



EFFECTOS DEL CONTENIDO DE Nb^{5+} EN LA ESTABILIZACIÓN DE LA PEROVSKITA CÚBICA Y LAS PROPIEDADES DE ALTA TEMPERATURA DEL SISTEMA $La_{1-x}Ba_xCo_{1-y}Nb_yO_{3-\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1.0$)

Cristian F. Setevich⁽¹⁾, María G. Zimicz⁽¹⁾, Alberto Caneiro⁽²⁾ y Fernando D. Prado^{(1)*}

⁽¹⁾Departamento de Física, Universidad Nacional del Sur e Instituto de Física del Sur (IFISUR)-CONICET, Av. Alem N° 1253, Bahía Blanca, Buenos Aires, Argentina.

⁽²⁾CONICET, Grupo Caracterización de Materiales, CAB-CNEA, Bustillo 9500, Bariloche, Rio Negro, Argentina.

*Correo Electrónico (autor de contacto): fernando.prado@uns.edu.ar

RESUMEN

Los óxidos conductores mixtos con elevada conductividad electrónica e iónica son de interés como materiales de cátodo en celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (IT-SOFCs) [1] o en membranas de separación de oxígeno [2]. En el caso del sistema $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1.0$) se ha reportado un valor de resistencia de polarización del cátodo de $R_{p,C} \sim 0.05 \Omega \text{ cm}^2$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$ para $x = 0.7$ [3]. Sin embargo, a temperaturas intermedias $600 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 900 \text{ }^\circ\text{C}$, la estructura cristalina gradualmente transforma desde una perovskita cúbica hacia una mezcla de la perovskita cúbica y una fase hexagonal, lo cual afecta el rendimiento del electrodo [3]. Con el objetivo de estabilizar la perovskita cúbica, hemos explorado la incorporación de Nb^{5+} en reemplazo de Co^{3+} y estudiado las variaciones en la cristalografía, propiedades eléctricas y electroquímicas de estos compuestos. Los datos de DRX muestran que la solubilidad de Nb aumenta desde $y = 0.1$ hasta $y = 0.4$ cuando el contenido de Ba aumenta desde $x = 0.6$ hasta $0.8 \leq x \leq 1.0$. Se ha determinado el rango de contenido de Nb y Ba donde la perovskita cúbica es estable luego de 10 días a $750 \text{ }^\circ\text{C}$. Medidas de dilatometría muestran que la expansión lineal disminuye con el contenido de Ba y de Nb. Los datos de conductividad eléctrica y permeabilidad de oxígeno han sido satisfactoriamente descriptos mediante la utilización de un modelo de defectos donde la concentración de vacancias de oxígeno es controlada por el contenido de Nb^{5+} y Ba^{2+} . El menor valor de $R_{p,C} \sim 0.08 \Omega \text{ cm}^2$ a $600 \text{ }^\circ\text{C}$, ha sido obtenido para $La_{1-x}Ba_xCo_{0.9}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$. Estos valores de $R_{p,C}$, en conjunto con la estabilidad estructural convierten a estos compuestos de interés para su utilización en distintas aplicaciones electroquímicas de alta temperatura.

ABSTRACT

Mixed conductor oxides exhibiting high electronic and ionic conductivities are intensively studied due to their potential as cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cells (IT-SOFCs) [1] and oxygen separation membranes [2]. For the system $La_{1-x}Ba_xCoO_{3-\delta}$ ($0.5 \leq x \leq 1.0$), a polarization resistance value as low as $R_p \sim 0.05 \Omega \text{ cm}^2$ at $600 \text{ }^\circ\text{C}$ for $x = 0.7$ [3] was reported. However at intermediate temperatures $600 \text{ }^\circ\text{C} \leq T \leq 900 \text{ }^\circ\text{C}$, the crystal structure of these compounds gradually transforms from a cubic perovskite to a mixture of the cubic perovskite and a hexagonal phase, which affects the electrode performance [3]. With the purpose of stabilizing the cubic perovskite, we have explored the incorporation of Nb^{5+} in the B site of the perovskite phase and studied the variations in the crystal chemistry, electrical and electrochemical properties of these compounds. X-ray diffraction data show that the solubility of Nb increases from $y = 0.1$ to $y = 0.4$ when the Ba content increases from $x = 0.6$ to $0.8 \leq x \leq 1.0$. The Nb and Ba amounts for which the cubic perovskite remained stable after 10 days at $750 \text{ }^\circ\text{C}$ in air were determined. Dilatometry measurements show the linear expansion coefficient decreases with the Ba and Nb contents. Electrical conductivity and

oxygen permeation data were satisfactorily described using a very simple defect model where the oxygen vacancy concentration is controlled by the Nb⁵⁺ and Ba²⁺ contents. The lowest polarization resistance value, $R_p \sim 0.08 \Omega \text{ cm}^2$ at 600 °C, was obtained for $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{Co}_{0.9}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. This low R_p value, along with the structural stability, make these compounds of interest for electrochemical applications at high temperature.

REFERENCIAS

1. S. B. Adler, “Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes”; Chemical Reviews, Vol. 104 (2004) p. 4791-4844.
2. J. Sunarso, S. Baumann, J. M. Serra, W. A. Meulenbergh, S. Liu, Y. S. Lin, J. C. Diniz da Costa, “Mixed ionic–electronic conducting (MIEC) ceramic-based membranes for oxygen separation”; J. Membr. Sci., Vol. 320 (2008) p. 13-41.
3. C. Setevich, L. Moggi, A. Caneiro, F. Prado “Characterization of the $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ ($0 \leq x \leq 1$) System as Cathode Material for IT-SOFC”; J. Electrochem. Soc., Vol. 159 (2012) p. B72-B79.

TÓPICO DEL CONGRESO O SIMPOSIO: T17

PRESENTACIÓN (ORAL O PÓSTER): P (poster)