



## DILATACIÓN TERMOQUÍMICA DEL CERÁMICO

### SRFe<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub>

Leonardo Kopprio<sup>a,b,\*</sup>

Director: Fernando Prado<sup>a,b</sup>

<sup>a</sup>Universidad Nacional del Sur, Alem 1253, Bahía Blanca, C.P: 8000, Argentina.

<sup>b</sup>Instituto de Física del Sur, Alem 1253, Bahía Blanca, C.P: 8000, Argentina.



**Lic. Leonardo Kopprio**

En la actualidad se encuentra realizando el Doctorado en Física, en la Facultad de Bioquímica y Ciencias Biológicas de la Universidad Nacional del Litoral, provincia de Santa Fe.

Es Licenciado en Química y Física, egresado de la Universidad Nacional del Sur de Bahía Blanca, provincia de Bs. As, en 2005 y 2014 respectivamente.

Desde abril de 2014 es becario de Posgrado de CONICET.

Director: Javier Schmidt.

### RESUMEN

Los conductores mixtos (electrónicos e iónicos) de alta temperatura son utilizados como cátodos en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) y como membranas para la separación de oxígeno (ITM). Para el diseño y fabricación de ambos dispositivos, es importante conocer el comportamiento del material para distintas temperaturas y presiones parciales de oxígeno. En las SOFC, diferencias en la dilatación de sus partes puede llevar al desacoplamiento de las mismas, mientras que las ITM pueden fracturarse si la diferencia en la dilatación en sus extremos supera cierto valor. El compuesto SrFe<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> es de especial interés debido a que presenta el mayor valor de permeabilidad de oxígeno dentro del grupo Sr<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>Fe<sub>y</sub>Co<sub>1-y</sub>O<sub>3-δ</sub>, aunque sufre una transformación de fase perovskita-brownmillerita que altera en forma negativa sus propiedades de transporte. En éste trabajo, se evaluó la dilatación lineal de este material en función de la temperatura en atmósfera abierta y en función de presión parcial de oxígeno para las isoterms de 500, 600, 700 y 800°C. La concentración de vacancias en función de la presión parcial de oxígeno para distintas isoterms fue tomada de la bibliografía, para obtener una expresión cuadrática en la temperatura y la concentración de vacancias para la dilatación de la fase tipo perovskita del material.

### ABSTRACT

The high temperature mixed conductors are used as cathode material in solid oxide fuel cells (SOFC) and as a material for oxygen separation membranes (ITM). For the design and manufacturing of both devices is important to know the behavior of the material at different temperatures and oxygen partial pressures. In the SOFC differences in the dilatation of its parts could lead to disconnections between them, and the ITMs could fracture as consequence of a difference in the dilatation of its ends. The SrFe<sub>0.2</sub>Co<sub>0.8</sub>O<sub>3-δ</sub> compound is of special interest because it has the highest oxygen permeability of the Sr<sub>x</sub>La<sub>1-x</sub>Fe<sub>y</sub>Co<sub>1-y</sub>O<sub>3-δ</sub> group, but it suffers a perovskite-brownmillerite phase transformation that modifies in a negative way its transport properties. In this paper we measure the linear dilatation of this compound as function of the temperature in open atmosphere and as function of the oxygen partial pressure for the 500, 600, 700 and 800°C isotherms. The vacancy concentration as function of the oxygen partial pressure for different isotherms have been taken from the literature, to obtain a quadratic expression in temperature and vacancies concentration of the perovskite phase material's dilatation.

## INTRODUCCIÓN

Dentro de los óxidos con conductividad mixta (electrónica e iónica) los compuestos perovskita de composición general  $Sr_xLa_{1-x}Fe_yCo_{1-y}O_{3-\delta}$  han sido ampliamente estudiados. En particular, el compuesto  $SrFe_{0.2}Co_{0.8}O_{3-\delta}$  es de especial interés debido a que presenta el mayor valor de permeabilidad de oxígeno. Para el rango de temperatura  $T \in [800; 1000]$  °C, presenta elevados valores de conductividad iónica  $\sigma_i \in [0.01; 1]$  S/cm y elevados valores de conductividad electrónica  $\sigma_e \in [20; 2000]$  S/cm, aunque a temperatura  $T < 800$  °C y presión parcial de oxígeno  $P_{O_2} < 10^{-2}$  atm el mismo sufre una transformación estructural desde una fase tipo perovskita a una fase tipo brownmillerita, que altera en forma negativa sus propiedades de transporte y mecánicas [1].

