeno y un alto grado de vacantes. Un trabajo previo [Kotomin E.A., et al. 2011] utilizando el funcional GGA-PBE, calculó las energías de formación de vacantes de oxígeno (E_{vac}) para las perovskitas $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$. Sus resultados muestran que la E_{vac} aumenta con el contenido de Fe casi linealmente desde 1,2 eV ($x=0$) hasta 2,2 eV ($x=1$). Estos valores permiten explicar el efecto de la inclusión de hierro, pero sobreestiman las entalpías de oxidación experimentales ($\Delta H_{ox} = -E_{vac}$) para las perovskitas $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-x}Fe_xO_{3-\delta}$ (-47 kJ.mol⁻¹ para $x=0.2$ en $\delta=0.52$ y -58 kJ.mol⁻¹ para $x=1$ en $\delta=0.34$ [Wang L., et al. 2010]).

A diferencia del arreglo de cationes en el sitio B, las energías de formación de vacantes dependen fuertemente de los vecinos más cercanos porque la reacción de formación de vacantes implica una redistribución de cargas de acuerdo con:



En la notación de Kröger-Vink, M_M^X es un metal del sitio B ($M=Fe, Cu$ o ambos) con su carga formal inicial, y M_M' es el metal del sitio B con un electrón extra.

La energía de formación de vacantes se calculó utilizando la molécula de oxígeno en estado triplete como producto final de acuerdo con la reacción:



La E_{vac} se calculó utilizando todos los posibles entornos del sitio B ($Fe-V_O^{\bullet\bullet}-Fe$, $Fe-V_O^{\bullet\bullet}-Cu$ y $Cu-V_O^{\bullet\bullet}-Cu$) de acuerdo con la ecuación:

$$E_{vac} = (E_{ABO_{3-\delta}(s)} + \frac{\delta}{2}E_{O_2(g)}) - E_{ABO_3(s)} \quad (5.9)$$

Los resultados de los cálculos de E_{vac} se muestran en la Tabla 5-7, tomando un defecto puntual/supercelda ($\delta=0.125$) y dos defectos puntuales/supercelda ($\delta=0.250$). Como tendencia general, el E_{vac} disminuye con la inclusión de Cu en la estructura (Figura 5.13). Para cada composición, las energías dependen fuertemente del entorno local del sitio B y también del contenido de defectos denotado por δ . El E_{vac} aumenta en todos los entornos cuando δ cambia de 0.125 a 0.250, lo que indica que la entalpía de oxidación se vuelve más exotérmica para alcanzar un alto nivel de vacantes.

Tabla 5-7. Energías de formación de vacantes de oxígeno y diferencia de carga en los cationes B más cercanos.

x	$\delta = 0.125$	$E_{vac,1}$ (eV)	Δq_1	Δq_2	Parámetro de celda (Å)	$\delta = 0.250$	$E_{vac,2}$ (eV)	Δq_1	Δq_2	Parámetro de celda (Å)
0	Fe- $V_o^{\bullet\bullet}$ -Fe	1.807	-0.09e	-0.09e	3.8978	Fe- $V_o^{\bullet\bullet}$ -Fe	2.290	-0.08e	-0.08e	3.9007
0.25	Fe- $V_o^{\bullet\bullet}$ -Fe	0.862	-0.08e	-0.08e	3.9005	Fe- $V_o^{\bullet\bullet}$ -Fe	1.273	-0.08e	-0.08e	3.9033
	Fe- $V_o^{\bullet\bullet}$ -Cu	0.745	-0.09e	-0.11e	3.8923	Fe- $V_o^{\bullet\bullet}$ -Cu	0.825	-0.09e	-0.11e	3.9038
0.50	Fe- $V_o^{\bullet\bullet}$ -Fe	0.533	-0.08e	-0.08e	3.9049	Fe- $V_o^{\bullet\bullet}$ -Fe	0.734	-0.08e	-0.08e	3.9054
	Fe- $V_o^{\bullet\bullet}$ -Cu	0.164	-0.08e	-0.11e	3.9051	Fe- $V_o^{\bullet\bullet}$ -Cu	0.397	-0.08e	-0.10e	3.9160
	Cu- $V_o^{\bullet\bullet}$ -Cu	0.110	-0.11e	-0.11e	3.9050	Cu- $V_o^{\bullet\bullet}$ -Cu	0.354	-0.12e	-0.12e	3.9348

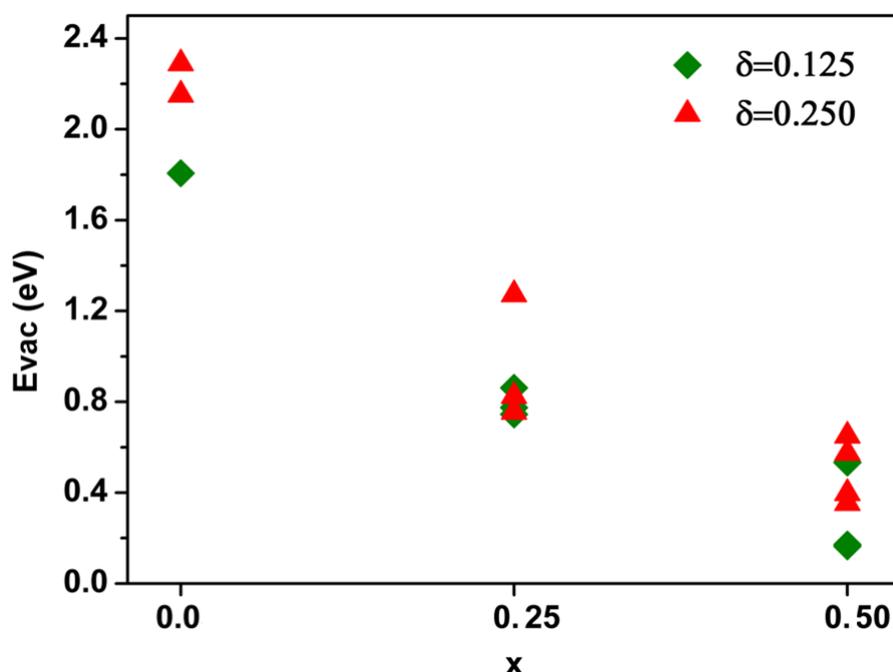


Figura 5.13. Energía de formación de vacancias de oxígeno (E_{vac}) para el $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$.

El compuesto $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ tiene un E_{vac} de 1.807 eV para $\delta=0.125$ y 2.290 eV para $\delta=0.250$, lo que sobrestima la entalpía de oxidación de este compuesto. En el caso de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$, las vacantes son más favorables para permanecer en el entorno $\text{Fe-V}_O^{\bullet\bullet}\text{-Cu}$ (menor E_{vac}). El dopado con Cu de la perovskita $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ afecta al entorno local del Cu y también disminuye el E_{vac} de todos los entornos. En el caso de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, se repite la misma tendencia, el dopado con Cu facilita la formación de vacantes y la E_{vac} se forma mucho más fácilmente que en las composiciones anteriores (especialmente para $\text{Fe-V}_O^{\bullet\bullet}\text{-Cu}$ y $\text{Cu-V}_O^{\bullet\bullet}\text{-Cu}$). Aquí, debido al arreglo del sitio B, es posible acomodar una vacante entre dos átomos de cobre ($\text{Cu-V}_O^{\bullet\bullet}\text{-Cu}$) y, en comparación con otros entornos, este es el lugar más probable para ubicar una vacante de oxígeno. Como tendencia general, la E_{vac} aumenta según la serie $\text{Cu-V}_O^{\bullet\bullet}\text{-Cu} < \text{Fe-V}_O^{\bullet\bullet}\text{-Cu} < \text{Fe-V}_O^{\bullet\bullet}\text{-Fe}$ y también con el aumento del contenido de vacantes δ .

La pérdida de oxígeno de la estructura implica un cambio en la estructura electrónica. La eliminación de un átomo de oxígeno neutro conduce a una redistribución de carga (dos electrones del átomo de oxígeno) que se encuentra principalmente en los cationes B más cercanos [Kuklja M., et al. 2013]. La Tabla 5-7 muestra el entorno local de vacantes de oxígeno y la diferencia de carga asociada con la creación de un defecto puntual calculado mediante análisis de carga de Bader. Los cálculos muestran una redistribución de carga de electrones que prefiere el Cu sobre el Fe como objetivo para los electrones adicionales. Por lo tanto, E_{vac} más bajo se relaciona con el carácter aceptor de electrones del Cu en comparación con el Fe.

5.2.6. Difusión de oxígeno a través del bulk

Aquí estudiamos las barreras de migración de oxígeno para comprender el efecto del dopaje con Cu. Para las perovskitas con la fórmula simple $\text{ABO}_{3-\delta}$, la ruta de migración del oxígeno es un salto del átomo de oxígeno hacia una vacante a lo largo del borde de un octaedro BO_6 deficiente (en realidad, una reorientación del ápice de una pirámide BO_5). Durante el estado de transición, el ion de oxígeno pasa a través de un triángulo formado por el catión B y dos cationes A [Kotomin E.A., et al. 2011], como se puede ver en la Figura 5.14.

Realizamos cálculos para las perovskitas $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ considerando el efecto de los niveles de vacantes. Los resultados se resumen en la Tabla 5-8 que muestra el contenido de vacantes, el entorno local inicial y final, la configuración del estado de transición, las barreras de energía de migración y las barreras de activación.

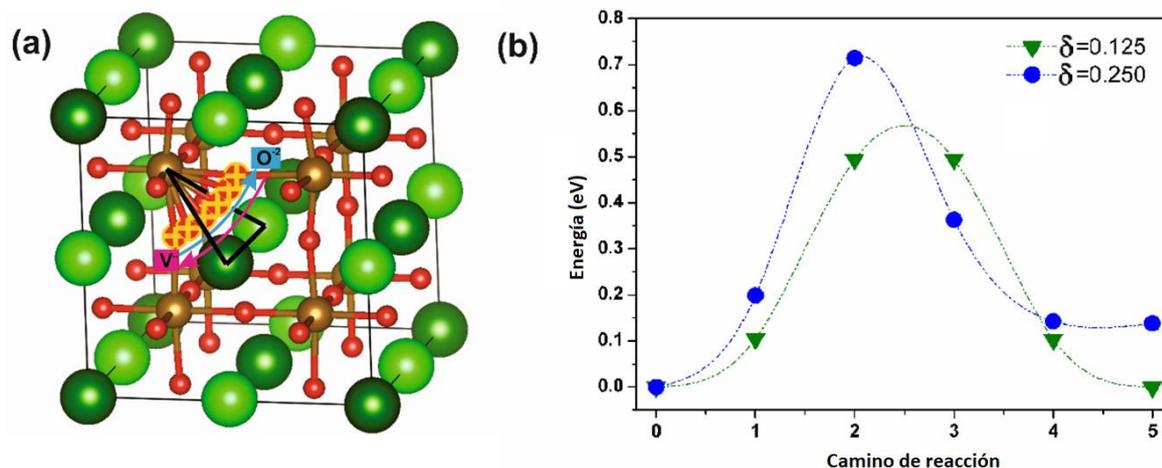


Figura 5.14 (a) Mecanismo de migración de oxígeno/vacante y (b) barrera de migración de energía $Ba_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ con $\delta=0.125$ y $\delta=0.250$.

Tabla 5-8. Barreras de migración de oxígeno con estados inicial, final y de transición para $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$.

	Contenido de vacancia	Posición inicial	Posición inicial	Estado de transición	E_{vac} (eV)	E_{mig} (eV)	E_{act} (eV)
x=0	$\delta=0.125$	Fe-V _o ^{••} -Fe	Fe-V _o ^{••} -Fe	$\Delta(Ba-Fe-Sr)$	1.807	0.590	2.397
	$\delta=0.250$	Fe-V _o ^{••} -Fe	Fe-V _o ^{••} -Fe	$\Delta(Ba-Fe-Sr)$	2.290	0.759	3.049
x=0.25	$\delta=0.125$	Fe-V _o ^{••} -Fe	Fe-V _o ^{••} -Cu	$\Delta(Ba-Fe-Sr)$	0.862	0.544	1.405
		Fe-V _o ^{••} -Cu	Fe-V _o ^{••} -Cu	$\Delta(Ba-Cu-Sr)$	0.745	1.081	1.826
	$\delta=0.250$	Fe-V _o ^{••} -Fe	Fe-V _o ^{••} -Cu	$\Delta(Ba-Fe-Sr)$	1.273	0.802	2.074
		Fe-V _o ^{••} -Cu	Fe-V _o ^{••} -Cu	$\Delta(Ba-Cu-Sr)$	0.825	1.004	1.828
x=0.50	$\delta=0.125$	Fe-V _o ^{••} -Fe	Fe-V _o ^{••} -Cu	$\Delta(Ba-Fe-Sr)$	0.533	0.465	0.998
		Fe-V _o ^{••} -Cu	Fe-V _o ^{••} -Cu	$\Delta(Ba-Cu-Sr)$	0.534	0.946	1.480
	$\delta=0.250$	Fe-V _o ^{••} -Cu	Fe-V _o ^{••} -Cu	$\Delta(Ba-Fe-Sr)$	0.651	0.197	0.848
		Fe-V _o ^{••} -Cu	Cu-V _o ^{••} -Cu	$\Delta(Ba-Cu-Sr)$	0.575	0.832	1.407

La composición $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ tiene una barrera de migración de 0.590 eV y 0.759 eV para $\delta=0.125$ y $\delta=0.250$, respectivamente. Esta energía es muy cercana a la E_{mig} de 0.72 eV reportada [Kotomin E.A., et al. 2011] para $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ para $\delta=0.125$. Sin embargo, como se puede esperar, la energía para el salto de vacantes aumenta con el contenido de δ . Para el compuesto $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ tenemos un comportamiento inesperado en la barrera de migración. Algunas configuraciones tienen una E_{mig} superior a la de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ y en otros casos es menor. Sin embargo, si observamos las configuraciones del estado de transición, la energía para la migración en el triángulo $\Delta(\text{Ba-Fe-Sr})$ es de 0.544 eV ($\delta=0.125$) y 0.802 eV ($\delta=0.250$) y para el triángulo $\Delta(\text{Ba-Cu-Sr})$ es de 1.081 eV ($\delta=0.125$) y 1.004 eV ($\delta=0.250$). Por lo tanto, el estado de transición juega un papel preponderante en el comportamiento de la difusión de oxígeno. Se observa que el dopaje con Cu disminuye E_{vac} debido a que el Cu acepta más fácilmente los electrones de la redistribución de carga después de la formación de la vacante, sin embargo, si consideramos el estado intermedio del oxígeno, es más probable que la ruta de migración sea a lo largo del borde de un octaedro FeO_6 .

