

Síntesis y caracterización de la doble perovskita $\text{BaSrCoFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5.5}$ como cátodo para celdas SOFC

J. Alvarado-Flores^a, L. Ávalos-Rodríguez^a, G. Viramontes-Gamboa^b y A. Reyes-Rojas^c

^aUniversidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad de Ingeniería Eléctrica, Santiago Tapia 403, Morelia, Michoacán, México.

^bUniversidad Michoacana de San Nicolás de Hidalgo, Facultad Ciencias Físico-Matemáticas, Santiago Tapia 403, Morelia, Michoacán, México.

^cCentro de investigación en Materiales Avanzados S.C. (CIMAV), Laboratorio Nacional de Nanotecnología, Miguel de Cervantes 120, Complejo Industrial Chihuahua, Cd. de Chihuahua, Chihuahua, México.

Received 12 November 2012; accepted 6 February 2013

Se han sintetizado a través del método sol-gel y caracterizado por difracción de rayos X (DRX), conductividad eléctrica y coeficiente de expansión térmica (TEC), nuevos compósitos del material $\text{BaSrCoFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5.5}$ (tipo doble perovskita) con la adición de Ni en solución sólida Ni_x ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.2), como cátodos alternativos para celdas de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia (SOFC-IT). Se confirma por DRX la formación de la fase perovskita de estructura tetragonal $\text{BaSrCoFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5.5}$ con la presencia de pequeños máximos identificados en valores 2θ inferiores a 30° como BaCO_3 y CoFe_2O_4 . La conductividad eléctrica aumenta con la temperatura entre $350\text{--}470^\circ\text{C}$ y entonces disminuye debido a la pérdida de oxígeno en la red lo cual causa las diferencias en la conductividad. Se obtuvo un comportamiento semiconductor en todas las composiciones. La determinación del TEC, mostró una dependencia lineal inversamente proporcional a la concentración de Ni. Nuestros resultados de conductividad eléctrica y TEC nos conducen a la conclusión de que los cátodos entre 0.1 y 0.2 de Ni tienen la mayor posibilidad para aplicarse en las celdas SOFC-IT.

Descriptor: Materiales compósitos; sol-gel; conductividad eléctrica; celda de combustible de óxido sólido (SOFC).

Have been synthesized via sol-gel method and characterized by X-ray diffraction (XRD), electrical conductivity and thermal expansion coefficient (TEC), new material composites $\text{BaSrCoFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5.5}$ (double perovskite type) with the addition of Ni in solid solution Ni_x ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ and 0.2), as alternative cathodes for solid oxide fuel cells of intermediate temperature (SOFC-IT). XRD confirmed the formation of the tetragonal structure perovskite phase $\text{BaSrCoFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5.5}$, with the presence of small peaks identified in 2θ values below 30° as BaCO_3 and CoFe_2O_4 . The electrical conductivity increases with temperature between $350\text{--}470^\circ\text{C}$ and then decreases due to the loss of oxygen in the net, which causes differences in conductivity. Semiconductor behavior was obtained in all compositions. TEC determination, showed a linear dependence inversely proportional to the concentration of Ni. Our results of electrical conductivity and TEC, lead us to the conclusion that the cathodes between 0.1 and 0.2 Ni, have the greatest possibility for application in IT-SOFC.

Keywords: Composite material; sol-gel; electrical conductivity; solid oxide fuel cells (SOFC).

PACS: 82.47.Ed; 81.20.Fw; 61.82.Fk

1. Introducción

Las celdas de combustible son sistemas electroquímicos que convierten la energía química de una reacción en electricidad [1]. Son similares a las baterías, sin embargo, tienen una vida más amplia ya que si se les abastece de hidrógeno y oxígeno pueden seguir funcionando indefinidamente. Los componentes primarios de una celda de combustible son: un electrolito conductor de iones, un cátodo y un ánodo. En general el combustible por excelencia utilizado es el hidrógeno que puede ser obtenido de la reformación de hidrógeno a partir de gas natural, metano y otros combustibles fósiles que se disocian in situ y aportan iones hidrógeno (H^+) reaccionando con los iones oxígeno (O^-) del electrolito para producir agua o CO_2 y después depositar los electrones en el ánodo. Los electrones producto de la disociación del hidrógeno pasan por un circuito externo y vuelven al cátodo donde reaccionan con el oxígeno del aire y forman de nuevo los iones (O^-) que se incorporan al electrolito. Existen

diferentes tipos de celdas de combustible caracterizadas principalmente por el electrolito y temperatura de operación, la Tabla I, muestra la clasificación de las celdas de combustible más comunes. Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) son sistemas que tienen potencial aplicación para prever altas demandas energéticas a nivel industrial y residencial. Recientemente se han encontrado aplicaciones en el transporte para camiones de alta capacidad de carga. Las celdas SOFC, son motivo de muchas investigaciones debido a que se puede obtener energía eléctrica limpia y altas eficiencias usando una variedad de fuentes de combustible [2]. Generalmente estos dispositivos están limitados por su alta temperatura de operación (1000°C) [3]. Sin embargo al reducir las temperaturas de operación de las SOFC, se puede reducir el costo de los materiales interconectores, haciendo a estos dispositivos económicamente más viables. Las celdas SOFC, tienen un gran potencial como futuro generador de electricidad y calor. Este tipo de celdas presentan varias ventajas sobre otros tipos de celdas de combustibles como flexi-

