

# **COMPORTAREA ELECTROCHIMICĂ A PEROVSKIȚILOR COBALTULUI CU STRUCTURĂ STRATIFICATĂ DE TIP 112 ȘI 114**

Teză destinată obținerii  
titlului științific de doctor inginer  
la  
Universitatea Politehnica Timișoara  
în domeniul INGINERIE CHIMICĂ  
de către

**Ing. Mircea Laurențiu Dan**

Conducător științific:  
Referenți științifici:

prof.univ.dr.ing. Nicolae Vaszilcsin  
prof.univ.dr.ing. Petru Ilea  
prof.univ.dr.fiz. Iosif Mălăescu  
conf.univ.dr.ing. Florica Manea

Ziua susținerii tezei: 21.11.2014

Seriile Teze de doctorat ale UPT sunt:

- |   |  |
|---|--|
| 1. Automatică                               | 9. Inginerie Mecanică                      |
| 2. Chimie                                   | 10. Știința Calculatoarelor                |
| 3. Energetică                               | 11. Știința și Ingineria Materialelor      |
| 4. Ingineria Chimică                        | 12. Ingineria sistemelor                   |
| 5. Inginerie Civilă                         | 13. Inginerie energetică                   |
| 6. Inginerie Electrică                      | 14. Calculatoare și tehnologia informației |
| 7. Inginerie Electronică și Telecomunicații | 15. Ingineria materialelor                 |
| 8. Inginerie Industrială                    | 16. Inginerie și Management                |

Universitatea Politehnica Timișoara a inițiat seriile de mai sus în scopul diseminării expertizei, cunoștințelor și rezultatelor cercetărilor întreprinse în cadrul Școlii doctorale a universității. Seriile conțin, potrivit H.B.Ex.S Nr. 14 / 14.07.2006, tezele de doctorat susținute în universitate începând cu 1 octombrie 2006.

Copyright © Editura Politehnica – Timișoara, 2014

Această publicație este supusă prevederilor legii dreptului de autor. Multiplicarea acestei publicații, în mod integral sau în parte, traducerea, tipărirea, reutilizarea ilustrațiilor, expunerea, radiodifuzarea, reproducerea pe microfilme sau în orice altă formă este permisă numai cu respectarea prevederilor Legii române a dreptului de autor în vigoare și permisiunea pentru utilizare obținută în scris din partea Universității Politehnica Timișoara. Toate încălcările acestor drepturi vor fi penalizate potrivit Legii române a drepturilor de autor.

România, 300159 Timișoara, Bd. Republicii 9,  
Tel./fax 0256 403823  
e-mail: editura@edipol.upt.ro

## Cuvânt înainte

Primii pași în chimia perovskitelor i-am făcut în perioada 2008-2009 într-un stagiu Marie Curie în Laboratorul CRISMAT din cadrul ENSICAEN - Caen, Franța sub îndrumarea doamnei cercetător dr. Valérie PRALONG.

După anul 2009 am continuat cercetările în Laboratorul de Electrochimie și Corozii a Facultății de Chimie Industrială și Ingineria Mediului din cadrul Universității POLITEHNICA Timișoara, sub îndrumarea domnului prof.univ.dr.ing. Nicolae VASZILCSIN, punând accentul pe valorificarea metodelor electrochimice în studiul proprietăților și posibilităților de utilizare a perovskitelor cobaltului.

O parte din cercetările efectuate până în prezent sunt incluse în această teză, unele direcții de cercetare rămânând deschise. Voi continua activitatea științifică în domeniul dezvoltării de noi materiale cu structură perovskitică, a studiului comportării electrochimice a acestora și mai ales a posibilităților de utilizare practică a acestor clase de compuși, ca o alternativă viabilă la materialele utilizate în prezent.

Abordarea unui domeniu de vârf al științei atât de complex, a solicitat o pregătire academică avansată, cu vaste cunoștințe teoretice și multă experiență în cercetare și din aceste motive doresc să adresez mulțumiri deosebite domnului prof.univ.dr.ing. Nicolae VASZILCSIN, conducătorul științific al prezentei teze care, pe întreaga perioadă a stagiului doctoral m-a învățat, îndrumat, sprijinit și chiar corectat atunci când a fost cazul. Deși, este greu să îmi manifest prețuirea față de domnul profesor doar în câteva cuvinte, doresc să îi mulțumesc pentru aportul considerabil în formarea mea ca om, cadru didactic și cercetător.