En el caso de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, el estado de transición tiene el mismo comportamiento; la ruta de migración a lo largo del borde de un octaedro FeO_6 tiene una E_{mig} más bajo que a lo largo de un octaedro CuO_6 . Este compuesto muestra, para la configuración del estado de transición $\Delta(\text{Ba-Fe-Sr})$, una energía de 0.465 eV ($\delta=0.125$) y 0.197 eV ($\delta=0.250$) y para las energías de $\Delta(\text{Ba-Cu-Sr})$ de 0.946 eV ($\delta=0.125$) y 0.832 eV ($\delta=0.250$). Sin embargo, si nos enfocamos en el estado de transición $\Delta(\text{Ba-Cu-Sr})$ para $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.75}\text{Cu}_{0.25}\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.5}\text{Cu}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$, hay un comportamiento particular, para estas transiciones, la E_{mig} disminuye cuando la concentración de vacantes es mayor.

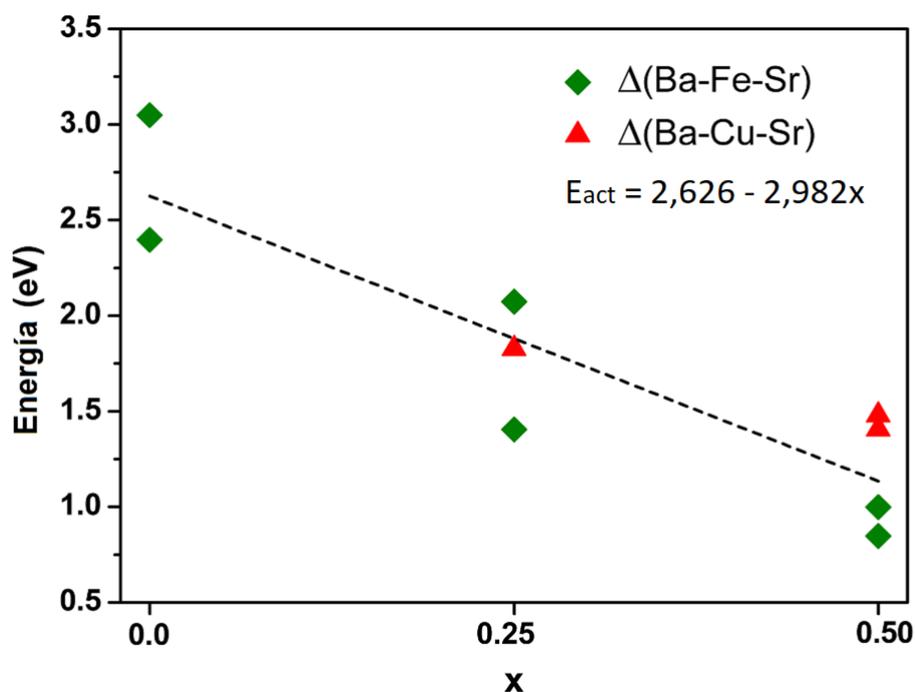


Figura 5.15. Barrera de activación para la difusión (E_{act}) para la serie $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{1-x}Cu_xO_{3-d}$.

La energía de activación de la difusión se puede predecir utilizando la energía de formación de vacantes de oxígeno (E_{vac}) y la energía de migración de oxígeno (E_{mig}) de acuerdo con [Choi Y., et al. 2010]:

$$E_{act} = E_{mig} + E_{vac} \quad (5.10)$$

Los resultados de E_{act} (ver Tabla 5-7) demuestran que el dopaje con Cu reduce claramente las energías de barrera de activación para la difusión de oxígeno (ver Figura 5.15).

5.2.7. Estructura electrónica

Los conceptos de energías de formación de vacantes y de difusión de oxígeno son importantes para predecir la actividad de la RRO. Además, para comprender completamente este fenómeno, es necesario modelar superficies usando láminas para calcular las energías de adsorción o quimi sorción [Choi Y., et al. 2010; Kuklja M.M. 2013] y calcular mecanismos de reacción [Mastrikov Y.A., et al. 2010; Choi Y., et al. 2007; Wang Y. & Cheng H.-P. 2013].

Existe una novedosa visión basada en la experiencia de la catálisis, que utiliza un descriptor de primeros principios para diseñar catalizadores de RRO [Lee Y.-L., et al. 2010]. Propusieron un descriptor basado en la estructura electrónica que consiste en la posición relativa del centro de banda

p del oxígeno en referencia al nivel de Fermi (ϵ_F). Mostraron una correlación entre el centro de banda p del oxígeno y las energías de formación de vacantes (E_{vac}), el coeficiente de intercambio de oxígeno en la superficie (k^*) y la resistencia específica de área (ASR).

Calculamos la densidad de estados (DOS) y la densidad de estados proyectada (p-DOS) para la banda O-p, como se puede ver en la Figura 5.16. La DOS muestra, para todas las composiciones, un carácter metálico que es diferente del comportamiento semiconductor de las mediciones de conductividad vs temperatura [Efimov, K., et al. 2010; Song, K.-W. & Lee, K.-T., 2012]. Sin embargo, si comparamos la DOS para $Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$, cerca del nivel de Fermi para el mismo contenido de vacantes δ , hay más estados disponibles a medida que aumenta el dopaje de Cu y esto mejora la conducción eléctrica como lo indican los resultados experimentales [Song, K.-W. & Lee, K.-T., 2012].

Los centroides de la banda p expresados en referencia a ϵ_F se muestran en la Tabla 5-9. Los resultados indican que la perovskita sin Cu es el catalizador RRO menos activo de la serie y que la actividad es promovida por el dopaje con Cu. Además, si comparamos el efecto de δ , la introducción de defectos de oxígeno en la estructura desplaza el centro de la banda p lejos del nivel de Fermi, lo que da como resultado una reducción en la actividad RRO.

Tabla 5-9. Centro de banda p del oxígeno con relación al nivel de Fermi (ϵ_F) en eV.			
$Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{1-x}Cu_xO_{3-\delta}$	$\delta=0$	$\delta=0.125$	$\delta=0.250$
x=0	-1.42	-1.66	-1.94
x=25	-1.26	-1.32	-1.49
x=50	-1.12	-1.14	-1.31

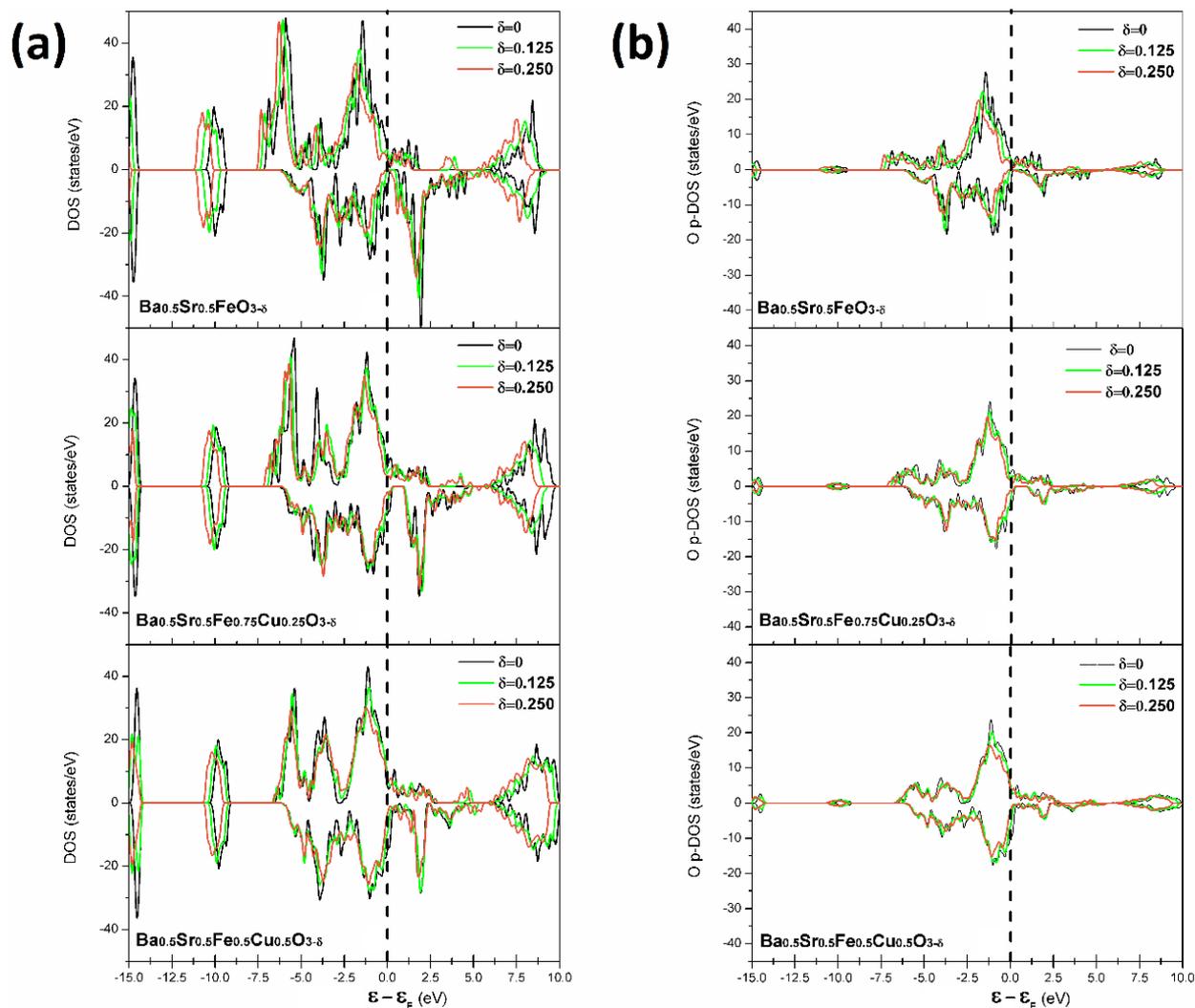


Figura 5.16. (a) Densidad de estados electrónicos (DOS, por sus siglas en inglés) y (b) densidad de estados de la banda p del oxígeno (O p-DOS) tomando como referencia el nivel de Fermi (ϵ_F).

5.2.8. Conclusiones parciales

En resumen, se han descrito las propiedades en bulk clave de las perovskitas $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ para entender la alta actividad catalítica para la RRO obtenida en trabajos previos [Vázquez, et al. 2015]. El dopado con cobre reduce las energías de formación de vacancias de oxígeno para todos los entornos locales ($\text{Fe}-V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}-\text{Fe}$, $\text{Fe}-V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}-\text{Cu}$ y $\text{Cu}-V_{\text{O}}^{\bullet\bullet}-\text{Cu}$) prefiriendo una ubicación cerca de los sitios de cobre. La densidad de carga es mayor en el entorno del cobre en comparación con el hierro,

y la formación de defectos puntuales genera una redistribución de carga, en la que el cobre acepta más fácilmente los electrones (carga formal más baja) en comparación con el hierro.

El estudio de la difusión del oxígeno en bulk también demuestra que la barrera de activación puede disminuir con el dopado del cobre. Sin embargo, la ruta más probable para la migración de oxígeno es a lo largo del borde de un octaedro FeO_6 y no en el octaedro CuO_6 . Este hecho podría atribuirse a la mayor densidad electrónica del cobre, lo que implica el paso del oxígeno a través del estado de transición $\Delta(\text{Ba-Cu-Sr})$ con una mayor densidad electrónica.

Se adoptó un enfoque de estimación de la actividad de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) utilizando como descriptor la diferencia de energía entre el centro de banda p del oxígeno en bulk y el nivel de Fermi. El dopado de cobre acerca el centro de banda p del oxígeno al nivel de Fermi y promueve la actividad de la RRO.