bilidad en el combustible utilizado, materiales relativamente económicos debido a la elevada temperatura de operación, alta eficiencia y la habilidad para el reformado interno [4]. Además, las celdas SOFC favorecen las aplicaciones en alta potencia y en unidades móviles, reduciendo los niveles de contaminación. Normalmente, una SOFC está construida de un ánodo siendo el más popular el material Ni-YSZ (YSZ = Circonia estabilizada con itria), un electrolito YSZ y un cátodo tipo LSM-YSZ (LSM = manganita de lantano con sustitución de estroncio) [5], en este caso el rendimiento es limitado debido al proceso de reducción de oxígeno en el cátodo [6-8]. Esto es especialmente importante para las celdas SOFC que utilizan un electrolito bastante delgado y operan con H₂ como combustible, siendo la resistencia del electrolito y el ánodo relativamente pequeña [9,10]. Por lo tanto, se requiere de una temperatura de aproximadamente 850°C para que la celda funcione correctamente con este tipo de materiales. Actualmente, las investigaciones están dirigidas hacia la reducción de esta temperatura implementando nuevos materiales para el electrodo catódico. Sin embargo, la necesidad de altas temperaturas de operación ha resultado en un alto costo en los materiales utilizados además, es difícil encontrar su compatibilidad adecuada (por ejemplo, con el coeficiente de expansión térmica), con los demás componentes de la celda [11]. En consecuencia, diversos investigadores han realizado un esfuerzo importante en desarrollar materiales para celdas SOFC que funcionen a temperaturas intermedias (IT-SOFC) en el rango de 500-700°C [12-14]. Una forma de reducir la temperatura de operación, es mejorar la reducción electroquímica de oxígeno en el rango de temperatura mencionado. Uno de los principales sistemas catódicos para las celdas IT-SOFC, son las perovskitas (ABO₃ y A₂B₂O₆) base cobalto (Co) debido a su característica de ser un conductor mixto tipo MIEC. Por ejemplo, se han realizado estudios con la perovskita La_{0.6}Sr_{0.4}Co_{0.2}Fe_{0.8}O_{3-δ} (LSCF) como un potencial cátodo junto con un electrolito Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95} (GDC), obteniendo buenos resultados [15,16]. Los óxidos tipo LSCM presentan conductividad iónica y electrónica aceptable así como excelente actividad catalítica. Otro prometedoro candidato como material catódico ampliamente estudiado es el cermet Ba_{0.5}Sr_{0.5}Co_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-δ} (BSCF) para celdas IT-SOFC, el cual ha demostrado excelente rendimiento en configuraciones de una y dos cámaras operando a temperaturas menores a 600°C y con diferentes electrolitos como GDC [17-21]. Este resultado se debe a la elevada difusión de oxígeno a través del material. A diferencia del típico cátodo, los cationes del sitio A de esta perovskita son en su totalidad de elementos alcalinos [22]. Sin embargo, aunque el rendimiento del cátodo BSCF es bueno, existen todavía algunos problemas importantes que resolver. El más importante es la conductividad eléctrica, la cual es más baja cerca de un orden de magnitud en comparación con el cátodo más comúnmente utilizado. Esta limitante en la transmisión electrónica también afecta el rendimiento electroquímico [23-25]. Por otra parte es bien conocido que el Ni se utiliza en las celdas SOFC, debido a su alta conductividad eléctrica y excelente actividad

electrocatalítica en la reacción del H₂ [26]. Por lo tanto, como una alternativa la doble perovskita BaSrCoFe_{1-x}Ni_xO_{5.5} se puede utilizar con adiciones de Ni y estudiar su relación con las propiedades eléctricas para la posible aplicación en celdas SOFC. Existen diversos procesos para la fabricación de estos cermetos como la obtención a partir de la molienda (ball milling). Sin embargo, el gradiente de contaminación puede aumentar si este proceso de molienda es utilizado en largo periodos. Aun cuando se emplee una elevada energía para hacer la molienda, el resultado es el mismo [27]. La técnica de *sol-gel* ha ganado un enorme potencial respecto a la ciencia de síntesis de materiales debido a que esos problemas se eliminan y los cermetos tienen una mejor distribución metálica aleatoria en los materiales para celdas SOFC [28]. Además, la estabilidad química de los materiales inorgánicos y orgánicos puede modificarse eficientemente debido a que los cationes están más cercanos unos a otros en su movimiento aleatorio, por lo tanto la cinética de reacción se tiene a temperaturas más bajas comparado por ejemplo con las reacciones en estado sólido. En este sentido, los materiales catódicos propuestos en este trabajo se han realizado por el método *sol-gel*. Esta investigación también se considera importante la porosidad del cátodo, por lo tanto, se utiliza alcohol polivinílico (PVA) y grafito como formador de poro. Nos enfocamos en los cátodos tipo doble perovskita BaSrCoFe_{1-x}Ni_xO_{5.5} (x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.1 y 0.2) en solución sólida para utilizarse en celdas SOFC-IT. El principal objetivo de esta investigación fue estudiar la conductividad eléctrica de los compósitos BaSrCoFe_{1-x}Ni_xO_{5.5} así como su relación con la estructura cristalina y variaciones del coeficiente de expansión térmica (TEC). El rendimiento eléctrico se investigó sistemáticamente con el fin de cumplir los requerimientos de los materiales catódicos de una celda SOFC-IT. A fin de esclarecer la relación entre el Ni y la variación de la estructura cristalina del compuesto catódico, en este estudio se examinó la influencia del contenido de Ni sobre la conductividad eléctrica y el coeficiente de expansión térmica del material. Se ha realizado un análisis estructural detallado a través de difracción de rayos X (DRX). Además, se observó la evolución microestructural a partir de microscopía electrónica de barrido (SEM).

