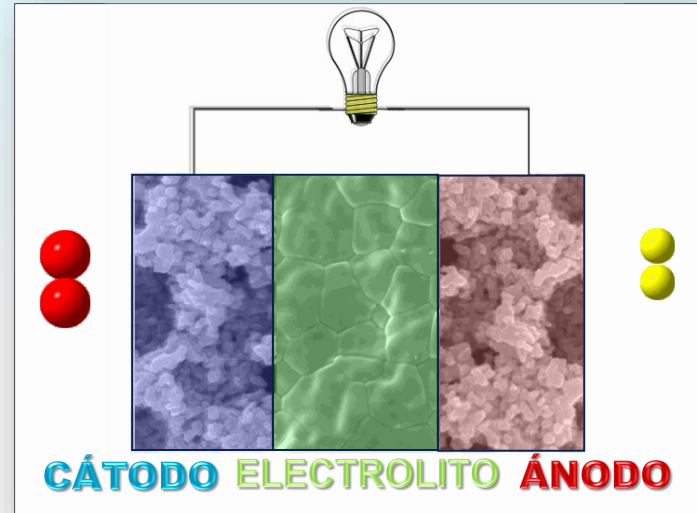


# Optimización del coeficiente de expansión térmica y propiedades electroquímicas de $(\text{PrBa})_{0.98}\text{FeO}_{3-\delta}$ mediante dopaje con cationes de alta valencia



Esquema de una pila SOFC



Abraham Sánchez Caballero, Lucía dos Santos-Gómez, Javier Zamudio-García, José M. Porras-Vázquez, David Marrero-López  
Departamento de Química Inorgánica, Mineralogía y Cristalografía.  
abrahamllsc@uma.es

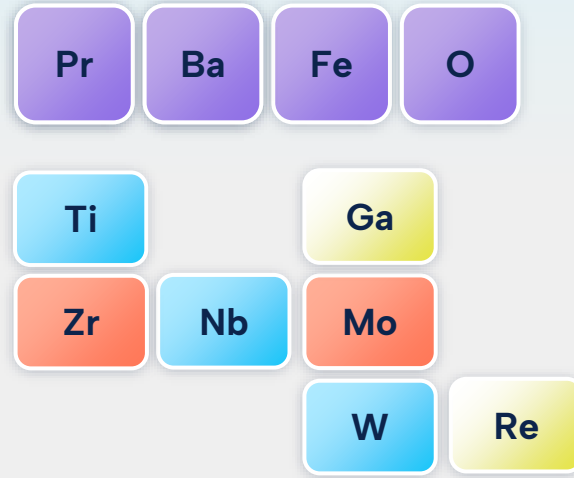
# ÍNDICE

**01** **Introducción**

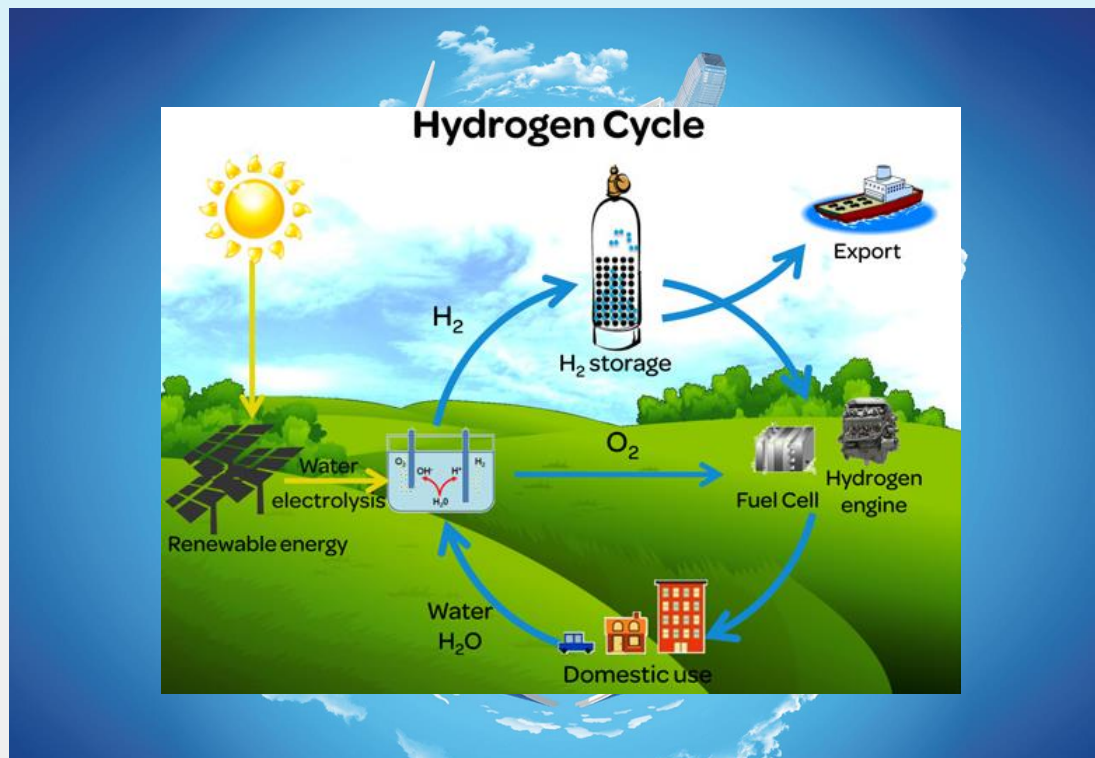
**02** **Objetivos**

**03** **Procedimiento experimental**

**04** **Resultados**



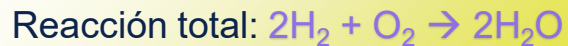
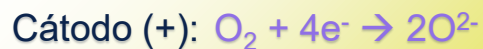
# Contexto