A lo largo de este trabajo, se pretende comprender la mejora de la actividad de la RRO utilizando propiedades en bulk de las perovskitas $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$, lo que permite entender los resultados experimentales obtenidos en trabajos previos. Para obtener una comprensión más profunda de la RRO, es necesario utilizar superficies de perovskita para modelar el proceso de reducción de oxígeno.

Los resultados de este trabajo dieron lugar a la publicación Vázquez S., Suescun L., Faccio R. (2016). Effect of Cu doping on $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskites for solid oxide fuel cells: A first-principles study. *Journal of Power Sources*, 311, 13-20 con 17 citas al momento de entregar este documento.

Tratar de mejorar las conclusiones respecto al cobre y la movilidad de vacancias.

5.3. Síntesis y caracterización de la serie $A_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$ (con A=Ba, La, Pr y Nd)

5.3.1. Introducción

La preparación de cátodos libres de cobalto [Hou S., et al. 2010; Niu Y., et al. 2010; Wang H., et al. 2005] ha tomado mucha relevancia y los perovskitas a base de hierro como $Ba_{0.5}Sr_{0.5}FeO_{3-\delta}$ y $La_{1-x}Sr_xFeO_{3-\delta}$ han atraído mucha atención debido a su menor coeficiente de expansión térmica (TEC) y su superior estabilidad estructural que los materiales a base de cobalto [Chen Z., et al 2007; Simner S.P, et al. 2003]. Desafortunadamente, estos materiales presentan una menor actividad debido a la baja conductividad eléctrica y difusión de oxígeno en comparación con los perovskitas a base de cobalto [Jung J.-I., et al. 2010]. Los cátodos más novedosos que utilizan cobre como sustituto han demostrado ser una alternativa interesante, ya que la presencia de Cu^{+2}/Cu^{+3} en la estructura sustituyendo al Fe^{+3}/Fe^{+4} aumenta la conductividad eléctrica, reduce la resistencia a la polarización y aumenta las vacantes de oxígeno, lo que permite su uso en aplicaciones de IT-SOFC. Además, los perovskitas de Fe sustituidos con Cu se pueden preparar a temperaturas más bajas que los perovskitas de Fe puro, lo que permite un mejor control de la microestructura. $La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$ ha sido reportado como un nuevo material de cátodo [Zhou Q., et al. 2012] y demostró ser un material prometedor para IT-SOFC con alta conductividad eléctrica, baja resistencia a la polarización para la reacción de reducción de oxígeno y TEC similar a los electrolitos basados en ceria.

En esta sección mostraremos los resultados de la serie $A_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$ con A: Ba, La, Pr y Nd.

5.3.2. Síntesis de la serie $A_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$ por combustión de gel asistida

Los compuestos $A_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$ con A: Ba, La, Pr y Nd se sintetizaron siguiendo la ruta de combustión de gel asistida, utilizando ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) como agente combustible/quelante y NH_4NO_3 como promotor de combustión. Como fuentes de metal se utilizaron los reactivos: $Ba(NO_3)_2$, $La(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Pr(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Nd(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, $Sr(NO_3)_2$, $Fe(C_5H_7O_2)_2$ y $Cu(NO_3)_2 \cdot 3H_2O$ (todos >99,9 %, de Sigma-Aldrich).

Los reactivos se disolvieron en cantidades estequiométricas en 100 ml de agua destilada en un vaso de bohemia de 800 ml y se añadió EDTA como agente complejante. La relación EDTA/ion metálico fue de 1:1.1 (10 % de EDTA en exceso) para asegurar la completa complejación de los cationes. Se añadió HNO₃ (70%) y NH₄OH (28-30%) para formar NH₄NO₃ in situ y promover la combustión de EDTA. La solución con pH=10 se calentó en una placa calefactora con agitación constante a 120°C hasta que se formó un gel rojo oscuro. La barra de agitación se retiró del gel y posteriormente se calentó a 350°C hasta la autoignición. Las cantidades óptimas de HNO₃ y NH₄OH para esta síntesis fueron de 1,2 ml HNO₃/g de EDTA y 3,5 ml NH₄OH/g de EDTA. Esta proporción fue suficientemente alta para promover la combustión completa del gel pero lo suficientemente baja para evitar una combustión explosiva, debido a la descomposición altamente exotérmica de NH₄NO₃.

Después de obtener las cenizas de la combustión, estas se calcinaron a 900°C para obtener el Ba_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ} (BSFCu6482), La_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ} (LSFCu6482), Pr_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ} (PSFCu6482) y Nd_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ} (NSFCu6482), en todos los casos durante 5 horas con una velocidad de calentamiento de 5°C/min.

5.3.3. Caracterización estructural

Las muestras fueron caracterizadas estructuralmente utilizando rayos X de sincrotrón en la estación D10B-XPD del Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS) de Brasil. La línea de luz estaba equipada con un difractómetro en geometría de reflexión θ - 2θ con un detector lineal sensible a la posición Mythen 1000 (PSD).

Se utilizaron rayos X con energías de 10keV y 7.13keV ($\lambda_{10\text{keV}}=1.24058 \text{ \AA}$ y $\lambda_{7.13\text{keV}}= 1.74016 \text{ \AA}$) para iluminar la muestra montada en un soporte plano giratorio durante la recolección de datos en el rango de $2\theta=10\text{-}120^\circ$ en pasos de 0.5° . El detector, abarcando 3° , recopiló datos seis veces en cada valor de 2θ . Se llevó a cabo la reducción y promediado de datos para obtener un patrón de polvo con un paso de $2\theta=0.005^\circ$. Se refinaron los datos utilizando el método de Rietveld usando el software FullProf [Rietveld H. 1969; Rodríguez-Carvajal J. 1993; Rodríguez-Carvajal J. 1993], incluyendo correcciones de dispersión anómala (f' y f'') para todas las especies atómicas para la radiación incidente de 10 keV y 7.13 keV [Prince E. 2004].

Los compuestos con la composición A_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ} con A: Ba, La, Pr y Nd tienen una estructura de tipo perovskita en la que Ba, La, Pr, Nd y Sr ocupan el sitio A, Fe y Cu el sitio B cómo se observó en el Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ} [Vázquez S., et al. 2015].

El patrón de difracción para los compuestos ASFCu6482 se muestra en la Figura 5.17. Como podemos ver, la posición del pico máximo de difracción cambia progresivamente hacia valores de 2θ más altos con la secuencia Ba, La, Pr y Nd. El desplazamiento del pico máximo hacia ángulos más altos está relacionado con la disminución del volumen de la celda cristalina, por lo que BSFCu6482 exhibe la celda más grande de la serie.

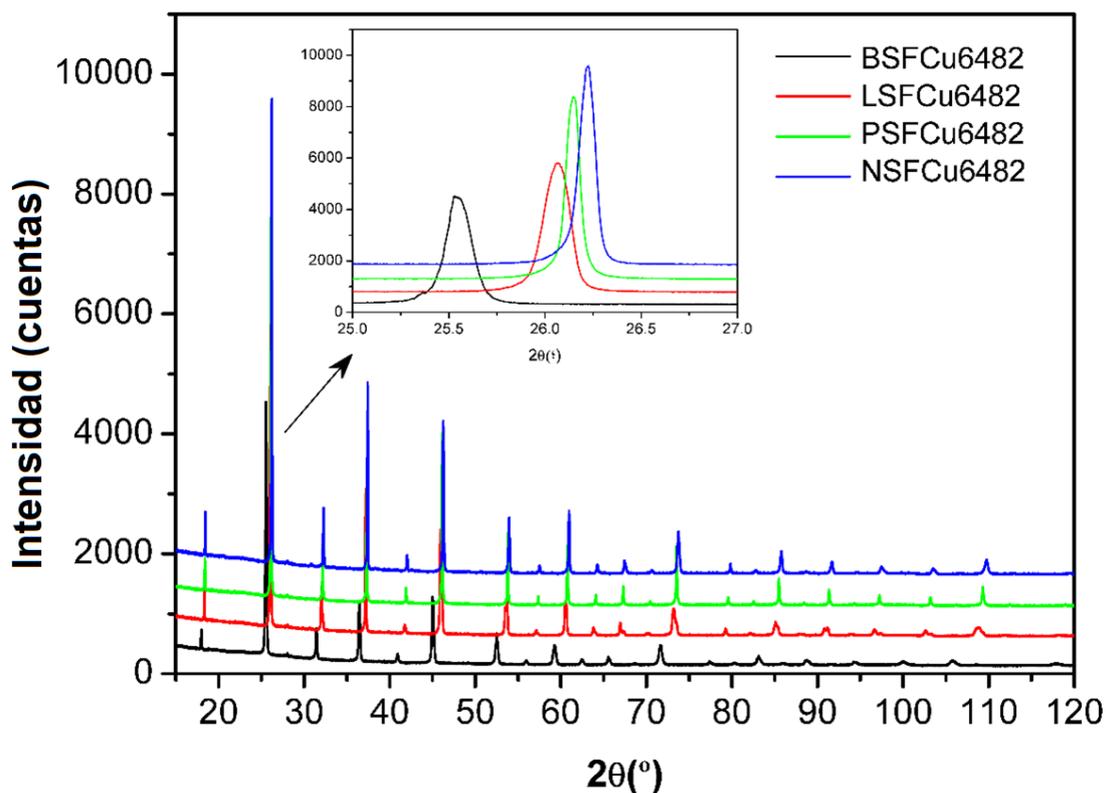
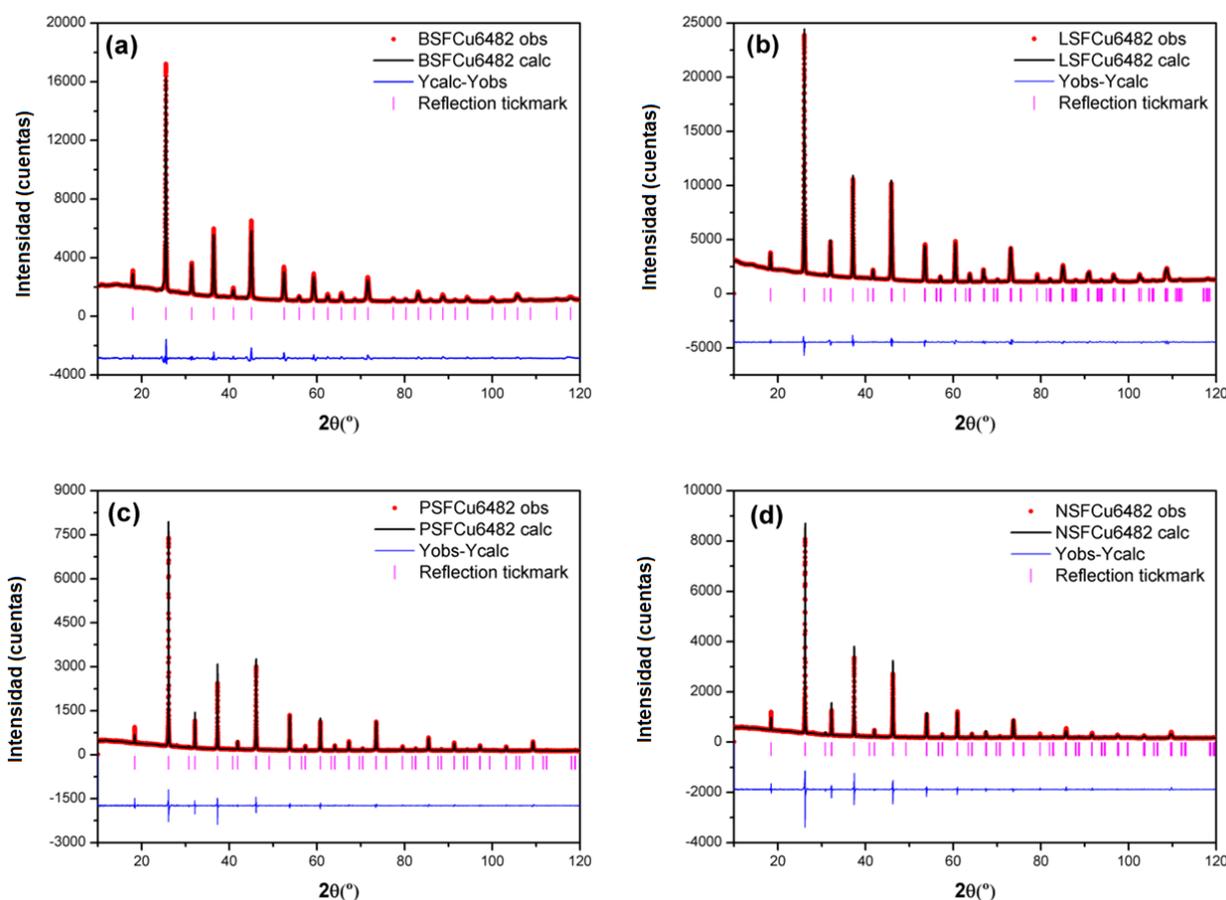


Figura 5.17. Datos de difracción de rayos X de los compuestos BSFCu6482, LSFCu6482, PSFCu6482 y NSFCu6482. Los datos fueron recolectados en el LNL con una $\lambda = 1.24058 \text{ \AA}$.