Îmi exprim considerația față de membrii comisiei de doctorat, domnului prof.univ.dr.ing. Francisc PETER - președinte al comisiei, precum și domnilor prof.univ.dr.ing. Petru ILEA, prof.univ.dr.fiz. Iosif MĂLAESCU și doamnei conf.univ.dr.ing. Florica MANEA - membrii ai comisiei și totodată referenți științifici și le mulțumesc pentru timpul acordat lucrării, observațiile făcute și pentru că au răspuns solicitării de a face parte din această comisie.

Doresc, de asemenea, să mulțumesc cadrelor didactice din comisia de îndrumare, doamnelor prof.univ.dr.ing. Cornelia PĂCURARIU și prof.univ.dr.ing. Rodica PODE pentru aprecierile, recomandările și observațiile făcute. Mulțumiri deosebite îmi exprim față de doamna conf.univ.dr.ing. Andrea KELLENBERGER care, atât în calitate de membru al sus numitei comisii, dar și specialist în domeniul electrochimiei și colegă, m-a îndrumat cu mult profesionalism în toate etapele parcurse în stagiul doctoral, de la determinările experimentale, prelucrarea și valorificarea rezultatelor obținute, până la redactarea și finalizarea tezei de doctorat.

Totodată, adresez mulțumiri colegilor Narcis DUȚEANU pentru întreaga colaborare, fie că a fost vorba de munca efectivă în laborator, prelucrarea datelor experimentale sau redactarea lor, Delia DUCA pentru susținere și ajutorul acordat la editarea tezei și Anuța SERAC pentru încurajările și sprijinul moral acordat.

Și pentru că spațiul dedicat acestor rânduri este limitat, nu în ultimul rând, doresc să mulțumesc tuturor celor care mi-au fost alături și nu au fost nominalizați anterior, fie că este vorba de membrii familiei, prieteni sau colegi, pentru încrederea, susținerea și ajutorul acordat atât pe plan profesional, cât și moral și afectiv.

Timișoara, noiembrie 2014

Mircea Laurențiu DAN

Dan Mircea Laurențiu

**Comportarea electrochimică a perovskitelor cobaltului cu structură stratificată de tip 112 și 114**

Teze de doctorat ale UPT, Seria 4, Nr. 80, Editura Politehnica, 2014, 213 pagini, 194 figuri, 56 tabele.

ISSN: 1842-8223

ISBN: 978-606-554-883-1

Cuvinte cheie: perovskitii cobaltului, structură stratificată, studii termice, exces de oxigen, voltametrie ciclică, cronoamperometrie, cronopotențiometrie, impedanță electrochimică, mecanisme electrochimice.

Rezumat,

Teza de doctorat conține studiile efectuate pe un număr de 6 perovskiti ai cobaltului cu structura stratificată de tip 112 și 114, referitoare la sinteză și caracterizarea acestora. Compușii studiați au fost:  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  și  $\text{CaBaCo}_2\text{O}_5$  cu structură stratificată de tip 112, respectiv  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ ,  $\text{YBaFe}_2\text{Co}_2\text{O}_{7,5}$ ,  $\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$  și  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  cu structură stratificată de tip 114.

Compușii oxidici ai cobaltului cu structura de perovskit, au fost studiați cu interes în ultimul deceniu datorită proprietăților lor specifice, care le propun ca materiale adecvate pentru reactoare chimice, membrane de separare de oxigen, catalizatori de oxidare, catozi în pile de combustie, senzori de gaz etc. Avantajul de a prezenta pentru aceeași compoziție structuri diferite, ordonate sau dezordonate, le oferă acestor compuși proprietăți fizice și chimice semnificative pe baza cărora pot fi recomandați pentru diferite utilizări.

O ramură distinctă în studiul proprietăților și posibilităților de utilizare a perovskitelor o constituie electrochimia. Pentru perovskitii stratificați ai cobaltului de tip 112 și 114, corelarea proprietăților structurale și morfologice cu proprietățile electrice și electrochimice constituie metoda de studiu utilizată în această teză.

Principalele contribuțiile originale se referă la: studiul comportării electrochimice a unor perovskiti ai cobaltului cu structură stratificată de tip 112 și 114 în medii alcaline și neutre, punându-se în evidență procesele care au loc la interfața electrod/soluție de electrolit; studiul capacității de oxidare a perovskitelor studiați prin metode electrochimice; studii privind reversibilitatea proceselor de oxidare/reducere electrochimică a acestor perovskiti; utilizarea electrolitului neutru în studiile electrochimice ale perovskitelor; determinarea excesului de oxigen introdus în compus prin metode electrochimice; determinarea duratelor de timp necesare oxidării compusului la diferite valori ale excesului de oxigen  $\delta$ ; caracterizarea comportării electrochimice ale perovskitelor în medii apoase prin spectroscopie de impedanță electrochimică; propunerea unor mecanisme de reacție pentru oxidarea și reducerea perovskitelor în mediile electrochimice alcaline și neutre.