Los conductores mixtos de alta temperatura son utilizados como cátodos en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) y como membranas para la separación de oxígeno (ITM). Para el diseño y fabricación de ambos dispositivos es importante conocer el comportamiento del material para distintas  $T$  y  $P_{O_2}$ . En las SOFC, diferencias en la dilatación de sus partes puede llevar al desacoplamiento de las mismas, mientras que las ITMs pueden fracturarse si la diferencia de dilatación entre sus extremos supera un límite.

La dilatación química, es una característica específica de los óxidos que contienen metales de transición, cuyos estados de oxidación, relacionados con el número de vacancias de oxígeno  $\delta$  por el balance de cargas, pueden ser modificados continuamente. Mientras el compuesto no cambie de fase, la dilatación es una función continua de  $T$  y la concentración de vacancias  $x_v = \delta/3$ , que generalmente es aproximada por un polinomio de Taylor de segundo orden [2], de tal forma que los coeficientes de expansión térmica  $\beta_T$  y química  $\beta_C$ , definidos por la primera igualdad de las ecs. (1) y (2), resulten lineales.

$$\beta_T = \left( \frac{\partial \ln V}{\partial T} \right)_{x_v} = 3 \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{x_v} \quad (1)$$

$$\beta_C = \left( \frac{\partial \ln V}{\partial x_v} \right)_T = 3 \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial x_v} \right)_T \quad (2)$$

En este trabajo, se midió la dilatación del  $SrFe_{0.2}Co_{0.8}O_{3-\delta}$  ante variaciones de  $T$  a  $P_{O_2} = 0.21$  atm (atmósfera abierta) y la dilatación ante cambios de  $P_{O_2}$ , para las isoterms correspondientes a 500, 600, 700 y 800 °C. Luego se utilizó esta información junto a la obtenida por Grunbaum a partir de mediciones termogravimétricas [1] para este compuesto, sobre  $\delta$  en función de la  $P_{O_2}$  para distintas isoterms, para obtener el polinomio cuadrático de la dilatación lineal relativa  $\varepsilon$  para la fase perovskita. Y a partir de éste obtener los coeficientes  $\beta_T$  y  $\beta_C$  utilizando la segunda igualdad de las ecs. (1) y (2), válida para materiales isotropos.

## PROCEDIMIENTOS

### Experimental

El compuesto fue sintetizado utilizando el método de reacción de estado sólido y la pureza del mismo se verificó a partir de un análisis de difracción de rayos X a temperatura ambiente por el método de polvo. Antes de la cocción final, el material fue comprimido utilizando un molde y una prensa hidráulica. Se obtuvo una pastilla cilíndrica de longitud  $l_0 = 6,61$  mm del cerámico, a la cual se le efectuaron las mediciones.

El dilatómetro utilizado consiste en un horno eléctrico que permite el flujo de gases. En cuyo interior dos varillas de cuarzo verticales cilíndricas sujetan la pastilla. La varilla superior está fija, mientras que la inferior se encuentra conectada a un transductor de desplazamiento inductivo (LVDT) que permite medir los cambios en la longitud axial  $\Delta l$  de la pastilla ante variaciones en  $T$  o  $P_{O_2}$  del gas circundante.

Utilizando el software propio del dilatómetro, se sometió a la pastilla a rampas de calentamiento y enfriamiento a una velocidad de 1°C/min. Debido a que se configuró el software para registrar una medición por minuto

en atmósfera abierta, se obtuvo aproximadamente un valor de dilatación para cada valor de temperatura.