Se realizó una caracterización estructural detallada utilizando el método de Rietveld para extraer información cristalográfica. El ajuste del refinamiento de Rietveld se muestra en la Figura 5.18 y un resumen de los resultados en la Tabla 5-10. Las ferritas sustituidas con cobre que describimos aquí se pueden separar en dos grupos según el grupo espacial en el que cristalizan a temperatura ambiente, el BSFCu6482 cristaliza en el grupo espacial $Pm\bar{3}m$ (#221) como ya habíamos visto y las perovskitas LSFCu6482, PSFCu6482 y NSFCu6482 cristalizan en el grupo espacial romboédrico $R\bar{3}c$ (#167). La diferencia en el grupo espacial se debe a la distorsión del octaedro BO_6 debido a los pequeños radios de los iones de lantánidos (La^{+3} , Pr^{+3} y Nd^{+3}) en comparación con Ba^{+2} . Según la notación de Glazer, los perovskitas con el grupo espacial se representan como $a^0a^0a^0$ (sin inclinación

octaédrica) y los perovskitas con el grupo espacial (#167) se representan como una inclinación del octaedro de oxígeno descrita como $a^-a^-a^-$ debido a la inclinación del octaedro BO_6 [Glazer A. 1972]. El factor de tolerancia de Goldschmidt (τ) definido como en la ecuación 2.2 donde r_A , r_B y r_O son los radios iónicos medios para los sitios A, B y O respectivamente, y son los radios iónicos efectivos del sitio de Shannon & Prewitt [Shannon R. 1976]. La perovskita ideal tiene un $\tau=1$ y también se puede obtener para valores más cercanos a la unidad. Los valores calculados de τ para BSFCu6482, LSFCu6482, PSFCu6482 y NSFCu6482 son 0,963, 0,915, 0,879 y 0,876 respectivamente. Esto indica la desestabilización de la perovskita ideal inducida por la disminución del radio iónico $r_{\text{Ba}+2}$ ($1,61\text{\AA}$) $>$ $r_{\text{La}+3}$ ($1,36\text{\AA}$) $>$ $r_{\text{Pr}+3}$ ($1,32\text{\AA}$) $>$ $r_{\text{Nd}+3}$ ($1,27\text{\AA}$) y la aparición de una distorsión por rotación de los octaedros que resulta en las simetrías trigonales con grupo espacial $R\bar{3}c$ observadas para los compuestos de La, Pr y Nd.



5.18. Resultados de refinamiento de Rietveld de (a) BSFCu6482, (b) LSFCu6482, (c) PSFCu6482 y (d) NSFCu6482. Las figuras muestran una buena concordancia entre los datos de difracción observados y los resultados del modelo.

Tabla 5-10. Comparación de los resultados del refinamiento de Rietveld para el BSFCu6482, LSFCu6482, PSFCu6482 y NSFCu6482.

Grupo espacial		a=b=c= 3.96622 (2) Å			$\chi^2=1.20$	
<i>Pm</i> $\bar{3}$ <i>m</i> (#221)		$\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$			Rp=13.20%	
T=25°C					Rwp=13.3%	
Átomos	Posición Wyckoff	x	y	z	Occ.	Uiso (Å ²)
Ba	1b	0.5	0.5	0.5	0.6	0.017
Sr	1b	0.5	0.5	0.5	0.4	0.017
Fe	1a	0	0	0	0.8	0.027
Cu	1a	0	0	0	0.2	0.027
O	3d	0	0	0.5	1.0	0.061
Grupo espacial		a=b=5.51648 (2) Å			$\chi^2=1.06$	
<i>R</i> $\bar{3}$ <i>c</i> (#167)		c=13.45152 (5) Å			Rp=7.28%	
T=25°C		$\alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$			Rwp=10.2%	
Átomos	Posición Wyckoff	x	y	z	Occ.	Uiso (Å ²)
La	6a	0	0	0.25	0.6	0.007
Sr	6a	0	0	0.25	0.4	0.007
Fe	6b	0	0	0	0.8	0.008
Cu	6b	0	0	0	0.2	0.008
O	18e	0.539 (4)	0	0.25	1.0	0.019
Grupo espacial		a=b=5.48311 (2) Å			$\chi^2=1.06$	
<i>R</i> $\bar{3}$ <i>c</i> (#167)		c=13.4399 (1) Å			Rp=7.28%	
T=25°C		$\alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$			Rwp=10.2%	
Átomos	Posición Wyckoff	x	y	z	Occ.	Uiso (Å ²)
Pr	6a	0	0	0.25	0.6	0.013
Sr	6a	0	0	0.25	0.4	0.013
Fe	6b	0	0	0	0.8	0.009
Cu	6b	0	0	0	0.2	0.009
O	18e	0.460 (1)	0	0.25	1.0	0.042
Grupo espacial		a=b=5.47393 (1) Å			$\chi^2=2.78$	
<i>R</i> $\bar{3}$ <i>c</i> (#167)		c=13.3788 (5) Å			Rp=28.4%	
T=25°C		$\alpha=\beta=90^\circ \gamma=120^\circ$			Rwp=20.7%	
Átomos	Posición Wyckoff	x	y	z	Occ.	Uiso (Å ²)
Nd	6a	0	0	0.25	0.6	0.008
Sr	6a	0	0	0.25	0.4	0.008
Fe	6b	0	0	0	0.8	0.004
Cu	6b	0	0	0	0.2	0.004
O	18e	0.451 (9)	0	0.25	1.0	0.026

5.3.4. Evolución de fases con la temperatura y coeficiente de expansión térmica

Las muestras BSFCu6482, LSFCu6482, PSFCu6482 y NSFCu6482 fueron caracterizadas por difracción en atmósfera de aire usando el horno ARARA en la estación D10B-XPD del LNLS. Se utilizó el refinamiento de Rietveld para caracterizar la estructura de las fases observadas y extraer parámetros estructurales para la determinación del TEC.

El comportamiento de expansión térmica de los materiales de cátodo es determinante para las aplicaciones de SOFCs. El TEC del cátodo puede ser calculado a partir de la evolución de los parámetros de celda obtenidos a partir de experimentos de difracción a distintas temperaturas. Para perovskitas romboédricas se calculó un parámetro de celda normalizado a_N con respecto al parámetro de la perovskita ideal ($a_p = a/\sqrt{2}$ y $c_p = c/2\sqrt{3}$) como $a_N = (2a_p + c_p)/3$. Para la perovskita cúbica, el parámetro de celda normalizado es directamente el parámetro de celda ($a_N = a_p$).

Se realizaron experimentos de difracción de rayos X en el rango de temperatura de 25°C a 900°C. La evolución del parámetro de celda normalizado se muestra en la Figura 5.19. Como tendencia general, el parámetro sigue la tendencia: a_N (BSFCu6482) > a_N (LSFCu6482) > a_N (PSFCu6482) > a_N (NSFCu6482). Sin embargo, hay una diferencia significativa en el comportamiento del BSFCu6482 y el resto de la serie. El BSFCu6482 muestra un cambio pronunciado del parámetro a_N con la temperatura y un TEC no lineal en comparación con los perovskitas que contienen lantánidos. Las perovskitas que contienen lantánidos muestran un cambio pequeño del parámetro a_N , lo que es ventajoso para la aplicabilidad de estos materiales en cátodos.

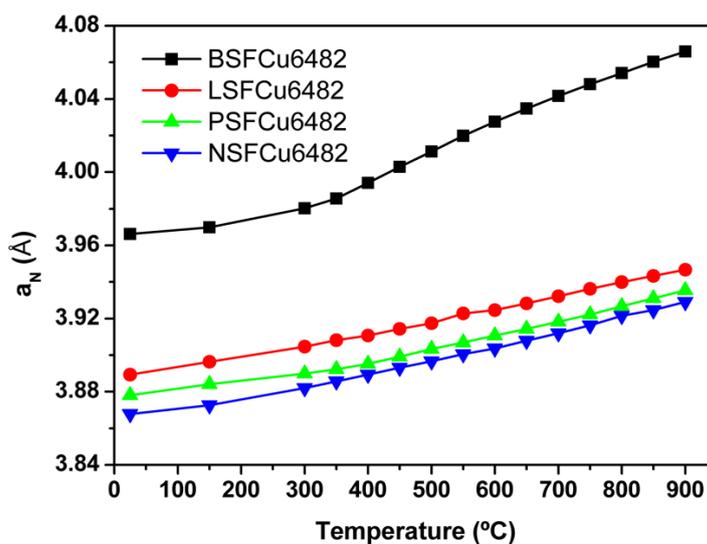


Figura 5.19. Evolución de los parámetros de celda de perovskita calculados con la temperatura.

Para determinar la aplicabilidad de los cátodos, el TEC debe coincidir con el electrolito [Sun C., et al. 2009]. El TEC del electrolito CGO es de $12.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ entre 30°C y 730°C [Hayashi H., et al. 2000]. Para todas las perovskitas vistas en la Figura 5.19 hay un cambio en la pendiente de las curvas de a_N vs T y se calcularon dos TEC para rangos de baja y alta temperatura. Los resultados se encuentran en la Tabla 5-11 y demuestran TEC muy similares en el rango de baja temperatura, y los valores están más cerca de la expansión térmica del CGO.

Sin embargo, en el rango de temperatura superior ($> 450^\circ\text{C}$ para todos los casos), los cátodos aumentan drásticamente el TEC y la diferencia con la expansión térmica del CGO se vuelve muy importante. El compuesto que muestra el menor cambio en el TEC es el LSFCu6482, de $14.7 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a 18.6×10^{-6} a 425°C . Lo contrario se ve en el BSFCu6482 que muestra un cambio drástico de $13.0 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a $36.9 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ a 325°C , lo que limita su uso como cátodo para IT-SOFCs. En el medio de los dos casos extremos aparecen el PSFCu6482 y el NSFCu6482, que muestran comportamientos similares. El TEC de ambos compuestos en el rango de $450\text{-}900^\circ\text{C}$ es de $\sim 20.5 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$, lo que sugiere que esto es demasiado grande para el electrolito CGO.

Tabla 5-11. TEC calculado a partir de las curvas de la Figura 5.19					
Perovskita	a_N (Å) a 25°C	Rango	TEC ₁ (K ⁻¹)	Rango	TEC ₂ (K ⁻¹)
BSFCu6482	3.96623	25-300°C	13.0×10^{-6}	350-900°C	36.9×10^{-6}
LSFCu6482	3.88935	25-400°C	14.7×10^{-6}	450-900°C	18.6×10^{-6}
PSFCu6482	3.87803	25-400°C	11.4×10^{-6}	450-900°C	20.6×10^{-6}
NSFCu6482	3.86782	25-300°C	13.4×10^{-6}	350-900°C	20.4×10^{-6}

5.3.5. Conductividad eléctrica

Se estudió la conductividad eléctrica para las muestras BSFCu6482, LSFCu6482, PSFCu6482 y NSFCu6482 utilizando la técnica estándar de cuatro puntas DC con un multímetro digital Agilent (modelo 34401A) desde temperatura ambiente hasta 850°C . Los materiales se prepararon prensando el polvo en discos de 13 mm a 25 MPa uniaxial y luego se calentó a 1000°C durante 12 horas para obtener pellets densos. La recolección de datos se realizó en condiciones cuasi estáticas con una velocidad de calentamiento de $1^\circ\text{C}/\text{min}$ sin flujo de aire.

Las cátodos con propiedades mixtas iónicas y electrónicas requieren una conductividad electrónica mayor a 100 S.cm^{-1} en la temperatura de operación y bajo atmósfera oxidante [Sun C., et al. 2009]. Dado que la conductividad electrónica es órdenes de magnitud más alta que la

conductividad iónica, las medidas eléctricas en esta sección son tratadas como puramente conductividad electrónica [Pang S, et al. 2016; Ullmann H., et al. 2000].

Como se muestra en la Figura 5.20, la conductividad de las perovskitas ASFCu6482 muestra una transición común de semiconductor a metálico cuando se incrementa la temperatura, debido a una disminución de los portadores p producidos por la pérdida de oxígeno [Pang S., et al. 2016; Vázquez S., et al. 2015]. El mecanismo de conducción puede describirse por el mecanismo de salto de pequeños polarones, descrito por la ecuación de Arrhenius:

$$\sigma = (A/T) \exp(-E_a/k_B T) \quad (5.12)$$

donde E_a es la energía de activación, k_B es la constante de Boltzmann, A es el factor pre exponencial y T la temperatura absoluta. Las energías de activación para las composiciones ASFCu6482 variaron de 0.065 a 0.197 eV (Tabla 5.12) y este comportamiento es consistente con la conducción de pequeños polarones (es decir, portadores electrónicos localizados con un mecanismo termalmente activado) [Stevenson J.W., et al. 1996].

La máxima conductividad en todos los casos se alcanza en el rango de 300-450°C, lo cual son temperaturas bajas en comparación con las perovskitas a base de cobalto que exhiben la máxima conductividad en el rango de temperatura de 400-500°C [Stevenson J.W., et al. 1996; Chen Z., et al. 2007].

La máxima conductividad electrónica tiene el comportamiento $\sigma_{\max}(\text{BSFCu6482}) \ll \sigma_{\max}(\text{NSFCu6482}) < \sigma_{\max}(\text{PSFCu6482}) < \sigma_{\max}(\text{LSFCu6482})$.