## CUPRINS

Introducere.....	1
1. Perovskii cobaltului.....	4
1.1. Perovskii. Generalități. Structură.....	4
1.2. Perovskii ai cobaltului.....	8
1.2.1 Generalități.....	8
1.2.2 Perovskii cobaltului din seria $\text{LnCoO}_3$ .....	9
1.2.3 Perovskii cobaltului din seria $\text{ACoO}_{3-\delta}$ .....	13
1.2.4 Perovskii ai cobaltului cu structură stratificată de tip 112.....	16
1.2.5 Perovskii ai cobaltului cu structură stratificată de tip 114.....	29
1.2.6 Capacitatea neobișnuită de acceptare/cedare a oxigenului a compuşilor $\text{LnBaCo}_4\text{O}_7$ .....	33
1.3. Proprietăți semnificative pentru studiile comportării electrochimice ale cobaltaților.....	38
1.3.1 Conductibilitatea mixtă ionică și electronică a perovskiiților.....	38
1.3.2 Nonstoechiometria oxigenului în cobaltați.....	39
1.3.3 Electrochimia perovskiiților cobaltului.....	40
1.4. Aplicații ale perovskiiților cobaltului.....	47
1.4.1 Membrane.....	47
1.4.2 Senzori.....	49
1.4.3 Pile de combustie.....	50
1.4.4 Materiale utilizate pentru stocarea oxigenului.....	53
1.4.5 Materiale utilizate pentru oxidarea parțială și totală a hidrocarburilor.....	53
2. Metode de preparare și caracterizare a perovskiiților cobaltului.....	55
2.1 Metode de preparare.....	55
2.1.1 Metoda reacției în stare solidă.....	55
2.1.2 Metoda sol-gel.....	56
2.2. Metode de caracterizare a perovskiiților studiați.....	57
2.2.1 Difracția de raze X.....	57
2.2.2 Analiza termică.....	58
2.2.3 Analiza EDAX.....	59
2.2.4 Analiza BET.....	59
2.2.5 Microscopie electronică de scanning.....	60
2.2.6 Metode voltametrice.....	61
2.2.7 Metoda dreptei Tafel.....	62
2.2.8 Metode crono-electrochimice.....	63
2.2.9 Spectroscopie electrochimică de impedanță.....	65
2.2.10 Titrarea iodometrică.....	66
2.3. Celula electrochimică.....	67
2.4. Echipament experimental.....	67
3. Studii pe perovskii ai cobaltului cu structură stratificată de tip 112.....	68
3.1. Studii efectuate pe compusul $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$ .....	68
3.1.1 Generalități.....	68
3.1.2 Prepararea perovskitului $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$ .....	69
3.1.3 Structura $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$ .....	70
3.1.4 Studii termogravimetrice.....	71
3.1.5 Analiza morfologică prin microscopie electronică de scanning.....	73
3.1.6 Analiza BET.....	75