Para efectuar las mediciones de dilatación ante variaciones de la  $P_{O_2}$  para cada isoterma, en primer lugar la temperatura se fijó en su valor correspondiente a partir del software del dilatómetro. Luego las distintas  $P_{O_2}$  fueron producidas gracias a un mezclador de gases, cuyas dos entradas fueron conectadas a un tubo de  $O_2$  y Ar. A partir de las válvulas aguja en cada una de estas, cada uno de los gases podía ser dosificado. La salida del mezclador de gases se conectó a la entrada del sensor de  $P_{O_2}$ . Y la salida de gas del sensor a la entrada de gas del dilatómetro.

El sensor de  $P_{O_2}$  consiste en un horno eléctrico, que mantiene una  $T \approx 730^\circ C$ . En su interior se encuentra un tubo de YSZ, por cuyo interior fluye el gas cuya  $P_{O_2}$  se quiere determinar. Debido a la conductividad iónica del YSZ a altas temperaturas, la diferencia de  $P_{O_2}$  entre la atmósfera interior y exterior (atmósfera abierta) produce una diferencia de potencial eléctrico  $\Delta\phi$  entre ambas superficies del tubo que se mide utilizando un electrómetro. Con los valores de  $T$ ,  $\Delta\phi$  y  $P_{O_2}$  exterior  $P_{O_2}^i$  calculado a partir de multiplicar la proporción de oxígeno del aire (0.21) por la presión atmosférica del laboratorio, se determinó la  $P_{O_2}^i$  interior  $P_{O_2}^i$ , a partir de la ley de Nerst:

$$P_{O_2}^i = P_{O_2}^e \exp\left(\frac{4F\Delta\phi}{RT}\right) \quad (3)$$

donde  $F$  es la constante de Faraday y  $R$  la constante de los gases.

### Analítico

Se realiza un desarrollo de Taylor a segundo orden de la dilatación lineal relativa  $\varepsilon = \Delta l/l_0$  en función de  $T$  y  $x_v$  centrado en los valores de temperatura ambiente  $T^0$  y concentración de vacancias  $x_v^0$  correspondiente a  $T^0$  y  $P_{O_2} = 0.21$  atm.

Para cada isoterma se tiene una función cuadrática de  $x_v$ , que se obtiene al reemplazar el valor de  $T$  en el polinomio de Taylor mencionado. Cuyos coeficientes resultan función

de  $T^0$ ,  $x_v^0$  y las derivadas parciales respectivas evaluadas en esos puntos.

$$\varepsilon = A_T x_v^2 + B_T x_v + C_T \quad (4)$$

La dilatación en función de la  $P_{O_2}$  para la isoterma de  $500^\circ C$  y  $600^\circ C$  no fueron utilizadas. Las razones fueron que para  $T=500^\circ C$  no se contó con información en la bibliografía sobre la variación de  $\delta$  con la  $P_{O_2}$  y para  $T=600^\circ C$  se produjo una irreversibilidad propia de un aumento brusco de la  $P_{O_2}$  (posiblemente una pequeña fractura de la pastilla), que produjo valores espurios de dilatación.

Para la isóbara, en atmósfera abierta, a suficientemente bajas temperaturas la concentración de vacancias del compuesto no varía, por tanto la expresión para  $\varepsilon$  se obtiene eliminando del polinomio los términos que son función de  $(x_v - x_v^0)$ . Para la zona de alta temperatura se utilizaron los valores experimentales proporcionados por Grunbaum [1], correspondientes a  $P_{O_2}=0.21$  atm para hallar una expresión lineal a partir del ajuste de los mismos:  $x_v = aT + b$ , con  $a = (0.00916 \pm 0.00015) \%/^\circ C$  y  $b = (7.56 \pm 0.12) \%$ . Esta expresión se reemplaza en el polinomio de Taylor. Este ajuste y los restantes de este trabajo fueron efectuados por el método de los mínimos cuadrados. En ambos casos por tanto se obtiene una función cuadrática de la temperatura:

$$\varepsilon = A_i T^2 + B_i T + C_i \quad (5)$$

con  $i=BT$  para el caso de bajas temperaturas e  $i=AT$  para altas temperaturas.