Se muestra un resumen de los valores de conductividad más importantes en la Tabla 5.12. El BSFCu6482 es el peor conductor eléctrico de la serie con una conductividad máxima de 28,5 S.cm⁻¹ a 400°C. No hay valores para el BSFCu6482 en la literatura, pero en comparación con el Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ} que exhibe una conductividad máxima de ~60 S.cm⁻¹ a 600°C [Zhao L., et al. 2010], el BSFCu6482 alcanza la conductividad máxima a una temperatura más baja. Por otro lado, el LSFCu6482, PSFCu6482 y NSFCu6482 tuvieron una conductividad eléctrica muy alta en comparación con los cátodos tradicionales.

El pico de conductividad a bajas temperaturas puede atribuirse al intercambio de oxígeno que comienza a crear un número creciente de vacantes para competir con los portadores de carga tipo huecos. Esto podría esperarse debido a la presencia de Sr en la estructura, induciendo la formación

de vacantes de oxígeno con Fe^{4+} y Cu^{+3} de acuerdo con [Wang S.-F., et al. 2012; Sitte W., et al. 2002].

$$2[\text{V}_\text{O}^{\bullet\bullet}] + [\text{Fe}_{\text{Fe}}^{\bullet}] + [\text{Cu}_{\text{Cu}}^{\bullet}] = [\text{Sr}'_{\text{La}}] \quad (5.13)$$

A temperaturas inferiores a 275°C , la conductividad muestra un mecanismo térmicamente activado y aumenta con la temperatura debido al aumento de la movilidad de los portadores de carga electrónicos, $\text{Fe}_{\text{Fe}}^{\bullet}$ y $\text{Cu}_{\text{Cu}}^{\bullet}$ que representan los huecos localizados en los sitios B [Wang S.-F., et al. 2012].

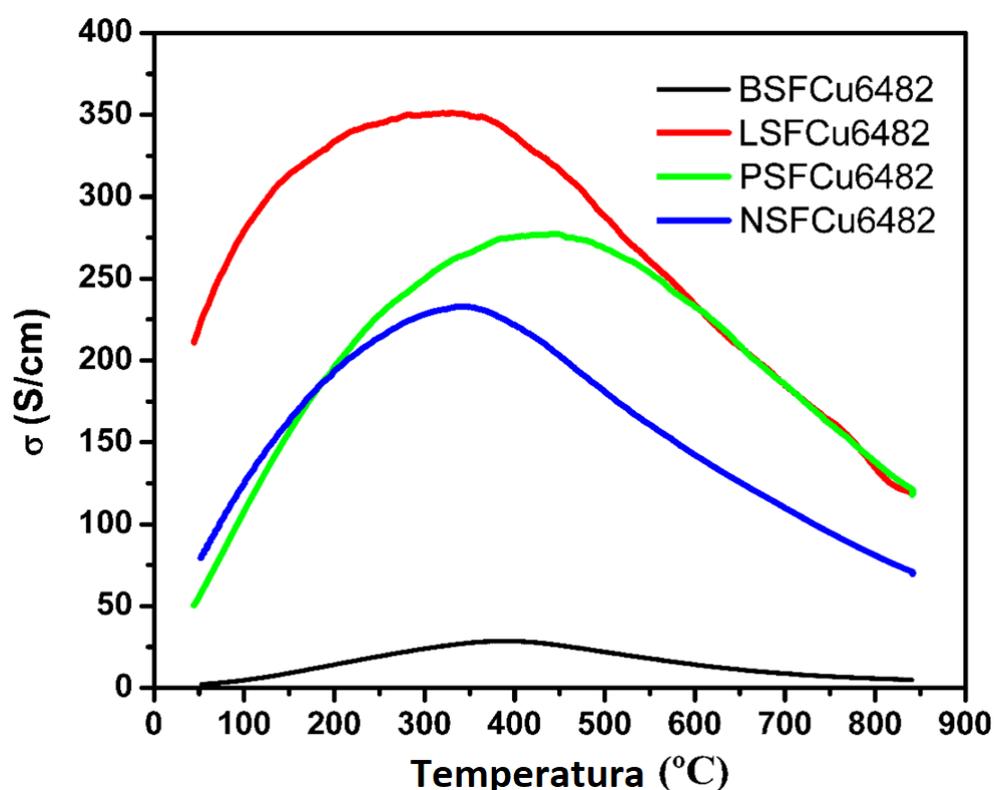


Figura 5.20. Curvas de conductividad en función de la temperatura para perovskitas $\text{A}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ con A = Ba, La, Pr y Nd.

Tabla 5.12. Conductividades resumidas de las perovskitas $\text{A}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ con A: Ba, La, Pr y Nd				
Perovkita	$\sigma_{\text{max.}} (\text{S.cm}^{-1})$	σ a 500°C (S.cm^{-1})	σ a 700°C (S.cm^{-1})	Energía de activación (E_a)
BSFCu6482	28.5 at 400°C	22	9	0.197 eV (19.01 kJ.mol^{-1})
LSFCu6482	350 at 300°C	288	185	0.065 eV (6.28 kJ.mol^{-1})
PSFCu6482	277 at 450°C	268	185	0.139 eV (13.43 kJ.mol^{-1})
NSFCu6482	232 at 350°C	179	110	0.101 (9.75 kJ.mol^{-1})

5.3.6. Caracterización electroquímica

La técnica EIS se utilizó para determinar la ASR del cátodo en el rango de 500-700°C bajo un flujo de aire sintético de 200ml/min. Las mediciones se realizaron utilizando un potenciostato/analizador de impedancia Autolab (Eco Chemie BV) a frecuencias desde 3mHz hasta 1MHz y una amplitud de voltaje aplicada de 10mV.

Se construyeron células simétricas para estudiar la respuesta de impedancia utilizando CGO como electrolito, tal como se utilizó en trabajos anteriores [Vázquez S., et al. 2015]. El cátodo se depositó en las superficies laterales del disco de CGO utilizando una suspensión compuesta por polvo de cátodo, etanol, α -terpineol, polivinil butiral y polivinil pirrolidona. Luego, las celdas simétricas con la configuración ASFCu6482/CGO/ASFCu6482 se calcinaron a 900°C durante una hora con una velocidad de calentamiento de 10°C.min⁻¹ para lograr una interfaz cátodo-electrolito estable. Las células simétricas resultantes tenían un área activa de 0.565cm² para la reacción de reducción de oxígeno.

Las celdas con la configuración ASFCu6482/CGO/ASFCu6482 fueron investigadas mediante EIS bajo condiciones de circuito abierto y en una atmósfera de aire de 500 a 700°C. Como valor de referencia para aplicaciones de IT-SOFCs, se debe lograr un ASR inferior a 0.15 Ω .cm² para los materiales de cátodo en las condiciones de temperatura de operación [Steele B.C.H. & Heinzl A. 2001]. Uno de los mejores resultados obtenidos para cátodos de IT-SOFCs se informó para la perovskita a base de cobalto Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3- δ} con valores de ASR de 0.055-0.071 Ω .cm² a 600°C y 0.51-0.60 Ω .cm² a 500°C [Shao Z. & Haile S.M. 2004].

Los gráficos de Nyquist para el análisis de espectroscopia de impedancia se muestran en la Figura 5.21. El espectro de impedancia está compuesto por dos arcos para todos los cátodos ASFCu6482, lo que indica que la RRO está compuesta por dos pasos determinantes. A pesar de que el mecanismo de RRO no está determinado, se han realizado muchos esfuerzos para entenderlo. Sin embargo, por lo general, se atribuye el arco de alta frecuencia al proceso de transferencia de carga y el arco de baja frecuencia al proceso de disociación o difusión de oxígeno como ya hemos visto [Vázquez S., et al. 2015]. Para obtener el ASR, utilizamos la diferencia entre las intersecciones de baja y alta frecuencia con el eje real. Los valores resumidos del ASR se muestran en la Tabla 5.12 y luego se grafican en la Figura 5.22. Los valores de ASR son muy bajos en comparación con otros cátodos sin cobalto sustituidos por metales diferentes al cobre, como por ejemplo

$\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.082\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 700°C) [Huang. S, et al. 2012], $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.17\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 700°C [Yu T., et al. 2014]), $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.15\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 700°C [Yang Z., et al. 2012]) y $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Zn}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.35\text{-}0.48\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 650°C [Wei B., et al. 2008]).

La serie ASFCu6482 muestra resultados de ASR muy buenos en el rango de temperatura de $600\text{-}700^\circ\text{C}$ para aplicaciones de IT-SOFCs. No hay una tendencia clara para el ASR en la serie ASFCu6482, como se muestra en la gráfica de la Figura 5.22. Sin embargo, a pesar de la baja conductividad eléctrica del BSFCu6482 en comparación con las perovskitas de lantánidos, este material presenta los valores más bajos de ASR en casi todo el rango de temperatura (excepto a 700°C). En comparación con la composición $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ preparada y medida en las mismas condiciones [Vázquez S., et al. 2015], el BSFCu6482 presenta valores ligeramente más bajos de ASR, lo cual puede atribuirse al aumento del contenido de bario.

Entre toda la serie, el LSFCu6482 logra el valor más bajo de ASR con $0.026\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 700°C . Sin embargo, los resultados para PSFCu6482 y NSFCu6482 son bastante buenos y los valores de ASR son $0.069\Omega\cdot\text{cm}^2$ y $0.052\Omega\cdot\text{cm}^2$ respectivamente a 700°C . Un trabajo reciente sobre composiciones similares determinó para $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ y $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ valores de ASR de $0.25\Omega\cdot\text{cm}^2$, $0.15\Omega\cdot\text{cm}^2$ y $0.141\Omega\cdot\text{cm}^2$ respectivamente a 700°C [Pang S., et al. 2016]. Otros trabajos reportan valores más bajos como $0.050\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 700°C para $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [Lu J., et al. 2013] y $0.071\Omega\cdot\text{cm}^2$ a 700°C para $\text{Nd}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ [Yin J.-W., et al. 2014], los cuales están mucho más cerca de nuestros resultados.

Finalmente, en comparación con los materiales a base de cobalto, la Figura 5.22 muestra los valores de ASR para $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, que a pesar de tener un TEC elevado e inestabilidad química con la temperatura, presenta una de las actividades de RRO más altas informadas para cátodos de IT-SOFCs [Shao Z. & Haile S.M. 2004]. Como se puede observar, el ASR de la serie ASFCu6482 no es tan bajo como los valores reportados para $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$, pero en casi todos los casos los resultados son aproximadamente el doble del ASR de $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. Este resultado convierte a los óxidos ASFCu6482 en materiales muy buenos para promover la ORR en los cátodos de IT-SOFCs.

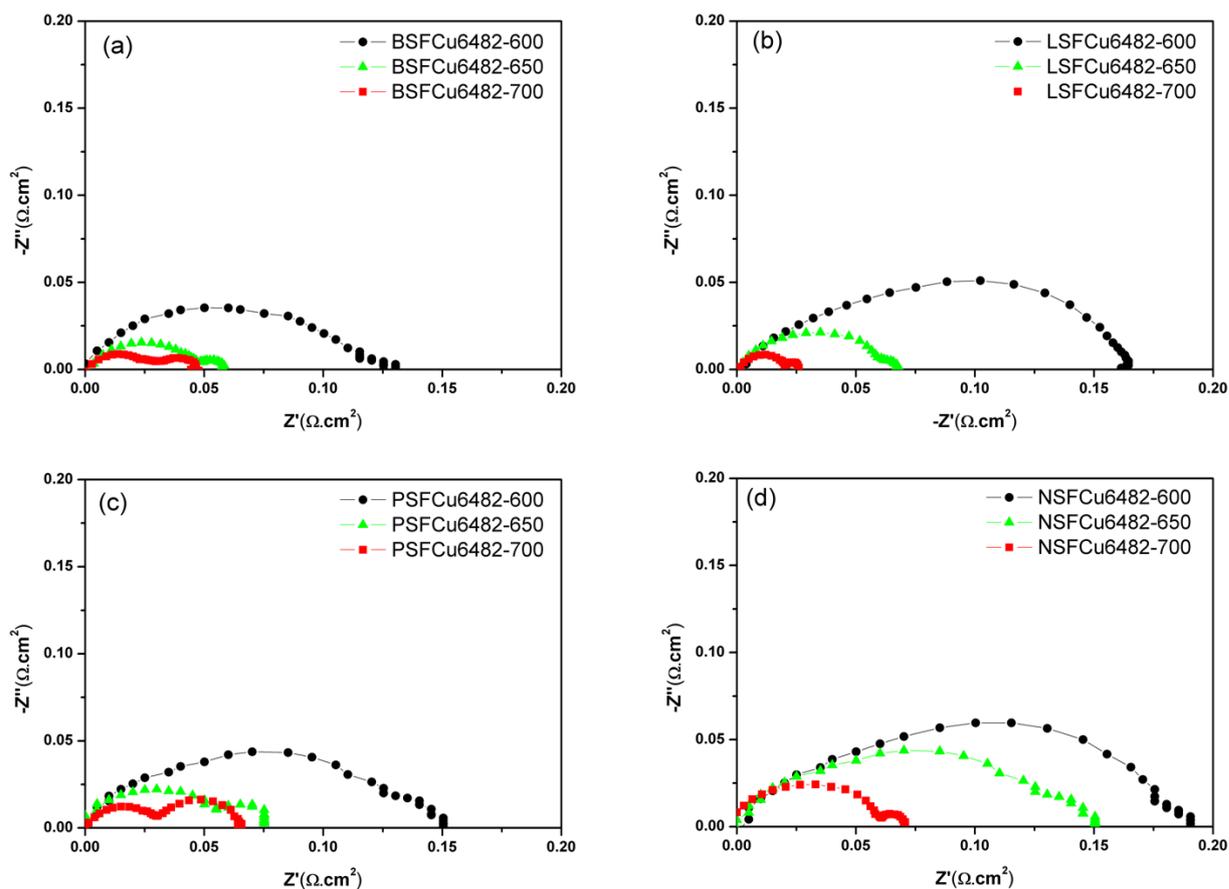


Figure 5.21 Gráficos de Nyquist típicos con impedancia de área normalizada medida a 600°C, 650°C y 700°C para (a) BSFCu6482, (b) LSFCu6482, (c) PSFCu6482 y (d) NSFCu6482.