# Pila de combustible de óxido sólido (SOFC).

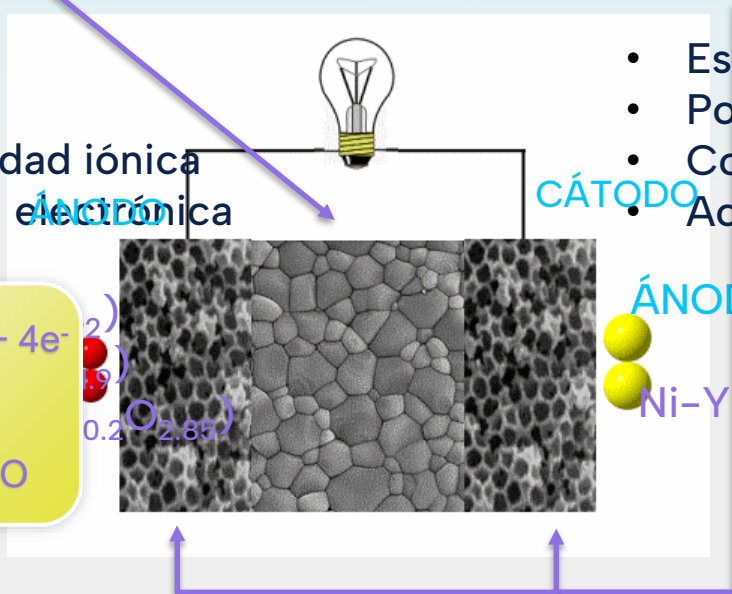
## ELECTROLITO

- Estable
- Denso
- Elevada conductividad iónica
- Baja conductividad electrónica



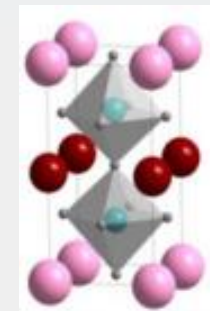
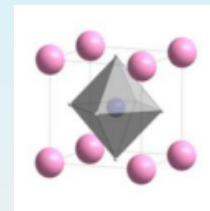
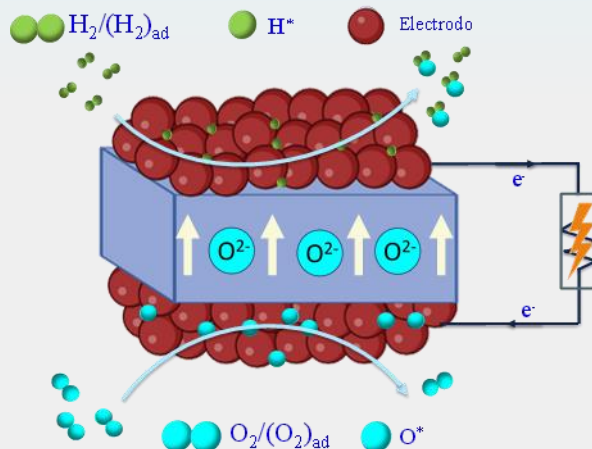
## ELECTRODOS

- Estable
- Poroso
- Conductividad mixta
- Actividad catalítica

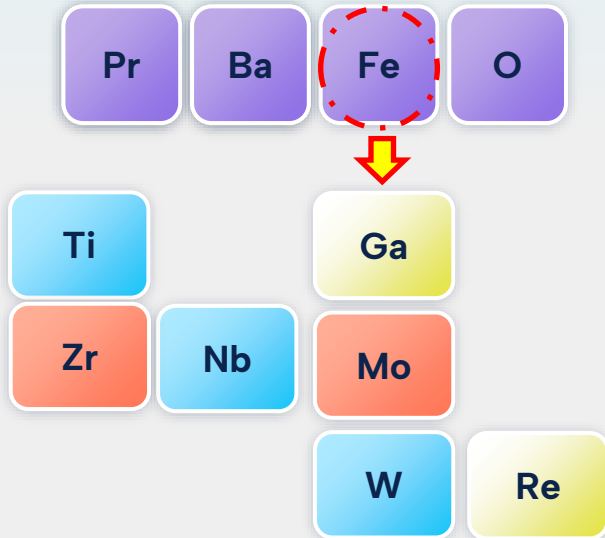
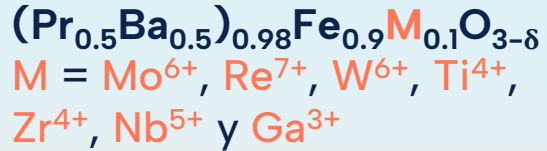


# SOFC simétricas

- Ensamblaje de electrodos en una etapa
- Compatibilidad electrodo-electrolito
- **Regeneración de los electrodos!**



# OBJETIVOS



Sintetizar los materiales por el método del precursor liofilizado.



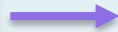
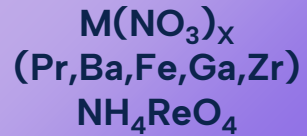
Reducir la resistencia específica de polarización en comparación a la muestra no dopada y reducir el coeficiente de expansión térmica.



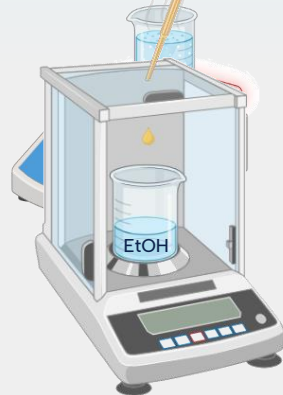
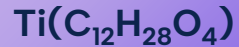
Caracterizar los materiales obtenidos mediante DRX, XPS, SEM y espectroscopía de impedancias compleja

# Método del precursor **liofilizado**

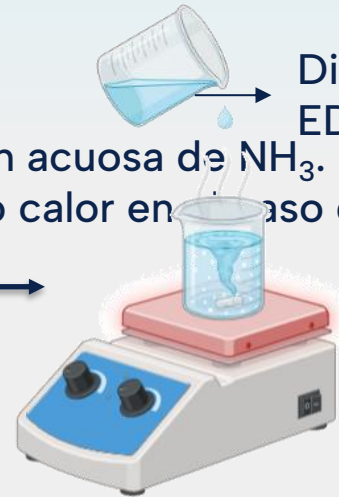
## 1. Disolución de todos los reactivos



Agitación y agua.