Los valores experimentales de  $\varepsilon$  versus  $x_v$  correspondientes a la fase perovskita de las isotermas de  $700^\circ C$  y  $800^\circ C$  (ver Fig. 1(a)), fueron ajustados con una función cuadrática, para obtener cada uno de los coeficientes que aparecen genéricamente en la ec. (4).

Para  $(\delta^2\varepsilon/\delta x_v^2)$  se obtuvieron dos valores, uno de cada isoterma, que resultaron ser coincidentes dentro de sus errores (ver ec. 6). Por tanto simplemente el mejor valor se obtuvo a partir de un promedio pesado por la inversa del cuadrado de sus errores. De aquí en adelante, siempre utilizaremos este tipo de promedio, junto con la ecuación respectiva

para calcular el error total, tomada del libro de Salvador Gil [3].

$$\left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x_v^2}\right)_{T^0, x_v^0} = 2A_{700} ; \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x_v^2}\right)_{T^0, x_v^0} = 2A_{800} \quad (6)$$

Una vez obtenido el valor de  $(\delta^2 \varepsilon / \delta x_v^2)_{T^0, x^2}$ , los parámetros  $A_{700}$  y  $A_{800}$  fueron redefinidos para que verifiquen (6). Y los ajustes para 700 °C y 800 °C volvieron a realizarse dejando a  $A_{700}$  y  $A_{800}$  fijos respectivamente en su nuevo valor.

Combinando las ecuaciones. Respectivas a los parámetros  $B_{700}$  y  $B_{800}$ , se obtiene:

$$\left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T \partial x_v}\right)_{T^0, x_v^0} = \frac{B_{800} - B_{700}}{100} \quad (7)$$

El error relativo obtenido para  $(\delta^2 \varepsilon / \delta T x_v)_{T^0, x^2}$  calculado a partir de (7) resultó mayor al 100%, lo cual es un indicativo de que los datos experimentales no poseen la calidad suficiente para estimar su pequeño valor. Por este motivo se lo igualó a cero. Al eliminar el término que contiene la derivada cruzada, las expresiones para  $B_{700}$  y  $B_{800}$  resultan idénticas. Por tanto se calculó el promedio B de ambos valores y este se le asignó a cada uno de ellos. Los ajustes correspondientes a 700 °C y 800 °C volvieron a efectuarse esta vez dejando los valores de  $A_T$  y  $B_T$  fijos para cada isoterma.

Los valores medidos de dilatación en función de la temperatura en atmósfera abierta corresponden en su totalidad a la fase perovskita (ver Fig. 1b). El intervalo [550; 900] °C define la zona de alta temperatura, debido a que la ec. hallada para  $x_v(T)$  fue obtenida de datos experimentales en esa región. Ajustando los valores experimentales de la Fig. 1(b) en esa región, se obtuvieron los coeficientes de alta temperatura de la ec. genérica (5).

$$\left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T^2}\right)_{T^0, x_v^0} = 2A_{AT} - a^2 \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x_v^2}\right)_{T^0, x_v^0} \quad (8)$$

La ec. (8) permite obtener  $(\delta^2 \varepsilon / \delta T^2)_{T^0, x^2}$  a partir de los valores anteriormente calculados. Con el valor calculado de  $(\delta^2 \varepsilon / \delta T^2)_{T^0, x^2}$ , se calcula  $A_{BT}$ .

$$A_{BT} = \frac{1}{2} \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T^2}\right)_{T^0, x_v^0} \quad (9)$$

No se utilizó (ec. 9)  $(\delta^2 \varepsilon / \delta T^2)_{T^0, x^2}$ , para calcular dado que no se dispone de información hasta que la temperatura es estrictamente  $x_v = x_v^0$ . La zona de bajas temperaturas se definió en el intervalo [100; 300] °C. Dejando el parámetro  $A_{BT}$  fijo,  $B_{BT}$  y  $C_{BT}$  se obtienen a partir del ajuste de los datos experimentales de la Fig. 1(b), en el intervalo mencionado. Combinando las ecs. para  $B_{BT}$  y  $C_{BT}$  se obtiene la ec. 10:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial T}\right)_{T^0, x_v^0} = -B_{BT} - \frac{2}{T^0} C_{BT} \quad (10)$$