Tabla 5.13. Valores ASR resumidos medidos a partir de las curvas de Nyquist.				
Temperatura (°C)	BSFCu6482	LSFCu6482	PSFCu6482	NSFCu6482
	ASR($\Omega \cdot \text{cm}^2$)			
500	1.128	1.931	1.931	1.138
550	0.351	0.496	0.471	0.547
600	0.130	0.164	0.150	0.191
650	0.059	0.068	0.075	0.074
700	0.047	0.026	0.069	0.052

Revisar la frase, que dice que es menor que el 0.5.05

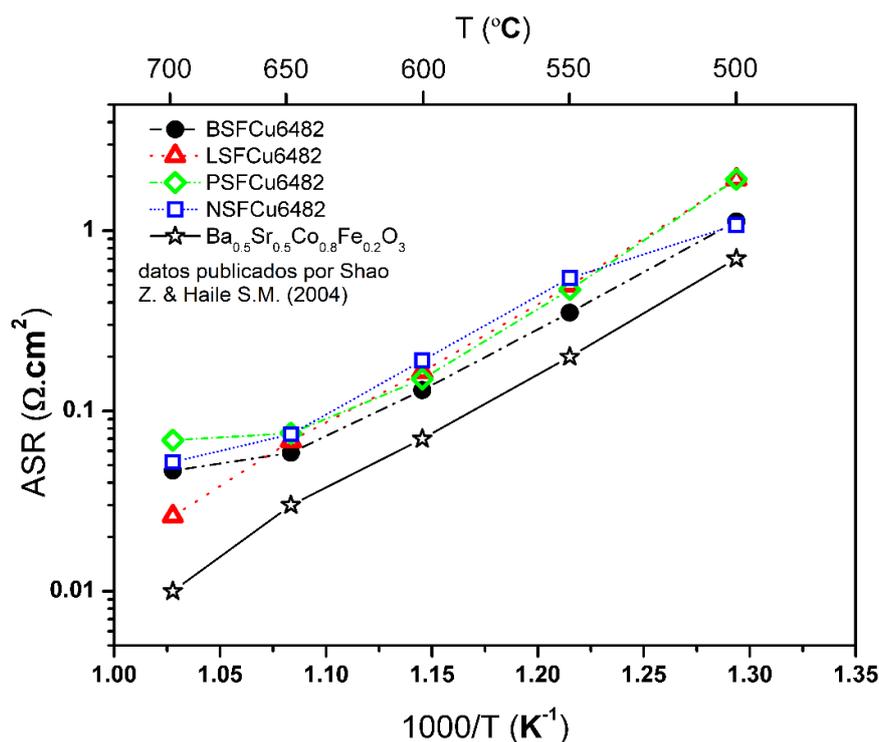


Figura 5.22. Valores de ASR en escala logarítmica versus el inverso de la temperatura.

5.3.7. Conclusiones parciales

En este trabajo se preparó la serie $A_{0.6}Sr_{0.4}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-\delta}$ con A: Ba, La, Pr y Nd, nuevamente por el método de combustión de gel asistida que demostró ser efectivo para estos materiales.

Se realizó una caracterización de los materiales por difracción de rayos X en el LNLS, lo que permitió determinar las estructuras cristalinas y determinar los TEC en función de la temperatura. Todos los materiales muestran un cambio del TEC cuando cambiamos de baja temperatura (25-450°C) a alta temperatura (450-900°C). El material que muestra el menor cambio de TEC es el LSFCu6482.

Se realizaron medidas de conductividad eléctrica para la serie. Todos los materiales exhiben un comportamiento conductor tipo p. Los materiales con lantánidos son los que exhiben la mayor conductividad eléctrica de la serie, siendo el LSFCu6482 el material que más destaca por su alta conductividad.

Finalmente se caracterizó la serie por EIS, utilizando celdas simétricas ASFCu6482/CGO/ASFCu6482. Los valores de ASR obtenidos fueron muy buenos, lo que convierte

a los óxidos ASFCu6482 en materiales libres de cobalto con buena actividad para promover la RRO en los cátodos de IT-SOFCs.

Los resultados presentados en este trabajo mostraron que el LSFCu6482 tiene buenas propiedades para funcionar como cátodo en IT-SOFCs a pesar de su cambio en el coeficiente de expansión térmica alrededor de 425 °C. Una solución para reducir el coeficiente de expansión térmica podría ser utilizar este material en un cátodo compuesto LSFCu6482/CGO, que ha demostrado ser estable en el rango de temperatura de 500-700 °C.

Parte de los resultados de este trabajo dieron lugar a la publicación Vázquez S., Davyt S., Basbus J.F., Soldati A.L., Amaya A., Serquis A., Faccio R., Suescun L. (2015). Synthesis and characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxide as cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Solid State Chemistry* 228, 208-213 que cuenta con 9 citas en SCOPUS

Referencias

- Adler S.B. (2004). Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes. *Chemical reviews*, 104, 10, 4791–4844.
- Alippi P., Fiorentini V. (2012). Magnetism and unusual Cu valency in quadruple perovskites. *Eur. Phys. J. B*, 85, 1-5.
- Baqué, L.C., Caneiro, A., Moreno, M. S., Serquis, A. (2008) High Performance Nanostructured IT-SOFC Cathodes Prepared by Novel Chemical Method. *Electrochemistry Communications*, 10 (12), 1905-1908.
- Bednorz J.G. & Müller K.A. (1988). Perovskite-type oxides—The new approach to high-Tc superconductivity. *Reviews of Modern Physics*, 60, 585.
- Blöchl P.E. (1994). Projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 50, 17953.
- Chen Z., Ran R., Zhou W., Shao Z., Liu S (2007). Assessment of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($y = 0.0-1.0$) for prospective application as cathode for IT-SOFCs or oxygen permeating membrane. *Electrochimica Acta*, 52, 7343-7351.
- Choi Y., Lin M.C., Liu M. (2010). Rational design of novel cathode materials in solid oxide fuel cells using first-principles simulations. *Journal of Power Sources*, 195, 1441-1445.
- Choi Y., Mebane D.S., Wang J.-H., Liu. M. (2007). Continuum and Quantum-Chemical Modeling of Oxygen Reduction on the Cathode in a Solid Oxide Fuel Cell. *Topics in Catalysis*, 46, 386-401.
- Dudarev S.L., Botton G.A., Savrasov S.Y., Humphreys C.J., Sutton A.P. (1998). Electron-energy-loss spectra and the structural stability of nickel oxide: An LSDA+U study. *Physical Review B*, 57, 1505.
- Efimov, K., Halfer, T., Kuhn, A., Heitjans, P., Caro, J., & Feldhoff, A. (2010). Novel cobalt-free oxygen-permeable perovskite-type membrane. *Chemistry of materials*, 22, 4, 1540–1544.
- Glazer A. (1972). The classification of tilted octahedra in perovskites. *Acta Crystallographica Section B*, 28, 3384-3392.
- Goldschmidt V.M. (1926). Die Gesetze der Krystallochemie. *Naturwissenschaften*, 14, 477-485.

Hayashi H., Kanoh M., Quan C.J., Inaba H., Wang S., Dokiya M., Tagawa H. (2000). Electrochemical performance of Sr-and Mg-doped LaGaO₃-based oxide-ion conductors for IT-SOFC. *Solid State Ionics*, 132, 227-233.

Henkelman G., Uberuaga B.P., Jónsson H. (2000). A climbing image nudged elastic band method for finding saddle points and minimum energy paths. *The Journal of chemical physics*, 113 (2000) 9901.

Hou S., Alonso J.A. & Goodenough J.B. (2010). Co-free, iron perovskites as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 195, 280–284.

Huang, S., Wang G., Sun X., Lei C., Li T., Wang C. (2012). Cobalt-free perovskite Ba_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-δ} as a cathode material for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Alloys and Compounds*, 543, 26-30.

Hung I.M., Liang C.-Y., Ciou C.-J., Song R.-Z., Lai Z.-Y. (2010). Effect of pH value on the synthesis and characterization of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d} powders prepared by the citrate–EDTA complexing method. *Journal of Materials Science*, 45, 3824-3832.

Johnson D., Zview, Scribner Associates Inc.

Jung J.-I., Misture S.T., Edwards D.D. (2010). The electronic conductivity of Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_xFe_{1-x}O_{3-δ} (BSCF: x = 0 ~ 1.0) under different oxygen partial pressures. *Journal of Electroceramics*, 24, 261–269.

Kim Y.-M., Kim-Lohsoontorn P., Baek S.-W., Bae J. (2011). Electrochemical performance of unsintered Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}, La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}, and La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_{3-d} cathodes for metal-supported solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 36, 3138-3146.

Kotomin E.A., Mastrikov Y.A., Kuklja M.M., Merkle R., Roytburd A., Maier J. (2011). First principles calculations of oxygen vacancy formation and migration in mixed conducting Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{1-y}Fe_yO_{3-δ} perovskites. *Solid State Ionics*, 188, 1-5.

Kresse G. & Furthmüller J. (1996). Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set. *Computational Materials Science*, 6, 15-50.

Kresse G. & Furthmüller J. (1996). Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set. *Physical Review B*, 54, 11169.

Kresse G. & Hafner J. (1993). Ab initio molecular dynamics for liquid metals. *Physical Review B*, 47, 558-561.

Kresse G. & Hafner J. (1994). Ab initio molecular-dynamics simulation of the liquid-metal–amorphous-semiconductor transition in germanium. *Physical Review B*, 49, 14251-14269.

Kresse G. & Joubert D. (1999). From ultrasoft pseudopotentials to the projector augmented-wave method. *Physical Review B*, 59, 1758.

Kuklja M.M., Kotomin E. A., Merkle R., Mastrikovac Y. A. and Maier J. (2013). Combined theoretical and experimental analysis of processes determining cathode performance in solid oxide fuel cells. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 15, 5443-5471.

Kuklja M.M., Mastrikov Y.A., Jansang B., Kotomin E.A. (2013). First principles calculations of (Ba,Sr)(Co,Fe)_{0.3-δ} structural stability. *Solid State Ionics*, 230, 21-26.

Lee Y.-L., Kleis J., Rossmeisl J., Morgan D. (2009). Ab initio energetics of LaBO₃(001) (B=Mn, Fe, Co, and Ni) for solid oxide fuel cell cathodes. *Physical Review B*, 80 (2009).

Lee Y.-L., Kleis J., Rossmeisl J., Shao-Horn Y., Morgan D. (2011). Prediction of solid oxide fuel cell cathode activity with first-principles descriptors. *Energy & Environmental Science*, 4, 3966.

Li Z., Laskowski R., Iitaka T., Tohyama T. (2012). First-principles calculation of helical spin order in iron perovskite SrFeO₃ and BaFeO₃. *Physical Review B*, 85 (2012) 134419.

Ling Y., Zhao L., Lin B., Dong Y., Zhang X., Meng G., Liu X. (2010). Investigation of cobalt-free cathode material Sm_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-d} for intermediate temperature solid oxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 6905-6910.

Linstrom P.J. (2003), <http://webbook.nist.gov/chemistry/guide/>.

Lu J., Yin Y.-M., Ma Z.-F. (2013). Preparation and characterization of new cobalt-free cathode Pr_{0.5}Sr_{0.5}Fe_{0.8}Cu_{0.2}O_{3-δ} for IT-SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 38, 10527-10533.

Niu Y., Zhou W., Sunarso J., Ge L., Zhub Z. & Shao Z (2010). High performance cobalt-free perovskite cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Materials Chemistry*, 20, 9619–9622.

Mastrikov Y.A., Kuklja M.M., Kotomin E.A., Maier J. (2010). First-principles modelling of complex perovskite $(\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y)\text{O}_{3-\delta}$ for solid oxide fuel cell and gas separation membrane applications. *Energy & Environmental Science*, 3, 1544.

Mastrikov Y.A., Merkle R., Heifets E., Kotomin E.A., Maier J. (2010). Pathways for Oxygen Incorporation in Mixed Conducting Perovskites: A DFT-Based Mechanistic Analysis for $(\text{La,Sr})\text{MnO}_{3-\delta}$. *Journal of Physical Chemistry C*, 114, 3017–3027.