Disolución acuosa de  $NH_3$ .  
Aplicando calor en caso del  $WO_3$

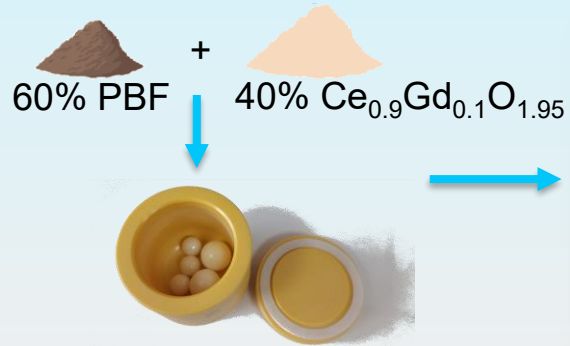


Disolución de  
EDTA caliente.

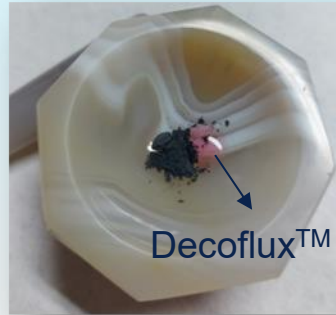
# Método del precursor **liofilizado**



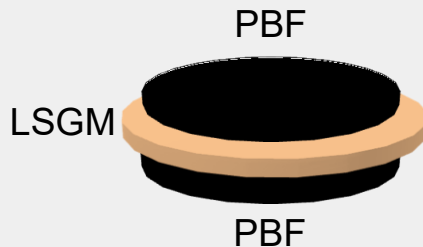
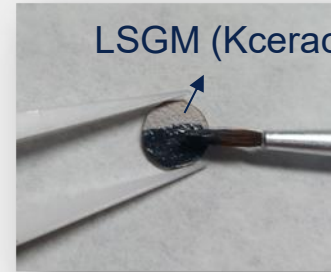
# Preparación de electrodo PBF-CGO



1h 30 min  
En acetona



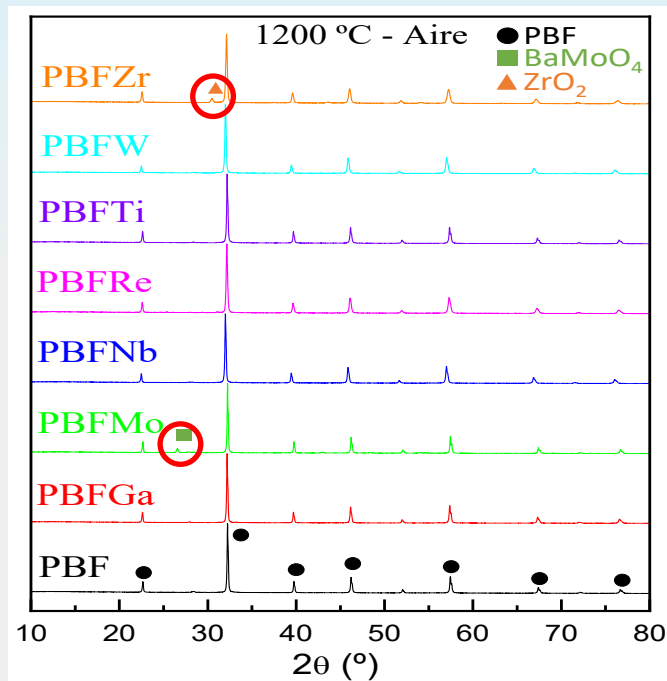
LSGM (Kceracell 99.9 %)



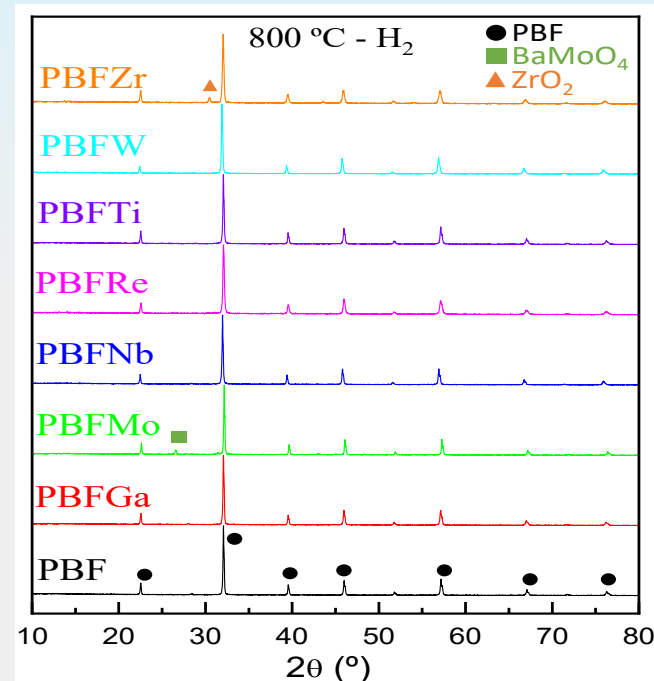
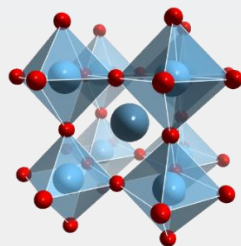
Se lleva a  
1100 °C 1h

# Caracterización estructural

Patrones de difracción de rayos-X para  $(\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5})_{0.98}\text{Fe}_{1-x}\text{M}_x\text{O}_{3-6}$  ( $x = 0, 0.1$ ;  $\text{M} = \text{Ti}^{4+}, \text{Ga}^{3+}, \text{Zr}^{4+}, \text{Nb}^{5+}, \text{Mo}^{6+}, \text{W}^{6+}$  y  $\text{Re}^{7+}$ )



800 °C 12 h  
5% H<sub>2</sub>-Ar



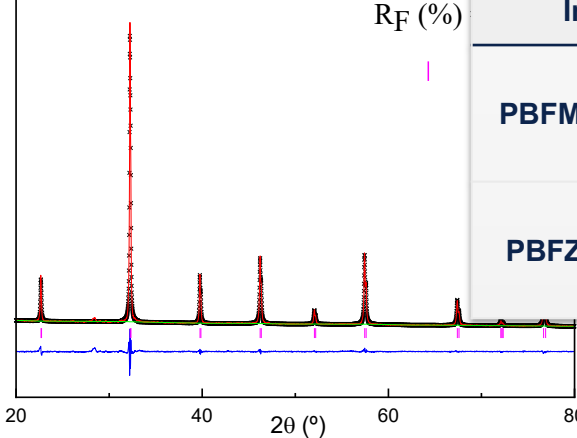
# Refinamiento Rietveld

Refinamiento Rietveld de los difractogramas de rayos-X de algunas muestras seleccionadas después de tratar en atmósfera de aire.