3.1.7 Studii electrochimice.....	76
3.1.7.1 Studii electrochimice în mediu alcalin.....	76
3.1.7.2 Studii electrochimice în mediu neutru.....	86
3.2. Substituția $Y^{3+}$ cu $Ca^{2+}$ cu formarea $CaBaCo_2O_{5\pm\delta}$ .....	93
4. Studii pe perovskiți ai cobaltului cu structură stratificată de tip 114.....	102
4.1. Studii efectuate pe compusul $YBaCo_4O_7$ .....	102
4.1.1 Preparare.....	102
4.1.2 Caracterizare structurală prin difractometrie de raze X.....	103
4.1.3 Analiza BET.....	105
4.1.4 Caracterizare morfologică prin microscopie electronică de scanning.....	105
4.1.5 Studii termogravimetrice.....	107
4.1.6 Studii electrochimice în mediu alcalin.....	109
4.1.7 Studii electrochimice în mediu neutru.....	123
4.1.8 Oxidarea chimică.....	130
4.2. Studii efectuate pe compusul $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ .....	136
4.2.1 Generalități.....	136
4.2.2 Prepararea $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ .....	136
4.2.3 Structura $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ .....	137
4.2.4 Studii termogravimetrice.....	139
4.2.5 Caracterizare morfologică prin microscopie electronică de scanning.....	141
4.2.6 Analiza BET.....	143
4.2.7 Studii electrochimice.....	143
4.2.7.1 Studii electrochimice în mediu alcalin.....	143
4.2.7.2 Studii electrochimice în mediu neutru.....	157
4.3. Studii efectuate pe compusul $YBaCo_2Fe_2O_{7.5}$ .....	165
4.3.1 Generalități.....	165
4.3.2 Studii termogravimetrice.....	167
4.3.3 Caracterizare morfologică prin microscopie electronică de scanning.....	168
4.3.4 Studii electrochimice în mediu alcalin.....	170
4.3.5 Studii electrochimice în mediu neutru.....	179
4.4. Studii efectuate pe compusul $CaBaCo_4O_7$ .....	187
4.4.1 Preparare.....	187
4.4.2 Caracterizarea structurală prin difractometrie de raze X.....	187
4.4.3 Caracterizare morfologică prin microscopie electronică de scanning.....	188
4.4.4 Studii termogravimetrice.....	189
4.4.5 Studii electrochimice în mediu alcalin.....	191
4.4.6 Oxidarea chimică.....	196
5. Concluzii finale.....	199
Bibliografie.....	205

## INTRODUCERE

Dezvoltarea tehnologică în ritm exponențial din ultima parte a secolului al XX-lea suprapusă pe fondul unei tot mai accentuate crize a resurselor naturale existente la nivel mondial, a avut ca rezultat solicitarea de noi materiale cu proprietăți îmbunătățite, cu posibilități de aplicare adaptate cerințelor tehnologice și industriale actuale.

O direcție extrem de importantă în chimia modernă o constituie sinteza unor compuși cu proprietăți și structuri prestabilite, determinând funcționalități utile din punct de vedere tehnologic.

Dintre materialele existente care să ofere o posibilitate continuă de adaptare la noile cerințe ale tehnologiei, au atras atenția oxizii metalelor tranzitionale cu structura de perovskit. Atât datorită numărului vast al acestor materiale, cât și a complexității structurale variate, perovskitiții sunt potriviți și chiar recomandați, pentru domenii de utilizare multiple unde tehnologia de ultimă generație vine în întâmpinarea nevoilor vieții cotidiene.

Utilizarea tot mai intensă a acestor compuși are la bază faptul că, deși structura cristalină originală a perovskitului se caracterizează prin simplitate, această familie de compuși prezintă o varietate enormă de modificări structurale, care au condus la multitudinea de posibilități de utilizare a acestora în diferite ramuri industriale [1].

Dintre proprietățile materialelor cu structura de perovskit putem enumera: supraconductibilitatea la temperatură ridicată, magnetorezistența colosală, conductivitate ionică și chiar conductivitate mixtă ionică – electronică, toate acestea datorându-se în special caracterului semimetalic al acestui tip de oxizi [2-4].

Magnetorezistența unora dintre perovskitiți a permis utilizarea acestora la construcția unor captori magnetici de tip senzori de poziție și potențiometrici fără contact [5]. Fenomenul de magnetorezistență conferă perovskitiților posibilitatea de a forma o nouă generație de captori utilizați în diferite domenii, cum ar fi pentru citirea unui suport magnetic cu mare densitate de stocare sau în sisteme de navigare a vehiculelor [6,7].

Industria IT s-a arătat extrem de interesată de posibilitatea de utilizare a perovskitiților pentru diferite componente cu scopul creșterii performanțelor, a duratei de viață a acestora și scăderea costurilor de producție; putem aminti utilizarea cu succes a acestor oxizi în dispozitivele de citire din tehnologia de stocare a informației concomitent cu creșterea capacității discurilor de la câțiva GB până la 1-2 TB și de asemenea, realizarea memoriilor RAM magnetorezistive cu un consum redus de energie [8].

Proprietățile dielectrice semnificative a unor perovskitiți au recomandat utilizarea acestora ca suport pentru semiconductori, devenind astfel piesa principală în circuitele digitale [9].

Proprietatea de a transporta în același timp, ionii de oxigen și electronii este de mare interes pentru fabricarea catozilor din pilele de combustie de tip SOFC (pile de combustie cu oxid solid) și IT-SOFC (pile de combustie cu combustibil solid operabile la temperaturi intermediare) [10-11] și ca membrane dense permeabile pentru oxigen în procesul de conversie a metanului [12]. Aplicații noi ale acestui tip de compuși constituie construcția senzorilor complecși, a biosenzorilor și cip-urilor bazate pe materiale magnetorezistive cu structura de perovskit [13-14].