2. Experimentación

2.1. Preparación de las muestras por el método *sol-gel*

A través del método *sol-gel*, se realizó la síntesis de compuestos tipo perovskita BaSrCoFe_{1-x}Ni_xO_{5.5} variando la concentración del % en peso del Ni desde 0.025 hasta 0.2 %. Se disolvieron cantidades estequiométricas de acetilacetato de bario (C₅H₈O₂)₂Ba.H₂O (99.99 % de pureza Aldrich), nitrato de estroncio (SrNO₃)₂ (99.7 % de pureza Fisher Scientific), nitrato de cobalto (CoN₂O₆.6H₂O) (98 % de pureza Acros Organics), acetato de hierro (C₂H₃O₂)₂Fe (99.995 % de pureza Aldrich) y nitrato de níquel Ni (NO₃)₂.6H₂O (99.9 % de pureza Fisher Scientific). El procedimiento de síntesis fue el siguiente, primeramente las sales de bario, cobalto, hierro y

níquel se disolvieron por separado en la cantidad correspondiente de agua destilada, alcohol etílico (C₂H₆O), y ácido acético (C₂H₄O₂), a una temperatura de 65°C en condición de reflujo por 1 h colocándose sobre una plancha con regulador de temperatura y agitación constante, por otra parte y bajo las mismas condiciones se disolvió la sal de estroncio con la cantidad correspondiente de ácido cítrico (C₆H₈O₇) y agua destilada. Posteriormente, todas las soluciones se mezclaron resultando una solución color rojo-claro. A continuación, para mejorar la gelación, se agregó etilenglicol (C₂H₆O₂), nuevamente se mantuvo a 65°C, en agitación y a reflujo por 2 horas. Posteriormente, se evaporó lentamente a 65°C y sin agitación por 48 hrs. El gel resultante se calcinó por 1 h a 200°C. El residuo obtenido se molió utilizando un mortero de ágata y posteriormente se calcinó a 600°C por 3 horas. Después del enfriamiento el óxido se molió nuevamente en un mortero de ágata. Con estos polvos, se obtuvieron discos de 10 mm de diámetro y 1 mm de espesor, mediante compactación uniaxial. Se utilizó alcohol polivinílico (2 gotas por cada gramo) para aglutinar los polvos moliéndose en un mortero de ágata durante 1 hora, posteriormente se agregó grafito (6 % en peso) y entonces se prensaron de forma unidireccional a 1 tonelada por 10 segundos. Una vez fabricados los discos se secaron a 110°C durante 24 horas. Posteriormente, los compuestos se calcinaron en un horno desde temperatura ambiente hasta 800°C con una velocidad de calentamiento de 1°C/min por 2 horas. Una vez que los poros se formaron, las muestras se sinterizaron a 1200°C por 5 horas con una velocidad de calentamiento de 5°C/min. La velocidad de enfriamiento de cada cátodo fue de 5°C/min. Posteriormente, las pastillas obtenidas fueron pulidas con lija de agua números 800 y 1200 para obtener una superficie más homogénea. Con el fin de quitar impurezas de la superficie, los discos se lavaron con alcohol etílico.

2.2. Caracterización

Una vez que el proceso de sinterización concluyó, cada muestra se analizó con un difractómetro de rayos X modelo X'Pert MPD Philips con radiación monocromática CuK α ($\lambda=1.5456\text{\AA}$) y una geometría θ - 2θ . Los patrones se obtuvieron en un rango de 20-80° con una longitud de paso de 0.0167° y con un tiempo de paso de 100 s. La conductividad eléctrica de los cermetos BaSrCoFe_{1-x}Ni_xO_{5.5} se obtuvo a través del método de cuatro puntas Van Der Pauw [29] desde temperatura ambiente hasta 800°C, en un horno tubular horizontal equipado con un multímetro digital Hewlett Packard 34970A requerido para la adquisición de los datos para obtener la temperatura y la resistividad eléctrica. Los datos de la evolución microestructural y distribución de la porosidad, se obtuvieron con un microscopio electrónico de barrido (SEM) JEOL-5600 al cual está unido a un equipo EDAX. Los coeficientes de expansión térmica (TEC) de los cermetos se examinaron por análisis termomecánico (TMA, modelo: Q400, TA Instruments) con un flujo de aire de 50 cm³/min. El TEC se midió desde temperatura ambiente hasta 800°C

en una atmósfera de oxígeno y con una velocidad de calentamiento de 3°C/min. El TEC se calculó a partir de la pendiente de las curvas.

3. Resultados y discusión

3.1. Difracción de rayos X (DRX)

En la Fig. 1(a) se muestran los patrones realizados a todas las muestras del compuesto BaSrCoFe_{1-x}Ni_xO_{5.5} (donde x varía de 0.025 hasta 0.2) después de la síntesis por sol-gel y sinterizados a una temperatura de 1200°C por 5 horas. Estos resultados se obtuvieron a partir de una estructura modelo tipo doble perovskita BaCuFeLaO_{5.5} tetragonal grupo espacial I4/mmm; $a=5.54\text{\AA}$, $c=7.86\text{\AA}$ (ver Fig. 1(b) y Fig. 2). De acuerdo a la Fig. 1, se confirma claramente la formación de la doble perovskita independientemente de la cantidad de Ni utilizado, sin embargo se observa la presencia de pequeños máximos en valores 2θ inferiores a 30° Después de un análisis detallado, estas fases secundarias se han identificado como BaCO₃ y CoFe₂O₄. Cabe mencionar que durante la síntesis se observaron algunas precipitaciones en la solución con los precursores con un valor de pH entre 1.7 y 2.3. Esta precipitación pudo ser causada por la baja solubilidad de alguno de los precursores o debida a la débil interacción de iones (por ejemplo del Ba²⁺). De este modo, a causa de las precipitaciones se obtiene la segregación de estas fases secundarias,

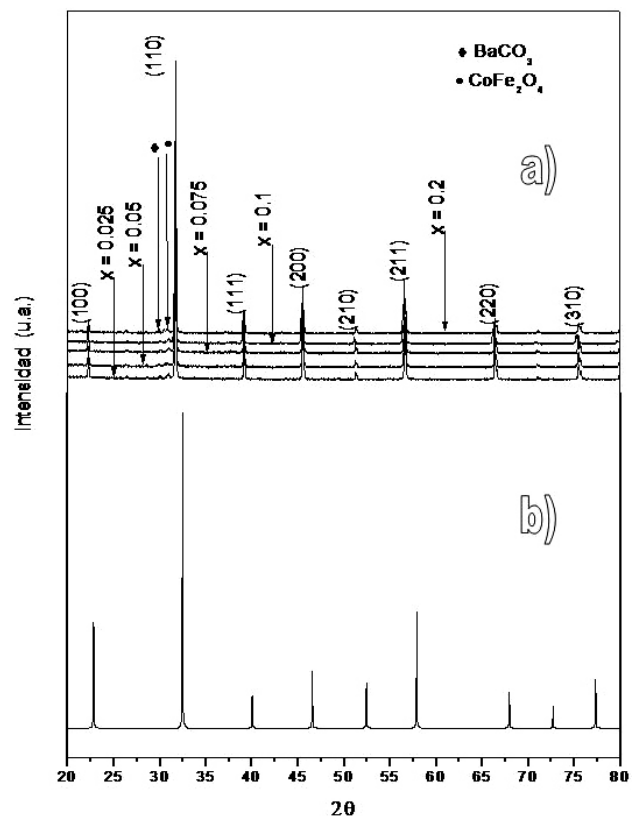


FIGURA 1.