PBF-Aire

$R_{wp}(\%) = 3.93$

$R_F(\%)$



Impureza

BaMoO<sub>4</sub> (wt. %)

ZrO<sub>2</sub> (wt. %)

PBFMo

Aire

8.7

---

H<sub>2</sub>

4.7

---

PBFZr

Aire

---

5.1

H<sub>2</sub>

---

5.1

PBFMo-Aire

$R_{wp}(\%) = 4.11$

Impureza

BaMoO<sub>4</sub> (wt. %)

ZrO<sub>2</sub> (wt. %)

Aire

8.7

---

H<sub>2</sub>

4.7

---

Aire

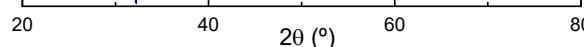
---

5.1

H<sub>2</sub>

---

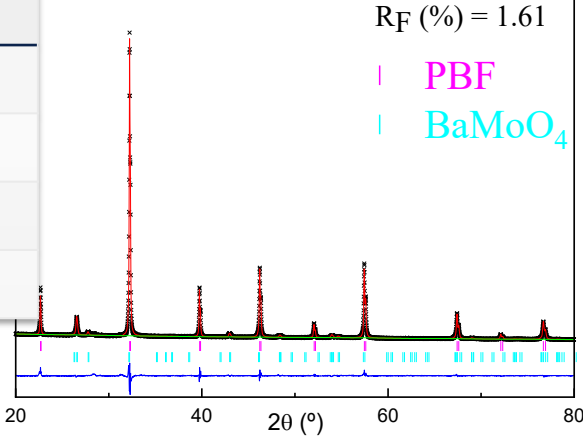
5.1



PBFMo-Aire

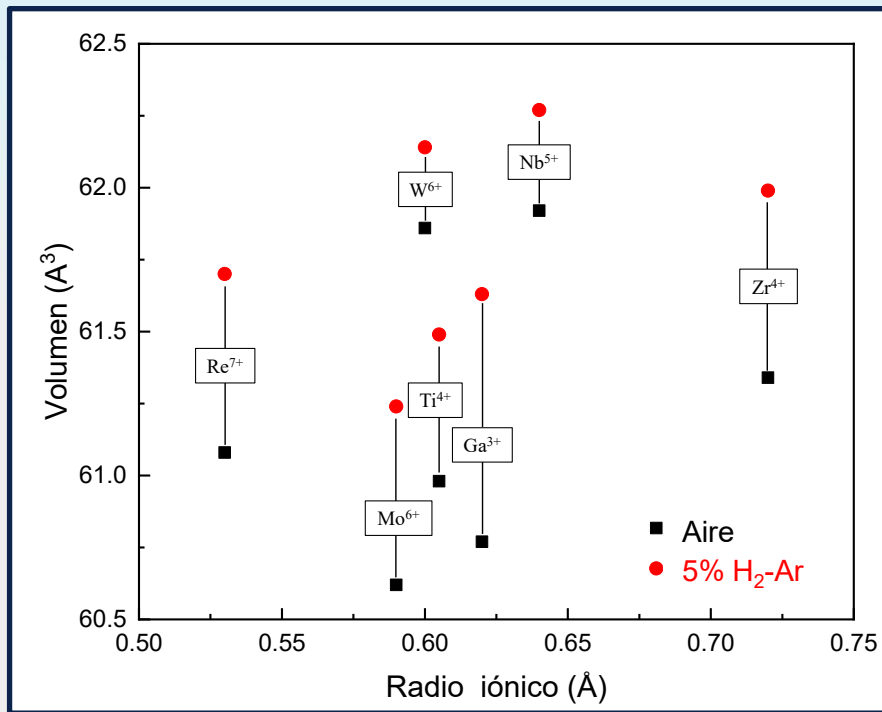
$R_{wp}(\%) = 3.83$

$R_F(\%) = 1.61$



# Refinamiento Rietveld

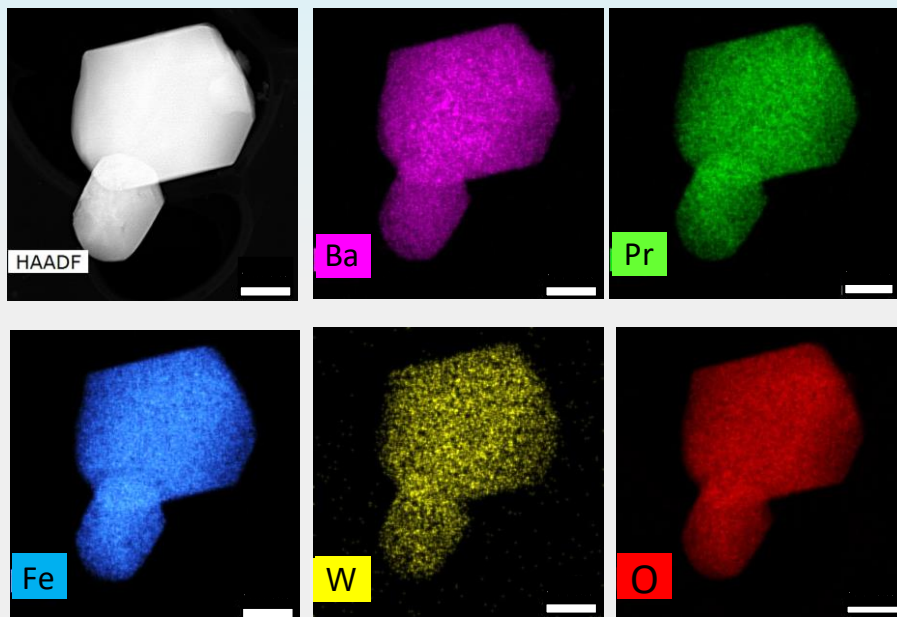
Comparación de los volúmenes de celda según el radio iónico del dopante, sin reducir y reducidos.