Merkle R. & Maier J. (2008). How Is Oxygen Incorporated into Oxides? A Comprehensive Kinetic Study of a Simple Solid-State Reaction with SrTiO_3 as a Model Material. *Angew Chem Int Ed Engl*, 47, 3874-3894.

Momma K. & Izumi F. (2011). VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data. *Journal of Applied Crystallography*, 44, 1272-1276.

Pang S., Wang W., Chen T., Shen X., Wang Y., Xu K., Xi X. (2016). Systematic evaluation of cobalt-free $\text{Ln}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($\text{Ln} = \text{La, Pr, and Nd}$) as cathode materials for intermediate-temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 326, 176-181.

Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. (1996). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 77, 3865.

Perdew J.P., Burke K., Ernzerhof M. (1997). Generalized Gradient Approximation Made Simple. *Physical Review Letters*, 78, 1396.

Prince E., *International Tables for Crystallography – Volume C*, third edition, 2004.

Rietveld H. (1969). A profile refinement method for nuclear and magnetic structures. *Journal of Applied Crystallography*, 2(2), 65-71.

Rodríguez-Carvajal, J. (1993). Recent advances in magnetic structure determination by neutron powder diffraction. *Advances in Physics*, 42(5), 447-548.

Rodríguez-Carvajal, J. (1993). FULLPROF: a program for Rietveld refinement and pattern matching analysis. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 321(1-2), 134-137.

Shannon R. (1976). Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides. *Acta Crystallographica Section A*, 32, 751-767.

Shao Z. & Haile S.M. (2004). A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. *Nature*, 431, 170-173.

Shein I.R., Shein K.I., Kozhevnikov V.L., Ivanovskii A.L. (2005). Band structure and the magnetic and elastic properties of SrFeO₃ and LaFeO₃ perovskites. *Phys. Solid State*, 47, 2082-2088.

Simner S.P., Bonnett J.F., Canfield N.L, Meinhardt K.D, Shelton J.P., Sprenkle V.L., Stevenson J.W. (2003). Development of lanthanum ferrite SOFC cathodes. *Journal of Power Sources*, 113, 1–10.

Sitte W., Bucher E., Preis W. (2002). Nonstoichiometry and transport properties of strontium-substituted lanthanum cobaltites. *Solid State Ionics* 154–155, 517–522.

Song, K.-W., Lee, K.-T., Characterization of Ba_{0.5}Sr_{0.5}M_{1-x}Fe_xO_{3-d} (M = Co and Cu) perovskite oxide cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Ceramics International*, 38 (2012) 5123-5131.

Steele B.C.H & Heinzel A. (2001). Materials for fuel-cell technologies. *Nature* volume 414, 345–352.

Stevenson J.W., Armstrong T.R., Carneim R.D., Pederson L.R., Weber W.J, (1996).

Electrochemical Properties of Mixed Conducting Perovskites La_{1-x}M_xCo_{1-y}Fe_yO_{3-δ} (M = Sr, Ba, Ca). *Journal of The Electrochemical Society*, 149 (1996) 2722-2729.

Sun C., Hui R., Roller J. (2009). Overview of solid oxide fuel cell technology: fundamentals and applications. *Journal of Solid State Electrochemistry*, 14, 1125-1144.

Togo A., Oba F., Tanaka I. (2008). Classification of topological insulators and superconductors in three spatial dimensions. *Physical Review B*, 78.

Togo A. & Tanaka I. (2015). First principles phonon calculations in materials science. *Scripta Materialia*, 108, 1-5.

Ullmann H, Trofimenko N., Tietz F., Stover D., Ahmad-Khanlou A. (2000). Correlation between thermal expansion and oxide ion transport in mixed conducting perovskite-type oxides for SOFC cathodes. *Solid State Ionics*, 138, 79–90.

Vázquez S., Basbus J., Soldati A.L., Napolitano F., Serquis A., Suescun L. (2015). Effect of the symmetric cell preparation temperature on the activity of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as cathode for intermediate temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, 274, 318-323.

Vázquez S., Suescun L., Faccio R. (2016). Effect of Cu doping on $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskites for solid oxide fuel cells: A first-principles study. *Journal of Power Sources*, 311, 13-20.

Vázquez S., Davyt S., Basbus J.F., Soldati A.L., Amaya A., Serquis A., Faccio R., Suescun L. (2015). Synthesis and characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxide as cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Solid State Chemistry* 228, 208-213.

Wang H., Tablet C., Caro A., Feldhoff J. (2005). A Cobalt-Free Oxygen-Permeable Membrane Based on the Perovskite-Type Oxide $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$. *Advanced Materials*, 17, 1785-1788.

Wang L., Maxisch T., Ceder G. (2006). Oxidation energies of transition metal oxides within the GGA+U framework. *Physical Review B*, 73 (2006).

Wang L., Merkle R., Maier J. (2010). The Electrochemical Society, find out more Surface Kinetics and Mechanism of Oxygen Incorporation Into $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ SOFC Microelectrodes. *Journal of The Electrochemical Society*, 157, B1802.

Wang L., Merkle R., Matrikov Y.A., Kotomin E.A., Maier J. (2012). Oxygen exchange kinetics on solid oxide fuel cell cathode materials-general trends and their mechanistic interpretation. *Journal of Materials Research*, 27, 2000-2008.

Wang S.-F., Yeh C.-T., Wang Y.-R., Hsu Y.-F. (2012). Effects of $(\text{LaSr})(\text{CoFeCu})\text{O}_{3-\delta}$ cathodes on the characteristics of intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 201, 18–25.

Wang Y., Cheng H.-P. (2013). Oxygen Reduction Activity on Perovskite Oxide Surfaces: A Comparative First-Principles Study of LaMnO_3 , LaFeO_3 , and LaCrO_3 . *The Journal of Physical Chemistry C*, 117, 2106-2112.

Wei B., Lü Z., Huang X., Liu Z., Miao J., Li N., Su W. (2007). $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ Perovskite Oxide as a Novel Cathode for Intermediate-Temperature Solid-Oxide Fuel Cells. *J. Am. Ceram. Soc.*, 90 (10) 3364–3366.

- Wei B., Lü Z., Huang X., Liu M., Li N., Su W. (2008). Synthesis, electrical and electrochemical properties of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Zn}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide for IT-SOFC cathode. *Journal of Power Sources*, 176, 1-8.
- Yang Z., Wang W., Xiao J., Zhang H., Zhang F., Ma G., Zhou Z. (2012). A novel cobalt-free $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.9}\text{Mo}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ - $\text{BaZr}_{0.1}\text{Ce}_{0.7}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\alpha}$ composite cathode for solid oxide fuel cells. *Journal of Power Sources*, 204, 89-93.
- Yin J.-W., Yin Y.-M., Lu J., Zhang C., Minh N.Q., Ma Z.-F. (2014). Structure and Properties of Novel Cobalt-Free Oxides $\text{Nd}_x\text{Sr}_{1-x}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ ($0.3 \leq x \leq 0.7$) as Cathodes of Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118, 13357-13368.
- Yu T., Mao X., Ma G. (2014). Performance of cobalt-free perovskite $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_{3-\delta}$ cathode materials for proton-conducting IT-SOFC. *Journal of Alloys and Compounds*, 608, 30-34.
- Zhang C. & Bristowe P.D. (2013). First principles calculations of oxygen vacancy formation in barium-strontium-cobalt-ferrite. *Royal Society of Chemistry Advances*, 3, 12267.
- Zhao L., He B., Zhang X., Peng R., Meng G., Liu X. (2010). Electrochemical performance of novel cobalt-free oxide $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ for solid oxide fuel cell cathode. *Journal of Power Sources*, 195, 1859-1861.
- Zhao L., He B., Ling Y., Xun Z., Peng R., Meng G., Liu X. (2010). Cobalt-free oxide $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ for proton-conducting solid oxide fuel cell cathode. *International Journal of Hydrogen Energy*, 35, 3769-3774.
- Zhou Q., Xu L., Guo Y., Jia D., Li Y., Wei W.C.J. (2012). $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide as cathode for IT-SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy*, 37, 11963-11968.

6. Conclusiones

En resumen, a partir de los estudios realizados en esta investigación sobre la preparación, simulación y caracterización de materiales nanoestructurados para electrodos de celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFC), se obtuvieron resultados significativos y conclusiones importantes.

En primer lugar, se desarrolló una novedosa ruta de síntesis llamada Combustión de Gel Asistida, utilizando EDTA como agente complejante en medio básico y una mezcla de HNO_3 y NH_4OH para formar NH_4NO_3 , lo cual permitió obtener reproduciblemente polvos nanoestructurados del cátodo $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_3$ (BSFCu) de manera más rápida y en mayores cantidades en comparación con el método de Sol Gel que se utilizó inicialmente. Esta ruta de síntesis demostró ser efectiva y prometedora para la obtención de materiales para celdas de combustible de óxido sólido.

Además, se prepararon por primera vez celdas simétricas cátodo/electrolito/cátodo soportadas sobre el electrolito CGO, el cual también fue preparado por combustión de gel. Se realizó un estudio para investigar la influencia de la temperatura de preparación de la celda en el desempeño electroquímico del cátodo. Se construyeron tres celdas preparadas a diferentes temperaturas (900°C , 950°C y 1000°C) y se compararon sus resultados. Se encontró que la temperatura de preparación tiene un efecto significativo en el desempeño electroquímico del cátodo, lo cual es un hallazgo relevante y debe considerarse como un parámetro importante en la construcción de dispositivos de investigación y aplicaciones industriales.

Los resultados obtenidos mostraron que el cátodo BSFCu preparado a 900°C presentó el mejor desempeño electroquímico, alcanzando el valor más bajo de resistencia de área específica (ASR) de $0.035 \Omega\cdot\text{cm}^2$ a una temperatura de 700°C . Este valor es el mejor reportado hasta el momento para este material y es comparable a los valores obtenidos para cátodos basados en cobalto, lo cual resalta la prometedora actividad electroquímica del BSFCu en celdas de combustible de óxido sólido. Nótese que la temperatura de preparación de las celdas simétricas debe ser superior a la temperatura de preparación del cátodo y en el caso del BSFCu se logró sintetizar a 850°C permitiendo preparar la celda a 900°C . Esta temperatura baja de preparación sólo puede conseguirse utilizando el método de autocombustión. De haber utilizado reacción al estado sólido o Sol Gel no se hubiera logrado la baja de temperatura y mejora del ASR observada.

Además, se llevó a cabo un estudio teórico utilizando propiedades en bulk de las perovskitas $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ para comprender y respaldar los resultados experimentales. Se encontró que el dopado de cobre en estas perovskitas redujo las energías de formación de vacancias de oxígeno y mejoró la actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno. Se observó que el cobre, con una mayor densidad electrónica que el hierro, favorece que el oxígeno migre más fácilmente a través de los entornos con hierro. Este hallazgo proporciona información valiosa para el diseño y la optimización de nuevos cátodos basados en perovskitas para celdas de combustible de óxido sólido.

En relación a la caracterización de la serie $\text{A}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (A: Ba, La, Pr y Nd) preparada por combustión de gel asistida, se realizó por diversas técnicas. Se llevó a cabo un análisis mediante termodifracción de rayos X en el Laboratorio Nacional de Luz Sincrotrón (LNLS), lo cual permitió determinar las estructuras cristalinas de los materiales y calcular los coeficientes de expansión térmica (TEC) en función de la temperatura. Se observó que todos los materiales presentaron un cambio significativo en el TEC al transitar desde temperaturas bajas (25-450°C) hasta temperaturas altas (450-900°C). Entre los materiales estudiados, el LSFCu6482 mostró el menor cambio de TEC, lo que sugiere una mayor estabilidad térmica de su interfase con el electrolito CGO en ese rango de temperaturas.

Asimismo, se llevaron a cabo medidas de conductividad eléctrica para la serie de materiales. Se encontró que todos los materiales exhibieron un comportamiento conductor tipo p. Sin embargo, los materiales dopados con lantánidos (La, Pr y Nd) destacaron por presentar la mayor conductividad eléctrica en comparación con el material dopado con bario (Ba). Específicamente, el LSFCu6482 sobresalió por su alta conductividad eléctrica, lo cual lo convierte en un material prometedor para su uso como cátodo en celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia.

Además, se realizó una caracterización mediante Espectroscopia de Impedancia Electroquímica utilizando celdas simétricas ASFCu6482/CGO/ASFCu6482. Los valores de resistencia de área específica obtenidos fueron muy buenos, lo que demuestra que los óxidos ASFCu6482 son materiales libres de cobalto con una excelente actividad para promover la reacción de reducción de oxígeno en los cátodos de IT-SOFCs.