## 2 Introducere

---

Potrivit SciTechDaily materialele perovskitice au fost folosite pentru prima dată în 2009 pentru a produce celule fotovoltaice, eficiența lor energetică fiind de 3%. De atunci, oamenii de știință au elaborat noi tehnologii și au descoperit noi materiale perovskitice, obținând randamente de peste 15%, acești compuși fiind la baza dezvoltării de noi tehnologii solare.

Sistemele ceramice compozite care conțin nanoparticule de oxizi metalici cu structura perovskitică încorporate în matrici mezoporoase reprezintă un alt domeniu extrem de atractiv al nanoștiinței și nanotehnicii, încorporarea nanoparticulelor asigurând proprietăți diversificate caracteristice acestor materiale: proprietăți catalitice, optice, magnetice, senzoriale, etc.

Din multitudinea de metale tranziționale a căror oxizi pot avea structura de perovskiti s-a descoperit că proprietățile cele mai interesante, inclusiv din perspectiva aplicațiilor tehnologice, le au perovskiti care conțin mangan, cobalt sau fier.

Compușii oxidici ai cobaltului cu structura de perovskit, denumiți în literatură cobaltați, au fost studiați cu interes în ultimul deceniu datorită proprietăților lor specifice, care le propun ca materiale adecvate pentru reactoare chimice, membrane de separare de oxigen, catalizatori de oxidare, catozi în pile de combustie, senzori de gaz etc. Posibilitatea de a obține structuri stratificate, tot mai complexe și capacitatea acestora de a stoca cantități mari de oxigen fac din aceste materiale obiectul unor noi cercetări. Avantajul de a prezenta pentru aceeași compoziție structuri diferite, ordonate sau dezordonate, le oferă acestor compuși proprietăți fizice și chimice semnificative pe baza cărora pot fi recomandați în diferitele utilizări prezentate mai sus. Magnetorezistența ridicată, conductivitatea electrică mixtă, capacitatea neobișnuită de acceptare-cedare a oxigenului sunt doar câteva din proprietățile semnificative a acestei clase generale și numeroase de perovskiti.

O ramură distinctă în studiul proprietăților și posibilităților de utilizare a perovskitelor o constituie electrochimia. Deși o lungă perioadă de timp cercetările s-au concentrat mai mult pe etapa de obținere și caracterizare structurală a acestor compuși oxidici, apoi pe determinarea și analiza proprietăților fizice (magnetism, superconductivitate, etc.) și pe chimia perovskitelor, electrochimia își are un loc distinct, bine conturat în obținerea și posibilitatea de utilizare a acestui tip de compuși. Electrochimia perovskitelor a avut ca punct de început faptul că un oxid metalic cu structura de perovskit și rețea cristalină cubică a fost primul material care a prezentat valori suficient de mari ale permeabilității electrochimice a oxigenului, astfel încât să poate fi considerat membrană separatoare pentru oxigen [15].

Permeabilitatea electrochimică a oxigenului a fost observată pentru prima dată în anii 1960 în electroliți solizi pe bază de fluorite (zirconia, toria, etc.), dar fenomenul a fost tratat superficial, fiind considerat o consecință a conductibilității electronice a acestor compuși, iar valorile mici obținute au condus la afirmația că utilizarea în acest scop a oxizilor cu structură perovskitică este mai degrabă improbabilă [16-17]. Ulterior, s-a demonstrat, prin studii experimentale repetate, că oxizii micști de tip perovskit ai cobaltului și fierului prezintă permeabilitate față de oxigen mai crescută de circa  $10^5$ - $10^7$  ori față de membranele uzuale pe bază de polimeri, iar gradul de selectivitate a oxigenului de către acești compuși este de 100%, în timp ce a membranelor pe bază de polimeri și/sau zeoliți este de 90-95%. Din aceste considerente, membranele ceramice dense din perovskiti cu o conductivitate mixtă ionică și electronică sunt de mare interes pentru separarea oxigenului cu puritate ridicată.



Un alt domeniu de aplicare a membranelor pe bază de oxizi ai metalelor cu structură perovskitică este oxidarea parțială a hidrocarburilor ușoare.