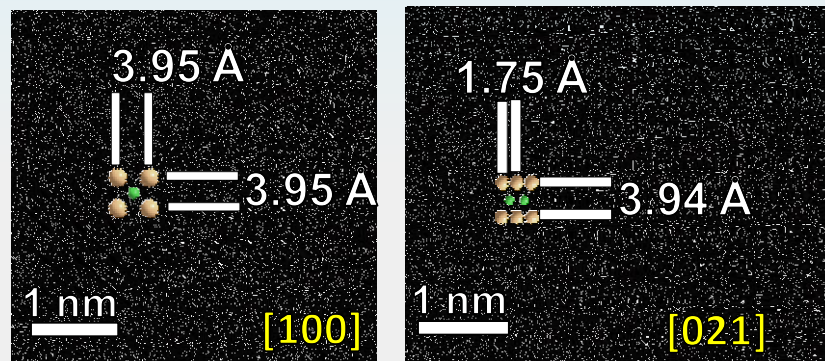
Catión	Radio iónico (Å)
Pr <sup>3+</sup> (VIII)	1.13
Pr <sup>4+</sup> (VIII)	0.96
Fe <sup>2+</sup> (VI)	0.78
Fe <sup>3+</sup> (VI)	0.65
Fe <sup>4+</sup> (VI)	0.59

# Análisis TEM

Imagen HAADF con la distribución elemental EDS correspondiente para PBFW. Imágenes HRTEM a lo largo de los ejes de las zonas [100] y (f) [021] para PBFW.