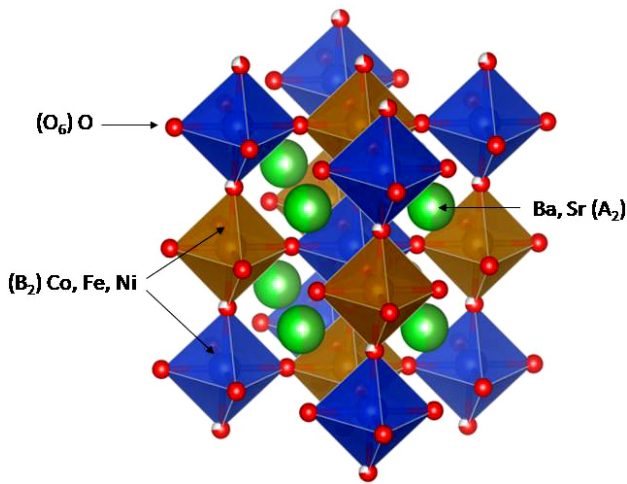


FIGURA 2.

resultado un material no homogéneo. Es importante señalar que la deficiencia de iones metálicos como Ba^{2+} con un radio mayor, conducen a la expansión de la red debido al incremento en la distancia del enlace entre el sitio A y el oxígeno (A-O). Además, la formación de estas fases secundarias, puede influir en el comportamiento de la conductividad eléctrica, lo cual se discutirá más adelante. De acuerdo a otros autores, una fase más pura puede ser desarrollada a partir de una mayor evolución estructural mediante el calentamiento de estos óxidos si se aplica mayor temperatura de sinterización [30-33]. Además, la homogeneidad de los polvos después del sinterizado, juega un papel importante en la formación de óxidos tipo perovskita de mayor pureza. La falta de homogeneidad de los precursores, hace que se dificulte la correcta evolución de la estructura e incremente la temperatura de formación [34,35]. Por otro lado, se puede observar, que algunos de los picos obtenidos, cambian ligeramente de dirección hacia ángulos menores a medida que el contenido de Ni aumenta en el compuesto, por ejemplo reflexión (100). Este cambio puede atribuirse a una contracción de la red debido a la cantidad de Ni en el sitio B de la doble perovskita, lo cual puede originar la sustitución de cationes que provoca tal contracción.

3.2. Análisis morfológico

La Fig. 3 muestra las imágenes en SEM de los óxidos $BaSrCoFe_{1-x}Ni_xO_{5.5}$. Se puede observar la microestructura después del sinterizado a $1200^{\circ}C$ por 5 horas. La Fig. 3(a), (b), (c), (d) y (e) muestra la morfología y distribución de las partículas de acuerdo al % en peso de Ni (0.025, 0.05, 0.075, 0.1 y 0.2 %). Como puede observarse, la técnica de sol-gel permitió la formación de partículas de tamaño submicrométrico y micrométrico; observándose distribución aleatoria, homogénea y cierta porosidad la cual es resultado de la mezcla realizada con PVA y grafito. Los cátodos mostraron una estructura altamente interconectada durante el sinterizado. La cantidad de Ni influyó en el tamaño de las partículas. Se observa, que el tamaño de los granos del compuesto

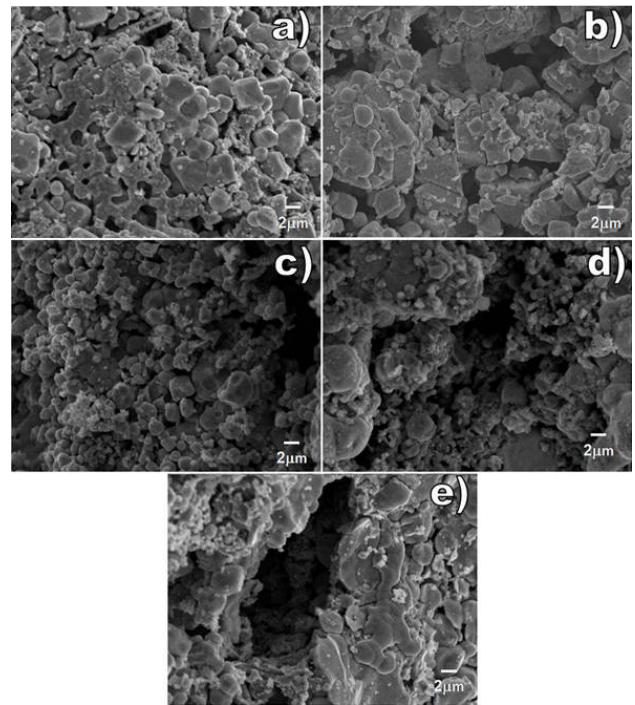


FIGURA 3.

aumenta aproximadamente de 1 a $2.5 \mu m$ cuando la concentración de Ni alcanza el 0.025, 0.05, 0.075 %. Pero cuando la concentración aumenta a 0.1 y 0.2 % el tamaño de grano aumenta a $> 4 \mu m$. Esto se atribuye a la variación en la cantidad de Ni y Fe, además, de la coalescencia de granos y difusión catiónica en alta temperatura.