En resumen, los resultados obtenidos en este estudio proporcionaron una comprensión profunda de las propiedades y el desempeño electroquímico de los materiales perovskitas $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ y su dopado con lantánidos. La ruta de síntesis por combustión de gel asistida demostró ser efectiva para la obtención de materiales nanoestructurados. Se encontró que la

temperatura de preparación de la celda tiene un impacto significativo en el desempeño electroquímico del cátodo, lo cual es un factor importante a considerar en la optimización de dispositivos de celdas de combustible de óxido sólido. Los materiales dopados con cobre mostraron una mejora en la actividad catalítica para la reacción de reducción de oxígeno y una mayor conductividad eléctrica, especialmente en el caso del LSFCu6482. Estos hallazgos abren nuevas posibilidades para el desarrollo de cátodos eficientes y estables en las IT-SOFCs, contribuyendo así al avance de la tecnología de las celdas de combustible.

7. Anexos

Vázquez S., Basbus J., Soldati A.L., Napolitano F., Serquis A., Suescun L. (2015). Effect of the symmetric cell preparation temperature on the activity of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-d}$ as cathode for intermediate temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Power Sources*, 274, 318-323.

Vázquez S., Suescun L., Faccio R. (2016). Effect of Cu doping on $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskites for solid oxide fuel cells: A first-principles study. *Journal of Power Sources*, 311, 13-20.

Vázquez S., Davyt S., Basbus J.F., Soldati A.L., Amaya A., Serquis A., Faccio R., Suescun L. (2015). Synthesis and characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxide as cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells. *Journal of Solid State Chemistry* 228, 208-213.



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Power Sources

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

Effect of the symmetric cell preparation temperature on the activity of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ as cathode for intermediate temperature Solid Oxide Fuel Cells



Santiago Vázquez^{a,b}, Juan Basbus^c, Analía L. Soldati^c, Federico Napolitano^c,
Adriana Serquis^c, Leopoldo Suescun^{a,b,*}

^a *Cyssaat-Lah, Cátedra de Física, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, P.O. Box 1157, 11800 Montevideo, Uruguay*

^b *Espacio Interdisciplinario, Universidad de la República, José E. Rodó 1848, 11300 Montevideo, Uruguay*

^c *Grupo Caracterización de materiales, CAB-CNEA, Bustillo 9500, 8400 Bariloche, Argentina*

HIGHLIGHTS

- BSFCu is prepared in one step at 850 °C by a modified gel-combustion route using EDTA.
- The cubic nanocrystalline material is used to prepare symmetrical cells with CGO.
- The effect of the cell preparation temperature on the cathode activity was evaluated.
- The ASR of cells prepared, follows the tendency: $\text{ASR}_{900^\circ\text{C}} < \text{ASR}_{650^\circ\text{C}} < \text{ASR}_{700^\circ\text{C}}$.
- Cells prepared at 900 °C shows ASR values as low as 0.035 (1) $\Omega \text{ cm}^2$ at 700 °C.

ARTICLE INFO

Article history:

Received 11 July 2014

Received in revised form

29 September 2014

Accepted 12 October 2014

Available online 18 October 2014

Keywords:

IT-SOFC

Cathode

Gel combustion

XRD

EIS

ABSTRACT

In this work we studied the electrochemical performance of $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (BSFCu) as cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFC) with $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ (CGO) electrolyte and the effect of the symmetric cell preparation temperature on the oxygen reduction reaction (ORR) activity. Symmetrical cells with the configuration BSFCu/CGO/BSFCu were prepared at 900 °C, 950 °C and 1000 °C to perform the electrochemical characterization in the 500–700 °C temperature range. The resultant area specific resistance (ASR) of the cells with different preparation temperatures followed the tendency: $\text{ASR}_{900^\circ\text{C}} < \text{ASR}_{650^\circ\text{C}} < \text{ASR}_{700^\circ\text{C}}$. The symmetric cell constructed at 900 °C showed ASR values of 0.18, 0.078 and 0.035 $\Omega \text{ cm}^2$ at 600, 650 and 700 °C respectively, which demonstrated superior electrochemical activities than previous reports. Additional, X-ray diffraction (XRD), scanning and transmission electron microscopy (SEM and TEM) techniques were used to characterize the microstructure of the original and fired BSFCu materials and correlate it with the cell preparation temperature.

© 2014 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) convert hydrogen and hydrocarbon fuels into electricity and heat, through an electrochemical reaction, with high efficiency and low emission of pollutants [1,2]. These devices are considered as one of the most promising candidates for power generation from large stationary plants to small and portable distributed generation applications with superior benefits than other fuel cells. However, the high manufacturing cost

and materials long term stability have prevented its commercial viability. Nowadays, one of the research targets for SOFCs is lowering the operation temperature which can improve the lifetime of the cell/stack, allows the use of cheaper interconnecting and structural components (such as stainless steel) and facilitates the gas sealing [3].

The current research target is focused on the development of electrode materials for intermediate temperature SOFCs (so called IT-SOFCs) operated between 500 and 700 °C. Lowering the operating temperature, however, reduces electrode kinetics and increases the interfacial polarization resistances, particularly on the cathode side of the cell. For this reason, a significant effort is being made to prepare cathode materials with high activity for the

* Corresponding author. Cyssaat-Lah, Cátedra de Física, DETEMA, Facultad de Química, Universidad de la República, P.O. Box 1157, 11800 Montevideo, Uruguay.
E-mail address: leopoldo@q.edu.uy (L. Suescun).



Contents lists available at ScienceDirect

Journal of Power Sources

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

Effect of Cu doping on $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ perovskites for solid oxide fuel cells: A first-principles study



Santiago Vázquez, Leopoldo Suescun, Ricardo Faccio*

Cátedra de Física/Crysmat-Lab, DETMA, Facultad de Química, Udelar, Gral. Flores 2124, Montevideo, Uruguay

HIGHLIGHTS

- $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ was simulated using first-principles.
- Thermodynamic stability decreases with the incorporation of Cu into the structure.
- Oxygen vacancy formation and diffusion barriers decrease with the Cu-substitution.
- Copper inclusion in the structure brings the O p-band closer to the Fermi level.
- p-band proximity to Fermi level promotes an increase of the ORR activity.

ARTICLE INFO

Article history:
Received 17 December 2015
Received in revised form
5 February 2016
Accepted 8 February 2016
Available online xxx

Keywords:
Solid oxide fuel cells
First-principles calculations
Perovskite cathodes
Oxygen diffusion

ABSTRACT

Nowadays a rational design of solid oxide fuel cells (SOFCs) cathodes is possible thanks to first-principles calculations based on density functional theory (DFT). We study the effect of Cu-doping in the bulk properties for the perovskite $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Fe}_{1-x}\text{Cu}_x\text{O}_{3-\delta}$ (with $x = 0, 0.25$ and 0.50) and correlate the results with previous experimental characterization. Bulk properties such as geometric structure, charge analysis, thermodynamic stability, vacancy formation energy, oxygen diffusion and electronic structure where studied in detail to provide an explanation of the oxygen reduction reaction (ORR) activity enhancement with Cu-doping. The results obtained here, using GGA+U, demonstrate the first-principles approach gives useful information that allows the prediction and explanation of experimental characterizations.

© 2016 Elsevier B.V. All rights reserved.

1. Introduction

Solid oxide fuel cells (SOFCs) are efficient devices for power generation with a low environmental impact and the advantage of working with different fuels as hydrogen, natural gas, and renewable fuels [1]. One of the most important research challenges for SOFCs commercialization is the reduction of the operation temperature from the high temperature range (800–1000 °C) to the intermediate temperature range (500–700 °C) [2]. The operation in the intermediate temperature (IT-SOFCs) reduces the manufacturing costs and materials compatibility problems and improves the long term stability and durability. The cathode polarization represents one of the most important energy losses in the SOFCs and this becomes more important at lower operation

temperatures [3].

One strategy to improve the cathode performance below 800 °C is use a mixed ionic-electronic conductors (MIECs) such as $(\text{A}_{1-x}\text{Sr}_x)(\text{B}_{1-y}\text{B}'_y)\text{O}_{3-\delta}$ (with $\text{A} = \text{Ba}$ or La ; B or $\text{B}' = \text{Mn}$, Fe or Co). The possibility for transport oxygen ion and electrons through a simple-phase extends the number of active sites for the oxygen reduction reaction (ORR) and enhance the cathode performance [3,4]. It has been reported that Co-based cathode materials exhibit better performance than Mn-based ones [5]. The cobalt-based perovskites $\text{Ba}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) [2,6,7] and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Co}_{1-y}\text{Fe}_y\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) [8,9] have been extensively investigated due to their low polarization losses ascribed to its rapid oxygen bulk diffusion rate and surface exchange kinetics. Nevertheless, two major drawbacks prevents the use of cobalt-based perovskites in commercial application: (i) a large thermal expansion coefficient (TEC) compared to the commonly used electrolytes (GDC or YSZ) that induces the fracture of the cell during operation cycles and (ii) the degradation of the cathode activity at high temperatures.

* Corresponding author. Crysmat-Lab/Cátedra de Física, DETMA, Facultad de Química, Av. Gral. Flores 2124, Montevideo 11800, Uruguay.
E-mail address: rfaccio@fqe.edu.uy (R. Faccio).



Synthesis and characterization of $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ oxide as cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells



Santiago Vázquez^a, Sebastián Davyt^a, Juan F. Basbus^b, Analía L. Soldati^b, Alejandro Amaya^c, Adriana Serquis^b, Ricardo Faccio^a, Leopoldo Suessun^{a,*}

^a Laboratorio de Cristalografía, Estado Sólido y Materiales, DIFEMA, Facultad de Química, Udelar, Gral. Flores 2124, Montevideo, Uruguay

^b Grupo Caracterización de Materiales, CAR-CNEA, Bustillo 9500, 8400 Bariloche, Argentina

^c Laboratorio de Fisicoquímica de Superficies, DIFEMA, Facultad de Química, Udelar, Gral. Flores 2124, Montevideo, Uruguay

ARTICLE INFO

Article history:

Received 20 January 2015

Received in revised form

18 April 2015

Accepted 26 April 2015

Available online 6 May 2015

Keywords:

IT-SOFC

Cathode

Perovskite

Gel combustion

ABSTRACT

Nanocrystalline $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSFCu) material was synthesized by combustion method using EDTA as fuel/chelating agent and NH_4NO_3 as combustion promoter. Structural characterization using thermodiffraction data allowed to determine a reversible phase transition at 425 °C from a low temperature *R-3c* phase to a high temperature *Pm-3m* phase and to calculate the thermal expansion coefficient (TEC) of both phases. Important characteristics for cathode application as electronic conductivity and chemical compatibility with $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ (CGO) electrolyte were evaluated. LSFCu presented a p-type conductor behavior with maximum conductivity of 135 S cm^{-1} at 275 °C and showed a good stability with CGO electrolyte at high temperatures. This work confirmed that as prepared LSFCu has excellent microstructural characteristics and an electrical conductivity between 100 and 60 S cm^{-1} in the 500–700 °C range which is sufficiently high to work as intermediate temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs) cathode. However a change in the thermal expansion coefficient consistent with a small oxygen loss process may affect the electrode-electrolyte interface during fabrication and operation of a SOFC.

© 2015 Elsevier Inc. All rights reserved.

1. Introduction

Solid Oxide Fuel Cells (SOFCs) are electrochemical devices considered as one of the most promising candidates for power generation from large stationary plants to small and portable distributed generation applications with superior benefits than other fuel cells [1]. Nowadays there is a great interest on developing Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cells (IT-SOFCs) working in the 500–700 °C temperature range [2]. One of the main research topics is the development of highly active and long term stable cathodes for IT-SOFCs. Moreover lowering the operating temperature reduces electrode kinetics and increases the interfacial polarization resistances, particularly on the cathode side of the cell. As a consequence, a major effort is being made to enhance the cathode performance using different synthesis routes and compositions to obtain porous materials, with small particle sizes and high purity [3–5].

The best cathode materials that have been described so far are based on the simple perovskite structure $\text{ABO}_{3-\delta}$, with cation disorder in the A and B sites and a significant proportion of disordered oxygen vacancies. In most cases where B cations are multivalent, these materials are mixed ionic-electronic conductors (MIECs) favouring the reduction of the cathode area specific resistance (ASR) [6]. Some of the reported cathode materials with highest electrochemical activities for the oxygen reduction reaction (ORR) are compounds such as $(\text{Ba,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ (BSCF) [7–9], $(\text{La,Sr})(\text{Co,Fe})\text{O}_{3-\delta}$ (LSFC) [10] and $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{7-\delta}$ [11]. The presence of the $\text{Co}^{3+}/\text{Co}^{4+}$ pair in these perovskites enhance the ORR kinetics leading to a very low polarization loss. Nevertheless these cathode compositions with high cobalt content show large thermal expansion coefficients (TEC), larger than the ceria-based electrolytes (CGO: $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$ and CSO: $\text{Ce}_{0.9}\text{Sm}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$) and interconnector materials (ferritic stainless steel) available for IT-SOFCs applications limiting the cell life.

Recently, the preparation of cobalt-free cathodes [12,13] has taken much relevance and iron-based perovskite as $\text{Ba}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$ and $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$ have attracted much attention due to its lower TEC and superior structural stability than cobalt-based materials [14,15]. Unfortunately, these materials present a lower activity due to the low

* Correspondence to: Crysmat-Lab/Ctedra de Física/DIFEMA, Facultad de Química, Av. Gral. Flores 2124, Casilla 1157, Montevideo 11800, Uruguay.
E-mail address: leopoldo@fq.edu.uy (L. Suessun).