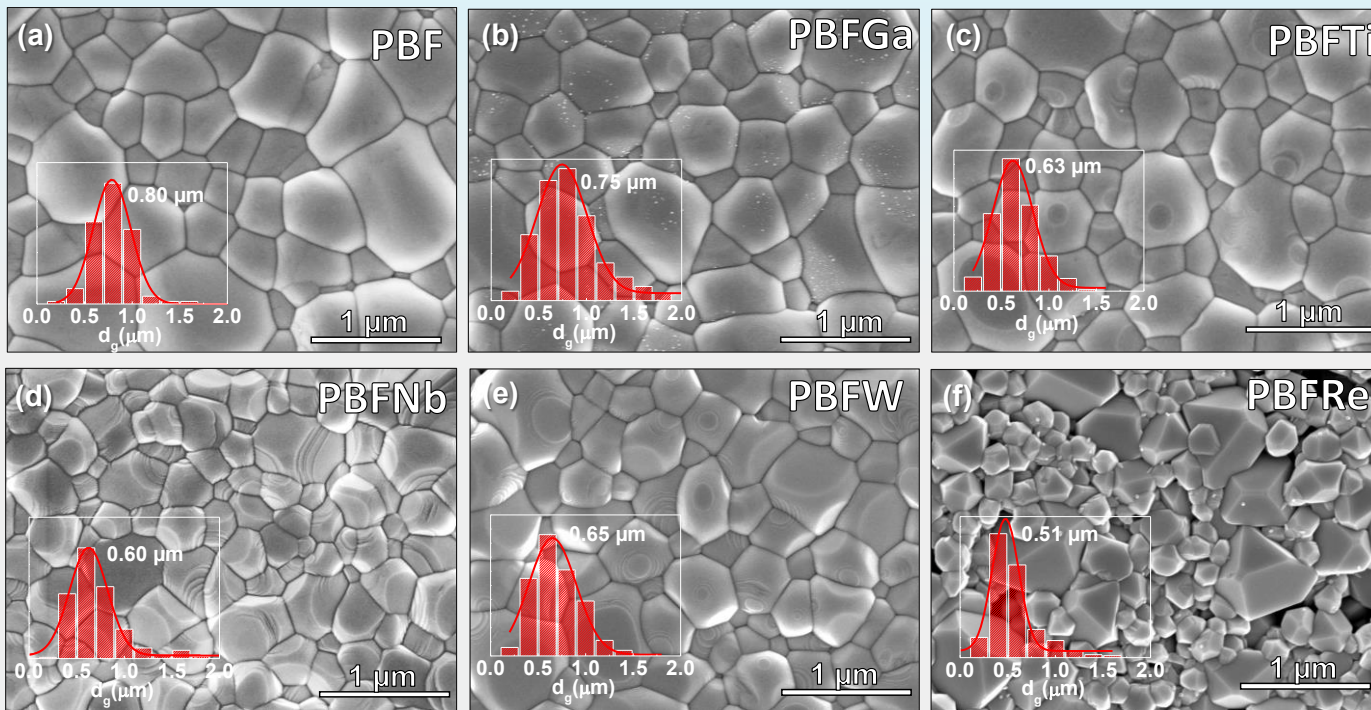


## PBFW



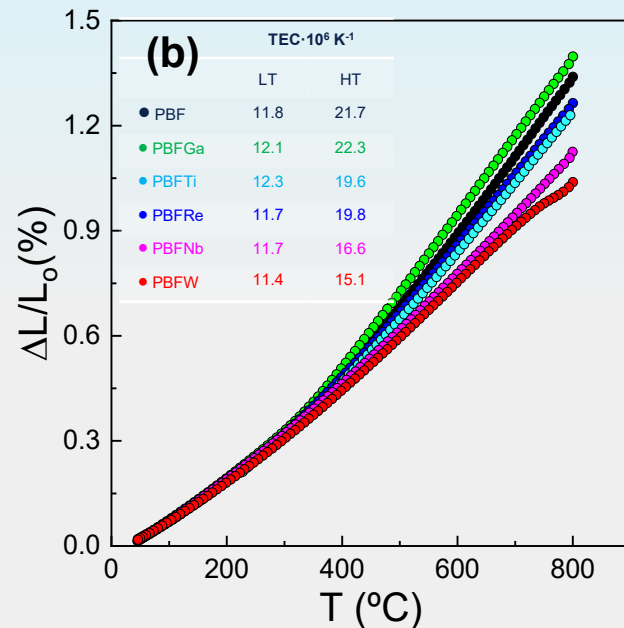
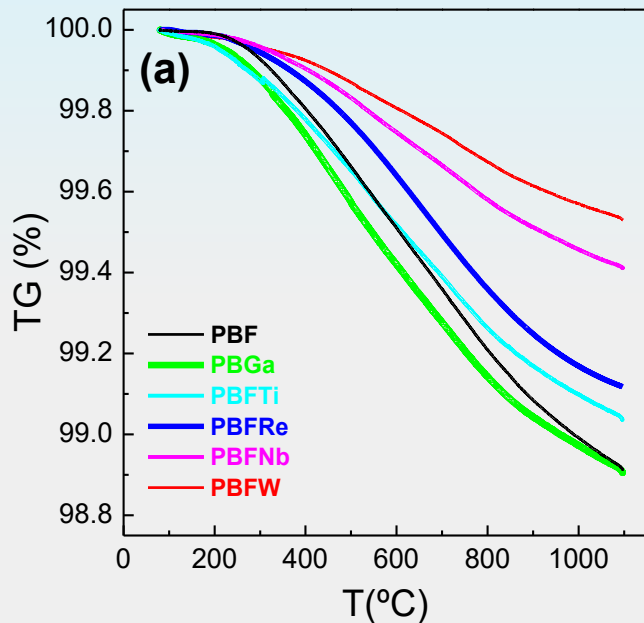
# Caracterización microestructural

Imágenes de microscopía electrónica de barrido de pastillas sinterizadas a 1200 °C en aire



# Análisis ATG y Dilatometría

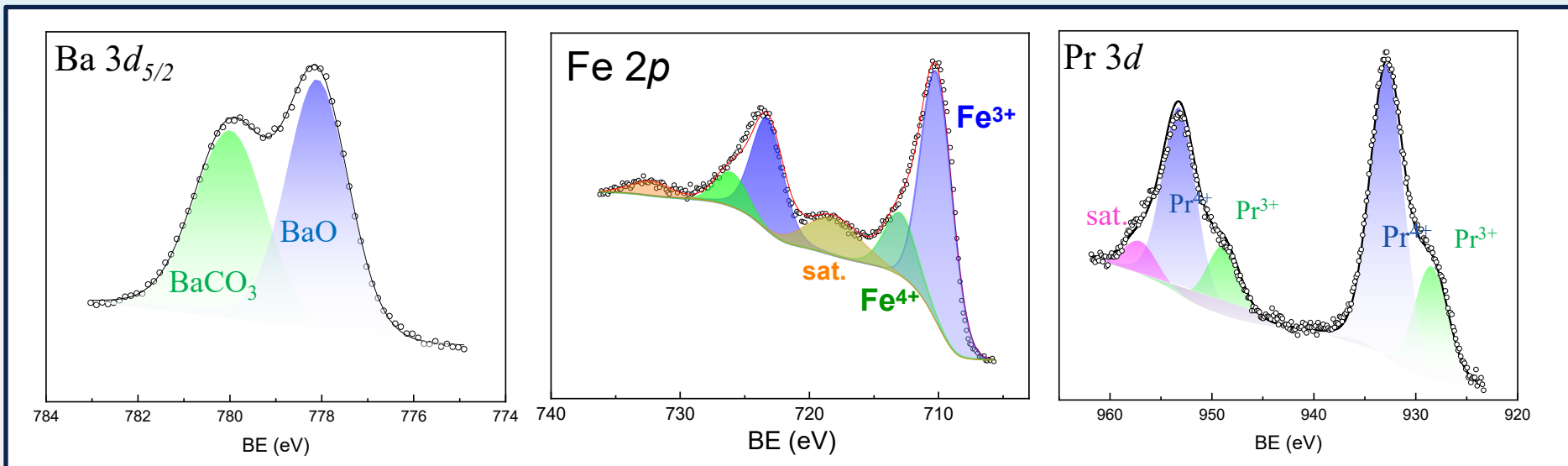
(a) Curvas termogravimétricas y (b) dilatométricas adquiridas en atmósfera de aire.



# Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

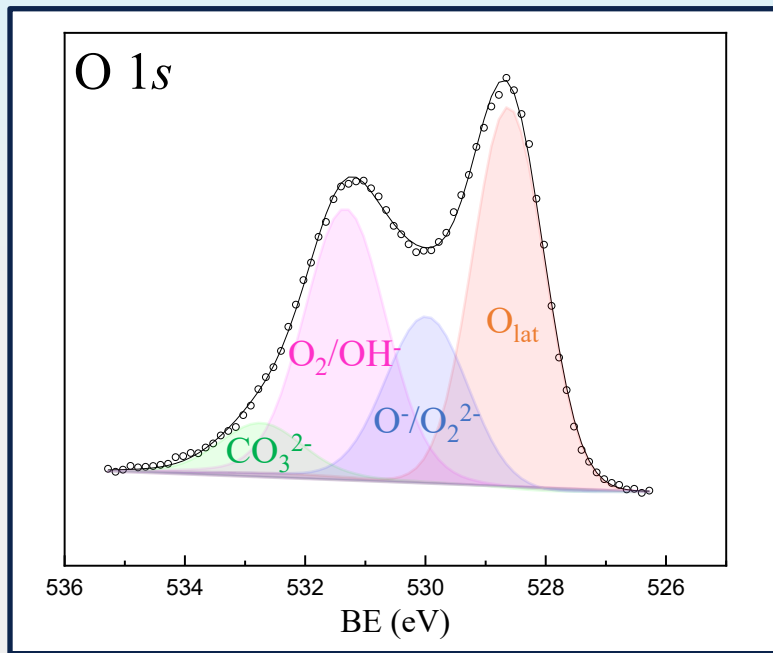
Espectros de XPS de alta resolución del Ba3d, Pr3d y Fe2p para el compuesto dopado con Ga

PBFGa



# Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

Espectro XPS el oxígeno del nivel 1s del PBFGa.