3.3. Coeficiente de expansión térmica (TEC)

El cambio dimensional obtenido de cada cátodo se observa en la Fig. 4. Los resultados muestran un comportamiento similar en todos los compuestos con un valor promedio de $15.34 \mu m/(m^{\circ}C)$ obteniéndose el mayor valor del TEC para el cátodo donde la concentración de Ni es 0.025 ($16.49 \mu m/(m^{\circ}C)$). También se observa que el TEC, fue significativamente menor en altas concentraciones de Ni. Sin embargo, en las concentraciones de Ni entre 0.025 y 0.05 %, mostraron la tendencia a formar un valor máximo de expansión térmica de $16.32 \mu m/(m^{\circ}C)$ y $16.49 \mu m/(m^{\circ}C)$ respectivamente. Contrario a lo que sucede cuando la cantidad de Ni alcanza el 0.2 % obteniéndose un valor mínimo de expansión térmica de $13.92 \mu m/(m^{\circ}C)$. Considerando los resultados de otros autores, el promedio en el coeficiente de expansión térmica para este compuesto puede variar de $12.5 \mu m/(m^{\circ}C)$ a $15.3 \mu m/(m^{\circ}C)$ en el rango de temperatura de 25 a $900^{\circ}C$ [36,37]. Pero de acuerdo a nuestros resultados, el TEC puede aumentar cuando el compuesto BSCF se impregna con Ni en solución sólida. La tendencia de los datos del coeficiente de expansión térmica sugieren que las muestras con 0.1 y 0.2 % de Ni representan los cátodos apropiados para las aplicaciones en las celdas SOFC considerando su compatibilidad con materiales como GDC, el cual es ampliamente utilizado en celdas SOFC

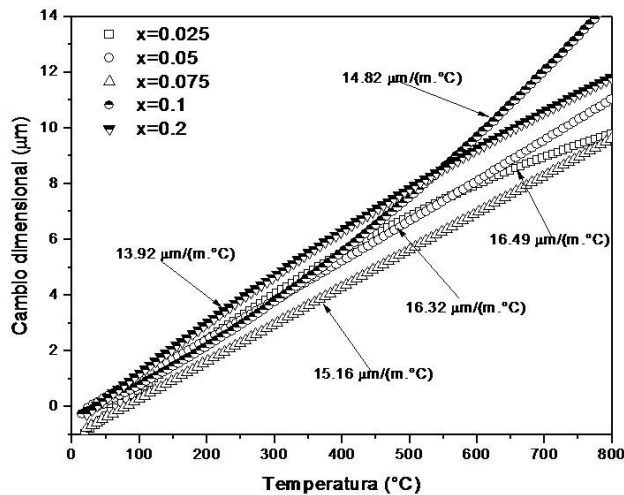


FIGURA 4.

-IT [38-40]. Se aprecia en todos los casos, un TEC isotrópico y positivo. La importancia de este valor, radica en la necesidad de tener valores semejantes con los otros componentes de la celda de combustible (ánodo, cátodo y electrolito), considerando que si la diferencia en los valores del TEC entre tales componentes es muy alta, pudieran presentarse serios problemas como fracturas en el material, lo cual reduciría el rendimiento óptimo de la celda. Cabe mencionar que la reducción en los iones de Fe^{4+} y Co^{4+} a Fe^{3+} y Co^{3+} mantiene la neutralidad eléctrica [41]. Esta reducción también puede asociarse con el incremento del radio iónico lo cual pudiera reducir el enlace del sitio B con el oxígeno de acuerdo a la segunda regla de Pauling. Los resultados son semejantes con los coeficientes de expansión térmica de otros autores, por ejemplo para el compuesto tipo MIEC BSCF [42], se ha obtenido un valor promedio de $18.7 \mu\text{m}/\text{m}\cdot^{\circ}\text{C}$ a una temperatura $\approx 700^{\circ}\text{C}$.

3.4. Mediciones de conductividad

De acuerdo a otros autores, el transporte eléctrico o la conductividad eléctrica es un factor importante que define la calidad de los materiales catódicos de las celdas SOFC. El transporte de la carga generada (e) en el electrodo podría ser menor a $1 \text{ S}/\text{cm}$ [43]. La Fig. 5, muestra una gráfica en la cual se observan los resultados de conductividad de los cátodos $\text{BaSrCoFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5.5}$ en función de la concentración de Ni bajo una atmósfera de oxígeno. Este parámetro se obtuvo a través del método de cuatro puntas desde la temperatura ambiente hasta 800°C . Los resultados muestran un máximo de conductividad a $\approx 470^{\circ}\text{C}$ para las composiciones con 0.1 y 0.2 de Ni. También se observa que las conductividades menores corresponden a las concentraciones con 0.025, 0.05 y 0.075 de Ni. En todos los casos se observa un comportamiento semiconductor debido a que cuando la temperatura aumenta la conductividad también. Sin embargo, claramente se observa un cambio en la conductividad. La conductividad eléctrica en todas las muestras aumenta con la tempera-