După demonstrarea permeabilității și selectivității față de oxigen, studiile electrochimice au evoluat concomitent cu complexitatea compușilor cu structură de perovskit nou sintetizați în laboratoare pentru fabricarea de membrane, cât mai complexe, care să îndeplinească toate criteriile pentru utilizarea lor în reactoare electrochimice [17]. Principalul dezavantaj al acestor membrane este legat de instabilitatea mecanică cauzată de ciclurile termice repetate din reactoarele electrochimice. Complexitatea structurală a perovskitelor sintetizați în ultimul deceniu a reușit să rezolve și aceste probleme.

Datorită diversității structurale a cobaltaților (structuri perovskitice simple sau structuri stratificate), a stabilității chimice ridicate, a compoziției lor chimice variate care permite doparea cu alte metale pentru a le îmbunătăți proprietățile, aceștia sunt utilizați pe scară largă pentru prepararea componentelor pilelor de combustie de tip SOFC și IT-SOFC [18]. Conductivitatea electrică ridicată și activitatea catalitică în procesul de disociere a oxigenului recomandă perovskitelor stratificați ai cobaltului pentru a fi utilizați ca și catodi în pilele de combustie. Posibilitatea de utilizare a cobaltaților stratificați de tipul 112 și 114 ca materiale catodice în pilele de combustie a fost testată recent iar primele rezultate publicate recomandă continuarea cercetărilor în acest domeniu.

Studiile efectuate pe  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  și  $\text{LnBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  unde ( $\text{Ln} = \text{La}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Gd}$  și  $\text{Y}$ ) au scos în evidență că prin descreșterea dimensiunilor cationului  $\text{Ln}^{3+}$  scade coeficientul de dilatare termică și conductivitatea electrică a acestora, dar scad proporțional și costurile de fabricație a catodilor, datorită prețului ytriului mult mai mic decât al lantanidelor. De asemenea, posibilitatea de dopare a acestor perovskiti stratificați cu ioni de metale alcalino-pământoase oferă noi avantaje în utilizarea lor ca materiale catodice și deschide noi direcții de cercetare [19-22].

Această teză își propune studiul comportării electrochimice a unor perovskiti ai cobaltului cu structura stratificată de tip 112 și 114 în medii alcaline și neutre, punându-se în evidență atât procesele care au loc la interfața electrod/soluție de electrolit, cât și capacitatea de oxidare a cobaltaților respectivi și capacitatea de stocare a oxigenului în structura acestora.

## Capitolul 1. PEROVSKIȚII COBALTULUI

### 1.1. Perovskiți. Generalități. Structură.

Perovskiții formează una din principalele familii de oxizi cristalini. Numele lor provine de la mineralul  $\text{CaTiO}_3$  (oxid de calciu și titan) (figura 1.1) care prezintă o structură cristalină omoloagă. Denumirea de *perovskit* a fost dată după numele faimosului mineralog rus, contele Lev Aleksevici von Perovski.



Fig.1.1. Perovskit - mineralul  $\text{CaTiO}_3$  (oxid de calciu și titan).

Prima descriere a mineralului este făcută în anul 1839 de mineralogul german Gustav Rose (1798–1873). El descoperă mineralul într-o geodă a unui eșantion, care provenea din Ahmatovsk, o localitate lângă Zlatoust (Ural) din Rusia, îi descrie aspectul, îi determină duritatea, densitatea și compoziția chimică [23-25].

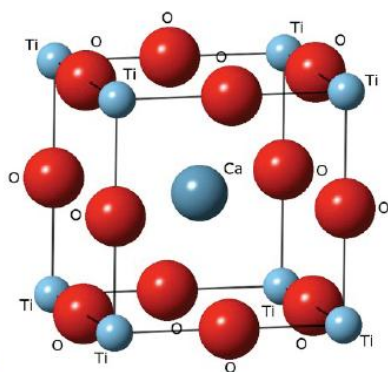


Fig.1.2. Celula unitate cubică a perovskitului  $\text{CaTiO}_3$ .

Tabelul 1.1. Pozițiile atomice în perovskiții cu structură cubică.

Site	Location	Co-ordinates
<b>A</b> (Ca) Cation	(2a)	(0,0,0)
<b>B</b> (Ti) Cation	(2a)	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$
<b>O</b> Anion	(6b)	$(\frac{1}{2}, \frac{1}{2}, 0)$ $(\frac{1}{2}, 0, \frac{1}{2})$ $(0, \frac{1}{2}, \frac{1}{2})$

Perovskiții simplii au formula generală  $ABO_3$ , unde A reprezintă un cation cu volum mare, din clasa metalelor alcaline, alcalino-pământoase sau chiar lantanide, iar B, un cation mic, care poate fi cationul unui metal tranzițional. Ionii de oxigen formează o structură ionică compactă.