Muestra	Cantidad (% at.)			
	O <sub>lat</sub>	O <sup>-</sup> /O <sub>2</sub> <sup>2-</sup>	O <sub>2</sub> /OH <sup>-</sup>	CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup>
PBF	43.8	20.3	28.9	7.0
PBFTi	44.9	20.5	28.7	5.9
PBFGa	41.9	19.0	31.7	7.4
PBFNb	39.9	23.1	26.7	10.3
PBFW	42.0	23.4	28.9	5.7
PBFRe	43.1	14.9	32.6	9.4

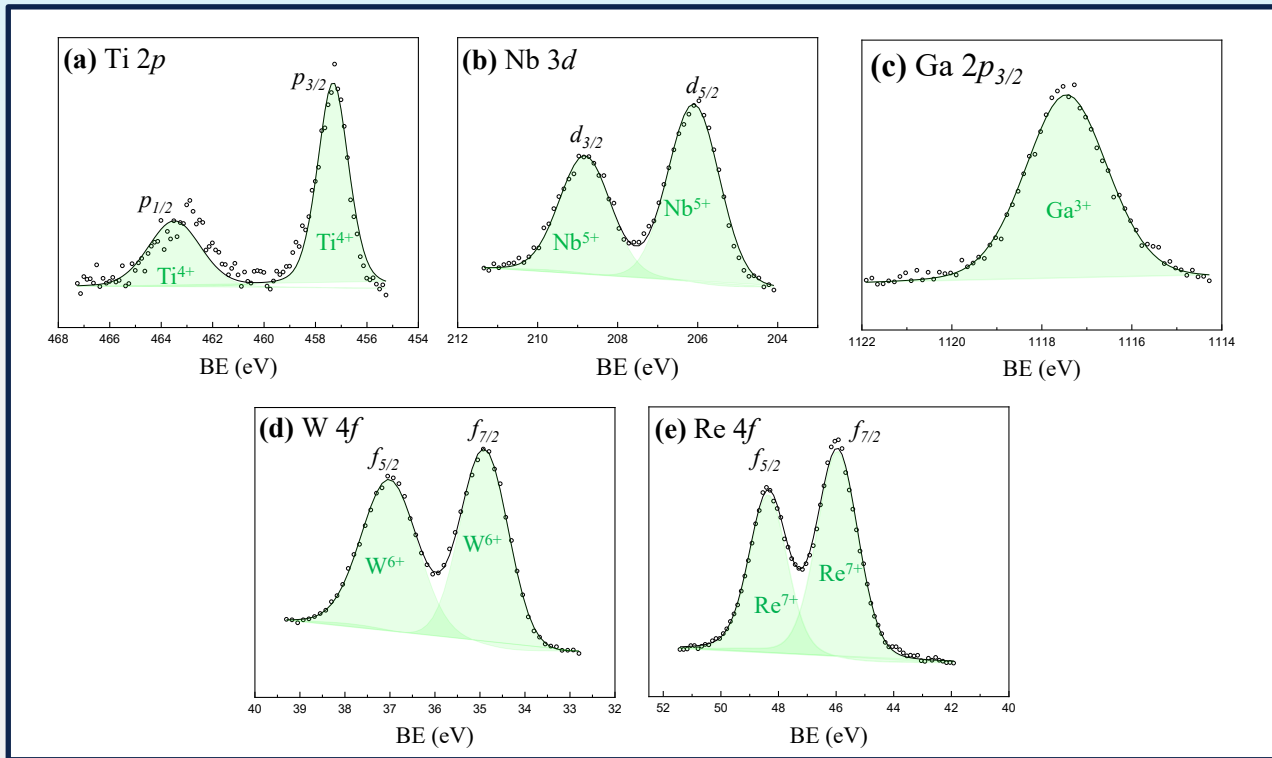
# Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

Composición superficial de cationes de los materiales determinada a partir de XPS.

Muestra	Cantidad (at.%)				Composición exp.
	Pr	Ba	Fe	M/dopante	
PBF	23.2	27.3	49.5	---	$\text{Pr}_{0.46}\text{Ba}_{0.54}\text{Fe}_{0.99}$
PBFTi	23.5	25.6	45.4	5.4	$\text{Pr}_{0.47}\text{Ba}_{0.51}\text{Fe}_{0.91}\text{Ti}_{0.11}$
PBFGa	21.6	23.9	42.6	11.8	$\text{Pr}_{0.43}\text{Ba}_{0.48}\text{Fe}_{0.85}\text{Ga}_{0.23}$
PBFNb	22.1	24.4	46.8	6.7	$\text{Pr}_{0.44}\text{Ba}_{0.49}\text{Fe}_{0.94}\text{Nb}_{0.13}$
PBFW	23.2	24.5	45.6	6.7	$\text{Pr}_{0.46}\text{Ba}_{0.49}\text{Fe}_{0.91}\text{W}_{0.13}$
PBFRe	23.9	26.8	43.3	7.3	$\text{Pr}_{0.48}\text{Ba}_{0.54}\text{Fe}_{0.87}\text{Re}_{0.15}$