tura entre los 350°C y 470°C , y entonces disminuye cuando la temperatura continúa en aumento observándose un comportamiento metálico. De forma similar al compuesto BSCF [44], la conductividad del cátodo es iónica y electrónica debido a las vacancias de oxígeno y huecos en la red. Esto se puede asociar con el comportamiento del estado triple y tetravalente de los cationes de Co y Fe [45,46], debido al salto de los electrones entre un estado y otro lo cual causa la conductividad electrónica y consecuentemente los iones de Co y Fe tienen un efecto sobre la conductividad iónica en el material. Cuando la temperatura se encuentra cerca de los 415°C , la red de oxígeno se hace activa lo que provoca la reducción de Co^{4+} y Fe^{4+} debido a la pérdida inducida térmicamente de oxígeno y formación de vacancias de oxígeno, dando como resultado la reducción de Co^{4+} y Fe^{4+} así como la disminución en conductividad electrónica. Este cambio de comportamiento de semiconductor a metálico puede atribuirse a la concentración de Ni pero es importante señalar que la presencia de las fases secundarias (Fig. 1) de BaCO_3 y $\text{Co-Fe}_2\text{O}_4$, puede incrementar la resistencia óhmica del material, provocando reducción en la conductividad electrónica. Con la formación de estas fases, la celda unitaria se puede distorsionar, pudiéndose originar cambios en la energía de activación. Esto es desfavorable en el proceso de transferencia de los portadores de carga en el material y finalmente en el rendimiento de la conductividad electrónica. Cabe mencionar que la conductividad de los cátodos aumenta con el contenido de Ni, lo cual es resultado de los portadores de carga [47]. Además, el incremento de las vacancias de oxígeno podría formar una secuencia de vacancias dobles alrededor de los iones de valencia de Co^{3+} y Fe^{3+} , los cuales son difícilmente movibles, reduciendo la difusión de oxígeno y el número de vacancias [48,49]. En consecuencia, el aumento del Ni puede reducir el coeficiente de difusión química. Por otro lado, es importante resaltar que para los materiales con estructura doble perovskita, como es el caso, los elementos del sitio A, pueden causar dos resultados de acuerdo al equilibrio electrovalente [50]. Por un lado, los iones de los metales de transición del sitio B cambian del estado trivalente al tetravalente, lo cual generaría conductividad electrónica (huecos de electrones de acuerdo a $B_{B^{3+}}^{\bullet}$). En este sentido, cierta cantidad del oxígeno presente en la red se pierde como compensación de la carga, dando lugar a la generación de vacancias de oxígeno ($V_{O^{\bullet\bullet}}$), de esta manera el material obtiene mayor conductividad iónica. Debido a que la conductividad iónica de los conductores mixtos iónicos y electrónicos (MIECs), es de varios órdenes de magnitud menor que la conductividad electrónica [51,52], es razonable suponer que los valores obtenidos, se refieren principalmente a la conductividad electrónica. Como se ha comentado antes, la conductividad eléctrica del cátodo $\text{BaSrCoFe}_{1-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5.5}$ muestra un comportamiento semiconductor, que puede ser descrito de acuerdo al mecanismo realizado por los portadores de carga [52] entre $B_B^{\bullet} - O - B_B^x$.

Además, para los semiconductores dopados, la dependencia de la conductividad en relación con la temperatura, se puede expresar como:

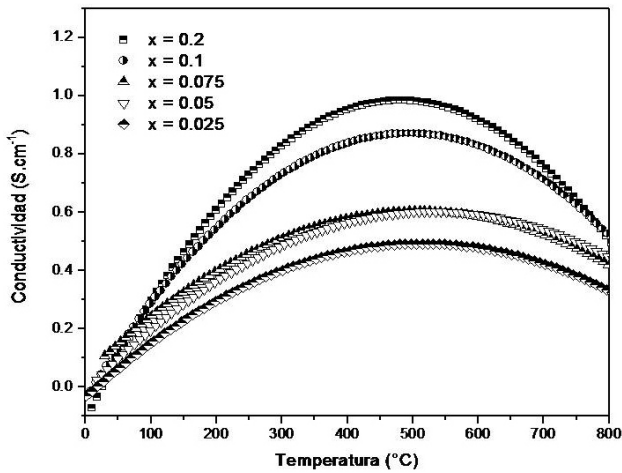


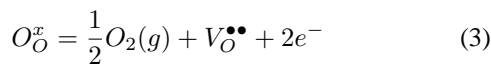
FIGURA 5.

$$\sigma = \left(\frac{A}{T}\right) \exp\left(-\frac{E_a}{kT}\right) \tag{1}$$

El factor pre-exponencial A , es una constante del material, y E_a es la energía de activación [52-54]. Basado en esta ecuación, se pueden obtener dos diferentes comportamientos debido a la temperatura. A bajas temperaturas, la conductividad eléctrica se determina principalmente por el término exponencial y su aumento con la temperatura. En altas temperaturas, el factor pre-exponencial (A/T) domina la dependencia de la temperatura, y la conductividad electrónica disminuye al aumentar la temperatura. Un valor máximo para la conductividad eléctrica se producirá a una temperatura característica (T_{max}):

$$E_a = kT_{m\acute{a}x} \tag{2}$$

Como se ha mencionado, el oxígeno presente en la red de los semiconductores dopados, se puede perder en altas temperaturas, lo que resultará en la generación de vacancias de oxígeno y eliminación de los huecos electrónicos como se expresa en la Ec. 3. Esto último dará lugar a la reducción de la concentración de huecos electrónicos y por lo tanto en la conductividad eléctrica. Generalmente, la temperatura en la que se pierde esta cantidad de oxígeno en la red, es inferior a la temperatura característica T_{max} de los semiconductores dopados [52].



En la Fig. 5, se muestra el cambio en el comportamiento de la conductividad electrónica, la cual aumenta a temperaturas más bajas y disminuye a temperaturas más altas. Por lo tanto, se tienen temperaturas de transición diferentes (T_{max}) para las muestras de $BaSrCoFe_{1-x}Ni_xO_{5.5}$ con diferentes valores de Ni. En este caso T'_{max} , aumenta con el contenido de Ni. Esta temperatura de transición para la conductividad eléctrica, puede corresponder a la pérdida de oxígeno en la