În celula cubică ideală a unui astfel de compus, atomii de tip A(Ti) se situează la colțurile cubului în pozițiile (0, 0, 0), atomii de tip B(Ca) în centrul cubului în pozițiile (1/2, 1/2, 1/2) iar atomii de oxigen se află în centrul fețelor cubului în pozițiile (1/2, 1/2, 0) (Figura 1.2). Parametrul celulei este  $a_p = 3,9 \text{ \AA}$ , perovskitul aparținând grupului spațial  $Pm3m$  [24].

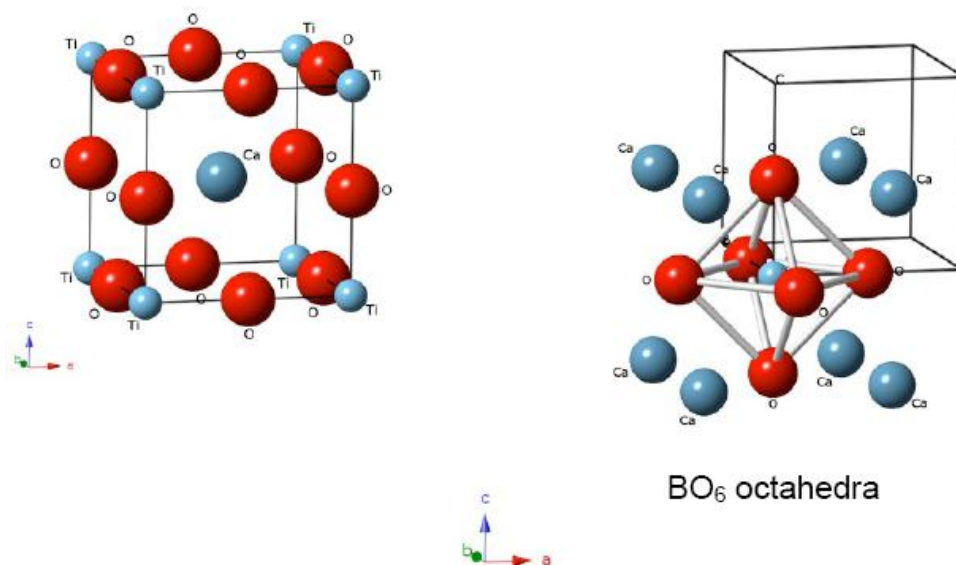


Fig.1.3. Reprezentări spațiale ale unității cristaline elementare a perovskitului  $ABO_3$ .

Stabilitatea compușilor de tip perovskit cu formula generală  $ABO_3$  variază cu structura lor, astfel că unii din ei pot avea o structură perovskitică distorsionată, datorată variației de compoziție sau a dimensiunii relative a atomilor A și B. De obicei, cationii A, alcalino-pământoși, sunt situați în colțurile cubului (număr de coordinație 12), cationii metalelor tranziționale de tip B în centru (coordinare octaedrică), iar anionii de oxigen în centrul fiecărei fețe (Figura 1.3).

Utilizarea tehnicilor moderne de analiză: difracția de raze X și tehnica împrăstierii de neutroni, au făcut posibile studii detaliate asupra structurii, compoziției și purității perovskitilor. O analiză geometrică exactă a structurii celulei cristaline perovskitice ne ajută să precizem dacă este o structură ideală sau distorsionată. Deși inițial s-a raportat faptul că, în general, perovskiții prezintă o structură cubică sau pseudo-cubică, pe măsură ce studiile au continuat, numărul de simetrii propuse a crescut. Îmbunătățirea tehnicilor experimentale a condus la o determinare mai precisă a structurii cristaline a acestei clase de compuși, structuri exacte care au fost folosite ulterior ca bază pentru modelări. Multe dintre materialele de tip perovskit prezintă structura distorsionată ortorombică cu simetrie  $Pnma$  la temperatura ambiantă, fiind posibilă chiar și o distorsiune și mai pronunțată de tip romboedral cu un grup de simetrie spațială  $R3c$ , structuri reprezentate schematic în figura 1.4 [26,27].