De la ec. 10, para  $B_{700}$  o  $B_{800}$  se determina:

$$\left(\frac{\partial \varepsilon}{\partial x_v}\right)_{T^0, x_v^0} = B + x_v^0 \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x_v^2}\right)_{T^0, x_v^0} \quad (11)$$

Estas dos últimas expresiones quedaron en función de los dos parámetros iniciales  $T^0$  y  $x_v^0$ . Si se reemplaza en la ec. 11, a  $B_{AT}$  se obtiene (ec. 12), la cual se puede resolver para hallar  $T^0$ .

$$\left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T^2}\right)_{T^0, x_v^0} (T^0)^2 + \left[ B_{AT} + B_{BT} - a \left[ B + b \left(\frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x_v^2}\right)_{T^0, x_v^0} \right] \right] T^0 + 2C_{BT} = 0 \quad (12)$$

Restando la ec. respectiva a  $C_{700}$  a la ec. para  $C_{800}$ , y reemplazando  $(\delta \varepsilon / \delta T)_{T^0, x^2}$ , por la expresión (10) se puede obtener otra ecuación a partir de la cual se puede hallar otro valor de  $T^0$ :

$$100 \left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T^2} \right)_{T^0, x_v^0} (T^0)^2 + \left[ C_{800} - C_{700} + 100 B_{BT} + 75000 \left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T^2} \right)_{T^0, x_v^0} \right] T^0 + 200 C_{BT} = 0 \quad (13)$$

Cada una de ellas presenta dos valores de  $T^0$  para el cual se verifica la igualdad. Debido a que en cada una de las ecuaciones, una de las raíces resultó ser negativa, se tomó la raíz positiva como el valor de  $T^0$ . Utilizando (12) y (13) se obtuvo  $T_1^0 = (18.4 \pm 1.3) \text{ }^\circ\text{C}$  y  $T_2^0 = (13.43 \pm 0.91) \text{ }^\circ\text{C}$  respectivamente. Los valores hallados resultaron discrepantes [3]. Se descartó el valor de  $T_2^0$  por ser un valor demasiado bajo en relación a las temperaturas del laboratorio observadas.

Luego se determinó  $(\partial \varepsilon / \partial T)_{T^0, x_v^0}$  a partir de la ecuación (10) utilizando los valores previamente calculados. Reemplazando (11) en las ecuaciones correspondientes a  $C_{AT}$ ,  $C_{800}$  y  $C_{700}$  se obtiene las siguientes tres ecuaciones, que permiten obtener cada una de ellas dos valores de  $x_v^0$ .

$$\begin{aligned} & \frac{(x_v^0)^2}{2} \left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x_v^2} \right)_{T^0, x_v^0} \\ & + B x_v^0 + T^0 \left[ \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{T^0, x_v^0} - \frac{T^0}{2} \left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T^2} \right)_{T^0, x_v^0} \right] \\ & - b \left[ B + \frac{b}{2} \left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x_v^2} \right)_{T^0, x_v^0} \right] + C_{AT} = 0 \end{aligned} \quad (14)$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x_v^2} \right)_{T^0, x_v^0} (x_v^0)^2 + B x_v^0 + C_{800} \\ & - \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{T^0, x_v^0} (800 - T^0) \quad (15) \\ & - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T^2} \right)_{T^0, x_v^0} (800 - T^0)^2 = 0 \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} & \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial x_v^2} \right)_{T^0, x_v^0} (x_v^0)^2 + B x_v^0 + C_{700} \\ & - \left( \frac{\partial \varepsilon}{\partial T} \right)_{T^0, x_v^0} (700 - T^0) \quad (16) \\ & - \frac{1}{2} \left( \frac{\partial^2 \varepsilon}{\partial T^2} \right)_{T^0, x_v^0} (700 - T^0)^2 = 0 \end{aligned}$$

En los tres casos sólo la menor raíz tiene sentido físico, dado que la otra supera el 50% de vacancias de oxígeno. Por tanto se tomó la menor raíz como valor de  $x_v^0$ . Los tres valores hallados resultaron coincidentes dentro de sus errores, por lo tanto fueron promediados. Finalmente se calculó  $(\partial \varepsilon / \partial x_v)_{T^0, x_v^0}$  utilizando la ec. (11).