red pero es diferente a la temperatura expresada en la Ec. 2 (T_{max}). A bajas temperaturas, la conductividad eléctrica de las muestras aumenta con el contenido de Ni. Conforme al mecanismo de compensación de carga, la compensación de huecos electrónicos es igual a $(B_{B^{3+}}^{4+} \bullet)$. Cabe mencionar que puede haber mayor formación de iones en el sitio B debido a la cantidad de Ni comparado por ejemplo con el Co ubicado en el sitio A [55,56]. Por lo tanto, la concentración de huecos electrónicos es relativamente alta en las muestras con mayor contenido de Ni, lo cual da como resultado mayor conductividad eléctrica. Los cermetes con menor contenido de Ni, requieren mantener su neutralidad electrostática y por lo tanto se generan mayor cantidad de $V_O^{\bullet\bullet}$. Debido a la baja movilidad de los iones de oxígeno, la conductividad iónica es inferior a la conductividad electrónica en varios órdenes de magnitud. Como resultado los cermetes con menor cantidad de Ni, muestran menor conductividad. Se puede observar, que al aumentar la temperatura a partir de 450°C aproximadamente, hay un comportamiento inverso de la conductividad, debido a que todas las muestras, exhiben menor conductividad electrónica, sobre todo aquellas con bajo contenido de Ni ($x=0.025, 0.05$ y 0.075) y mayor contenido de Fe ($0.975, 0.95$ y 0.925). Esto puede ser consecuencia a la rápida pérdida de oxígeno de estas muestras en alta temperatura, tal como se expresa en la Ec. (3). Para confirmar esta hipótesis, sin duda es necesaria una investigación adicional. De acuerdo al resultado en conductividad eléctrica, el cátodo $BaSrCoFe_{1-x}Ni_xO_{5.5}$, presenta una conductividad aceptable para utilizarse en celdas SOFC de temperatura intermedia con electrolito tipo GDC, con lo cual puede aumentar el rendimiento de la celda [57].

4. Conclusiones

Se sintetizaron por la ruta sol-gel polvos tipo doble perovskita para obtener el cátodo $BaSrCoFe_{1-x}Ni_xO_{5.5}$, seguido por el sinterizado de cinco compósitos variando la cantidad de Ni_x ($x = 0.025, 0.05, 0.075, 0.1$ y 0.2). De acuerdo a DRX y considerando el modelo doble perovskita $BaCuFeLaO_{5.5}$ se concluye que todos los compuestos están formados por la fase doble perovskita tetragonal, con la adición de pequeños máximos identificados en valores 2θ inferiores a 30° , correspondientes a las fases $BaCO_3$ y $CoFe_2O_4$, las cuales pudieran ser eliminadas con el aumento en la temperatura de sinterizado. El análisis en SEM, reveló que existe la formación de aglomerados, con partículas de forma esférica y semiesférica, las cuales además presentan cierta porosidad debido a la adición de PVA/grafito. Además, se obtuvo la formación de partículas de tamaño submicrométrico y micrométrico.

La conductividad eléctrica en todos los casos muestra un cambio de comportamiento semiconductor a metálico cuando la concentración de Ni aumenta. De acuerdo a los resultados, se considera que una de las causas de este cambio son los diferentes radios iónicos en los elementos, lo cual está fuertemente relacionado con la formación preferencial de los iones en las muestras con mayor contenido de Ni. Además, la con-

centración de vacancias de oxígeno generadas en la red del material, pudiera ser más alta en estas muestras con mayor neutralidad electrostática, provocando alteraciones en la conductividad electrónica.

Los coeficientes de expansión térmica (TEC), muestran una dependencia lineal e inversamente proporcional a la concentración de Ni. Con el fin de mantener el TEC y el balance en conductividad eléctrica, se concluye que los cátodos con 0.1 y 0.2 % de Ni son los más apropiados para su aplicación en celdas tipo SOFC-IT. Estos valores del coeficiente de expansión térmica, permiten el uso del material tipo GDC, reduciendo el deterioro del electrolito y su interface con el cátodo.

Se considera que eliminado las fases secundarias BaCO₃ y CoFe₂O del cermet obtenido, se tendrán óptimas características para la síntesis de materiales catódicos

BaSrCoFe_{1-x}Ni_xO_{5.5} nanoestructurados para ser utilizados en celdas SOFC-IT. Este material puede ayudar a superar los problemas de la polarización catódica en compuestos con áreas superficiales relativamente altas además de acuerdo al TEC, puede ofrecer una aceptable estabilidad térmica, permitiendo mejorar el intercambio de oxígeno y por lo tanto el rendimiento de la celda, utilizando polvos tipo doble perovskita.

Agradecimientos

Los autores desean agradecer a Daniel Lardizábal Gutiérrez y Enrique Torres Moye por su valiosa participación en este trabajo. Agradecemos al Centro de Investigación en Materiales Avanzados S.C. por las facilidades prestadas durante el desarrollo de esta investigación.