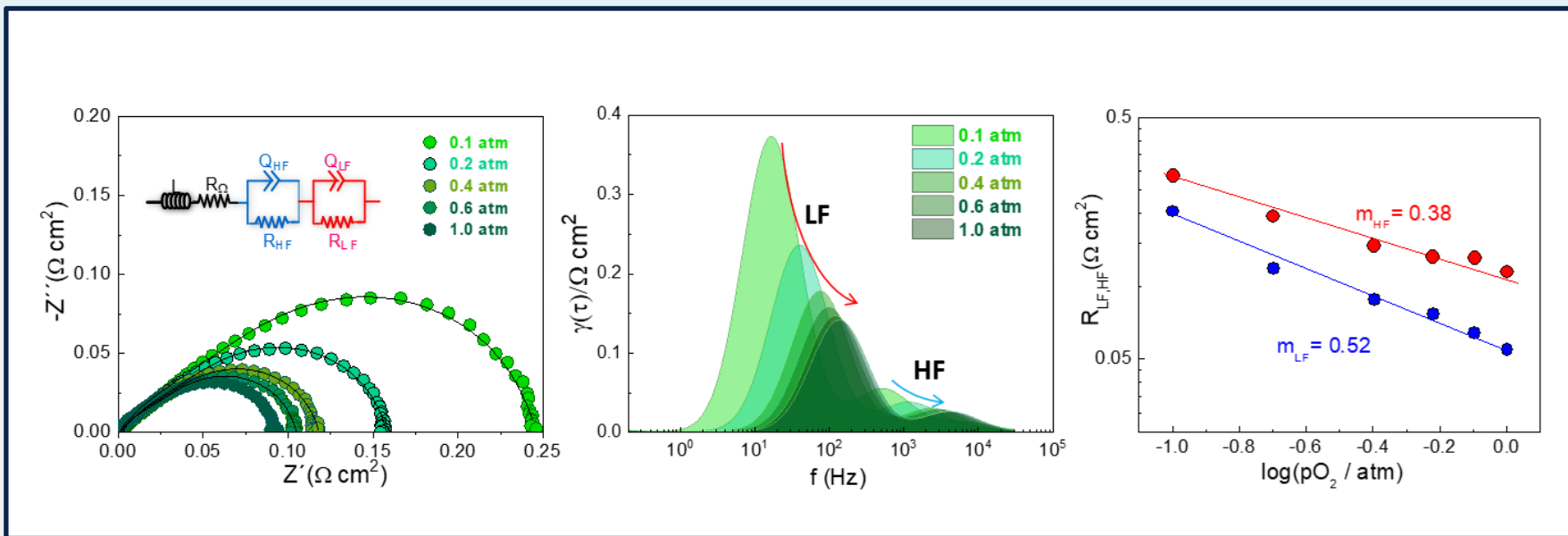
# Espectroscopía fotoelectrónica de rayos-X (XPS)

## Espectro de XPS de los dopantes



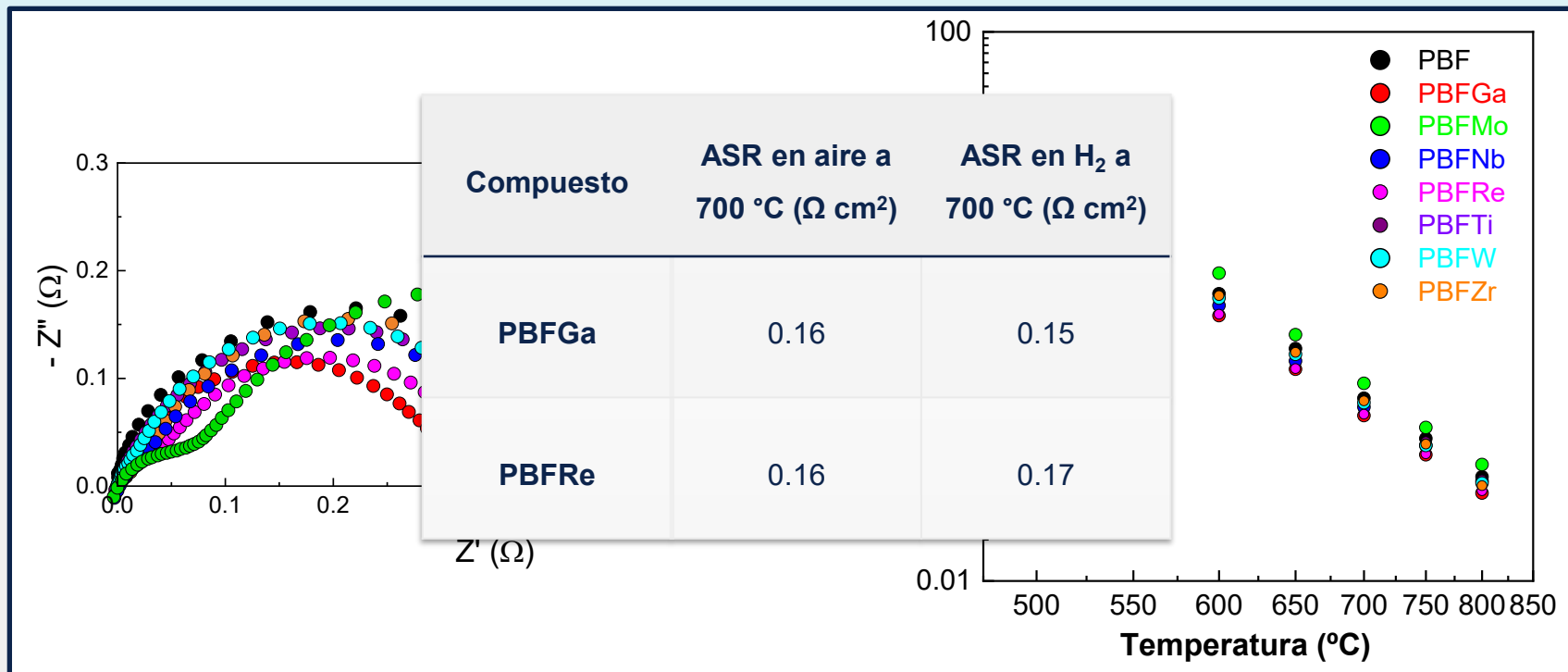
# Caracterización eléctrica

Espectros de impedancia de la muestra PBF a diferentes presiones parciales de oxígeno con sus correspondientes espectros DRT y la dependencia del  $pO_2$  con las resistencias a alta y baja frecuencia del PBF



# Caracterización eléctrica

Espectros de impedancia compleja a 650 °C y diagrama de Arrhenius de las muestras en aire



# Electrodos para pilas de óxidos sólidos basados en $\text{Pr}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{FeO}_3$ dopados con metales de transición

MUCHAS GRACIAS

**ABRAHAM SÁNCHEZ CABALLERO**

Departamento de Química Inorgánica,  
Cristalografía y Mineralogía.



**TED2021-129836B-I00**  
**PID2021-126009OB-100**