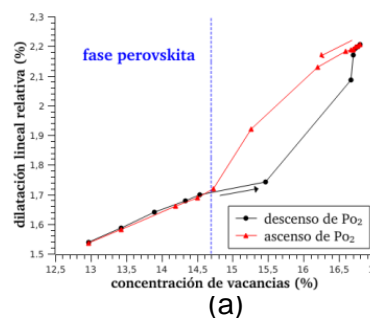
## RESULTADOS Y CONCLUSIÓN

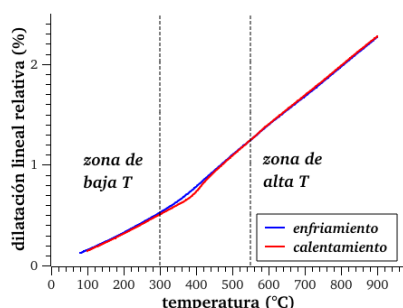
En la isoterma de 800 °C no se observa la discontinuidad propia de la transformación de fase aunque esta se hace presente en la isoterma de 700 °C (ver Fig. 1(a)). La histéresis es propia de la región de coexistencia de fases y la región de menor amplitud en  $x_v$  corresponde a la fase brownmillerita.

En la zona de alta y baja temperatura de la isóbara de  $O_2$  (ver Fig. 1(b)) los valores de  $\varepsilon$  medidos corresponden a los de equilibrio termodinámico, dado que los hallados en el enfriamiento resultan coincidentes con los obtenidos para el calentamiento.

La dilatación lineal relativa en función de  $T$  y  $x_v$  resultó:

$$\begin{aligned} \varepsilon(T, x_v) = & (1.5)10^{-3}(T - 18) \\ & + (3.5)10^{-7}(T - 18)^2 \\ & + 0.13(x_v - 9.6) \quad (17) \\ & - (2.5)10^{-3}(x_v - 9.6)^2 \end{aligned}$$





(b)

**Figura 1.** (a)  $\varepsilon$  vs.  $x_v$  a  $T=700$  °C; (b)  $\varepsilon$  vs.  $T$  a  $P_{O_2}=0.21$  atm.

Los coeficientes termodinámicos obtenidos a partir de la derivación de la ec. (17), de acuerdo a las ecs. (1) y (2) resultaron:

$$\beta_T = (4.5)10^{-3} + (2.1)10^{-6}(T - 18) \quad (18)$$

$$\beta_C = 0.39 - 0.015(x_v - 9.6) \quad (19)$$

En las tres ecuaciones anteriores sólo se han incluido las cifras significativas. Es decir el error de cada número escrito afecta la última cifra del mismo. Para lograr mayor precisión y evitar discrepancias en los resultados, se recomienda no someter a la pastilla a transformaciones de fase, debido a la fatiga que experimenta el material, luego de cada ciclado.

## AGRADECIMIENTOS

Este trabajo fue financiado por la Comisión de Investigaciones Científicas de la provincia de Buenos Aires.

## REFERENCIAS

- [1]. N. Grunbaum, L. Mogni, F. Prado y A. Caneiro. Phase equilibrium and electrical conductivity of  $SrCo_{0.8}Fe_{0.2}O_{3-d}$ . *Journal of Solid State Chemistry*, 177: 2350-2357, 2004.
- [2]. X. Chen, J. Yu y S. B. Adler. Thermal and Chemical Expansion of Sr-Doped Lanthanum Cobalt Oxide ( $La_{1-x}Sr_xCoO_3$ .

$\delta$ ). *Chemistry of materials*, 17: 4537-4546, 2005.

- [3]. S. Gil y E. Rodríguez. *Física re-Creativa*, Prentice Hall, Buenos Aires, Marzo de 2001, capítulo 1.