1. B. C. H. Steel y Heinzl, *Nature* **414** (2001) 345-352.
2. Hengyong Tu, *Ulrich Stimming. Journal of power sources* **127** (2004) 284-293.
3. Mette Juhl Jorgensen, *Lanthanum manganate based cathodes for solid oxid fuel cells, reporte de Materials Research Department Riso National Laboratory*, (Denmark, 2001).
4. B.C.H. Steele y A. Heinzl, *Nature* **414** (2001) 345
5. N.Q. Minh y T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells* (Elsevier Science B.V., 1995).
6. M.J.L. Ostergard, C. Clausen, C. Bagger, y M. Mogensen, *Electrochem. Acta* **40** (1995) 1971.
7. J. Van Herle, A.J. McEvoy, y K.R. Thampi, *Electrochem. Acta* **41** (1996) 1447.
8. C.W. Tanner, K.Z. Fung, y A.V. Virkar, *J. Electrochem. Soc.* **144** (1997) 21.
9. J.P.P. Huijsmans, F.P.F. van Berkel, y G.M. Christie, *J. Power Sources* **71** (1998) 107.
10. T. Tsai y S.A. Barnett, *Solid State Ionics* **93** (1997) 207.
11. N. P. Brandon, S. Skinner y B. C. H. Steele, *Annu. Rev.Mater. Res.* **33** (2003) 183-213.
12. S. Charojrochkul, K.L. Choy y B.C.H. Steele, *Solid State Ionics* **121** (1999) 107-113.
13. N.T. Hart, N.P. Brandon, M.J. Day y N. Lapena-Rey, *J Powder Sources* **106** (2002) 42-50.
14. P. Charpentier, P. Fragnaud, D.M. Schleich y E. Gehain, *Solid State Ionics* **135** (2000) 373-380.
15. V. Dusastre y J.A. Kilner, *Solid State Ionics* **126** (1999) 163-174.
16. Z.P. Shao y S.M. Haile, *Nature* **431** (2004) 170-174.
17. Q.L. Liu, K.A. Khor y S.H. Chan, *J. Power Sources* **161** (2006) 123-128.
18. J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, J.C. Ruíz-Morales, B.E. Buegler, P. Nuñez y L.J. Gauckler, *J. Power Sources* **159** (2006) 914-921.
19. J. Peña-Martínez, D. Marrero-López, J.C. Ruíz-Morales, B.E. Buegler, P. Nuñez y L.J. Gauckler, *Solid State Ionics* **177** (2006) 2143-2147.
20. Y.S.Wang, S.R.Wang, Z.R.Wang, T.L.Wen y Z.Y.Wen, *J. Alloys Compd.* **428** (2007) 286-289.
21. S. McIntosh, J.F. Vente, W.G. Haije, D.H.A. Blank y H.J.M. Bouwmeester, *Chem. Mater.* **18** (2006) 2187-2193.
22. Z.P. Shao y S.M. Halle, *Nature* **431** (2004) 170-173.
23. B. Wei, Z. L'u, S.Y. Li, Y.Q. Liu, K.Y. Liu y W.H. Su, *Electrochem. Solid State Lett.* **8** (2005) A428-A431.
24. Haihui Wang, Rong. Wang, David Tee Liang y Weishen Yang, *J. Membr. Sci.* **243** (2004) 405-415.
25. Liang Tan, Xuehong Gu, Li. Yang, Wanqin Jin, Lixiong Zhang y Nanping Xu, *J. Membr. Sci.* **212** (2003) 157-165.
26. S. Primdahl y M. Mogensen, *Solid State Ionics* **152-153** (2002) 597.
27. C. C. Koch y J. D. Whittenberge, *Intermetallics.* **4** (1996) 339-355.
28. R. Reisfeld y T. Saraidarov, *Optical Materials* **28** (2006) 64-70.
29. L.J. Van der Pauw, *Philips Res. Rep.* **13** (1958) 1.
30. H. Zhao *et al.*, *Journal of Power Sources* **182** (2008) 503-509.
31. H Patra, SK Rout, SK Pratihari, y S. Bhattacharya, *Power Technology* **209** (2011) 98-104
32. SG Lee, YH Lim, EA Lee, H. Hwang, y J-W. Moonb. *Journal of Power Sources* **157** (2006) 848-854
33. M. Liu, R. Wang, D.F. Li, y D.T. Liang, *Materials Chemistry Physics* **102** (2007) 132-9
34. WH. Yuan, X.F. Hu, y L. Li, *Journal of Natural Gas Chemistry* **15** (2006) 58-62
35. Zhou W *et al.*, *Electrochim Acta* **53** (2008) 4370-80.
36. Xiao-Feng Ye, S.R.Wang, Z.R.Wang, Q. Hu, X.F. Sun, T.L.Wen, y Z.Y.Wen. *J. Power Sources* **183** (2008) 512-517.

37. S. P. Jiang, L. Liu, K. P. Ong, P. Wu, y J. Li, *J. Pu. J. Power Sources*. **176** (2008) 82-89.
38. J. Larminie y A. Dicks, (Fuel Cell Systems Explained, Wiley, 2000).
39. C. Xia, F. Chen, y M. Liu, *Reduced-temperature solid oxide fuel cells fabricated by screen printing*, *Electrochem. Solid-State Lett.* **4** (2001) A52-A54.
40. V.V. Kharton *et al.*, *J. Mater. Sci.* **36** (2001) 1105-1117.
41. D. Li, W. Liu, H. Zhang, G. Jiang, y C. Chen, *Mater. Lett.* **58** (2004) 1561-1564.
42. S. Li, *Journal of Alloys and Compounds* **426** (2006) 408-414.
43. A. Atkinson *et al.*, *J. Vohs. Nature Materials*. **3** (2004) 17-27.
44. B. Wei, Z. Lü, S.Y. Li, Y.Q. Liu, K.Y. Liu, y W.H. Su, *Electrochem. Solid-State Lett.* **8** (2005) A42-A431
45. S.Y. Li, Z. Lü, B. Wei, X.Q. Huang, J.P. Miao, G. Cao, R.B. Zhu, y W.H. Su, *J. Alloys Compd.* **426** (2006) 40-414.
46. B. Wei, Z. Lü, X.Q. Huang, J.P. Miao, X.Q. Sha, X.S. Xin, y W.H. Su, *J. Eur. Ceram. Soc.* **26** (2006) 282-2832
47. S.I. Hashimoto, K.T. Kammer, P.H. Larsen, F.W. Poulsen, y M.G. Mogensen, *Solid State Ionics* **176** (2005) 101-1020
48. S.J. Skinner y J.A. Kilner, *Solid State Ionics* **135** (2000) 709-712.
49. H.J.M. Bouwmeester, M.W. Den Otter, y B.A. Boukamp, *J. Solid State Electrochem.* **8** (2004) 599-605.
50. I.D. Brown, *Acta Crystallogr.* **B53** (1997) 381-393.
51. B. Wei, Z. Lu, X. Huang, M. Liu, N. Li, y W. Su, *J. Power Sources* **176** (2008) 1-8.
52. J.W. Stevenson, T.R. Armstrong, R.D. Carneim, L.R. Pederson, y W.J. Weber, *J. Electrochem. Soc.* **143** (1996) 2722-2729.
53. J.B. Goodenough, *J. Appl. Phys.* **37** (1966) 1415-1422.
54. C.Y. Huang y T.J. Huang, *J. Mater. Sci.* **37** (2002) 4581-4587.
55. L.W. Tai, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, y S.R. Sehlin, *Solid State Ionics* **76** (1995) 259-271.
56. L.W. Tai, M.M. Nasrallah, H.U. Anderson, D.M. Sparlin, y S.R. Sehlin, *Solid State Ionics* **76** (1995) 273-283.
57. S.J. Skinner, *Int J Inorg Mater* **3** (2001) 113.