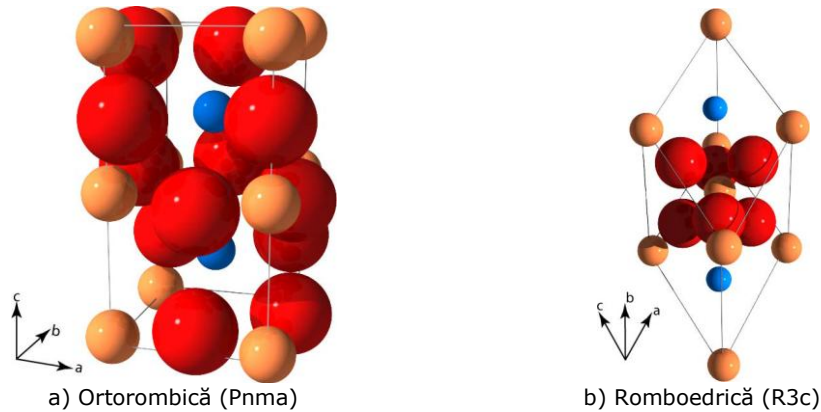


Fig. 1.4. Reprezentări schematice ale unității cristaline a  $ABO_3$  cu structuri distorsionate (sfere albastre-cationul A, sfere galbene-canionii B și sfere roșii-ionii de oxigen) [28].

Dacă considerăm o celulă perovkitică ideală, putem stabili o relație (1.1) între suma razelor ionilor implicați în celulă:

$$r_A + r_O = \sqrt{2} (r_B + r_O) \quad (1.1)$$

în care:  $r_A$  - raza cationului A,  $r_B$  - raza cationului B și  $r_O$  - raza anionului (în general raza oxigenului).

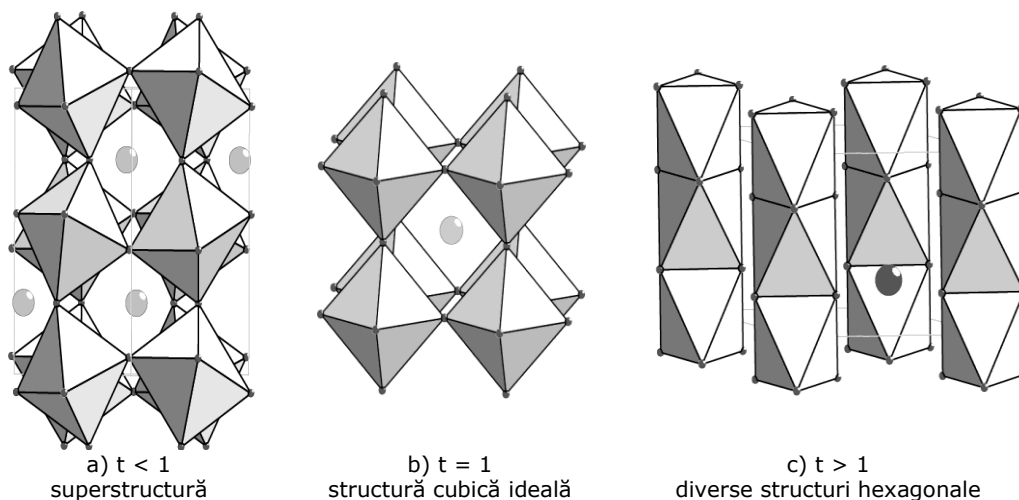
Pentru a putea evalua gradul de distorsiune al unei structuri perovkitice Goldschmidt [29] introduce factorul de toleranță  $t$  descris de relația 1.2:

$$t = r_A + r_O / \sqrt{2} (r_B + r_O) \quad (1.2)$$

Pentru o valoare unitară a factorului de toleranță ( $t = 1$ ) avem o combinație perfectă între dimensiunile ionilor participanți, care conduce la o structură cubică ideală. Dacă  $t$  are o valoare diferită de 1, atunci se observă structuri de tip ilmenit ( $t < 1$ ) sau calcit și aragonit ( $t > 1$ ).

Distorsiunile care apar în aceste situații ( $t \neq 1$ ) se datorează faptului că dimensiunea cationului A este prea mică (octaedrele se înclină pentru optimizarea poziției cationului A în spațiul dintre octaedre) reducând astfel simetria cristalină și modificând proprietățile fizice ale perovskitelor (figura 1.5). Astfel că, față de perovskiții cu structură ideală care sunt izolatori electrici (toate locurile din nodurile cristaline sunt ocupate și puternice forțe de legătură imobilizează atomii și electronii), compușii distorsionați au proprietăți electrice și magnetice dificil de prevăzut teoretic. Dintre perovskiții simpli, cu proprietăți care au atras atenția specialiștilor, amintim:  $BaTiO_3$  feroelectric,  $PbZrO_3$  și  $NaNbO_3$  antiferoelectrici.

De asemenea, oricare dintre cationii trivalenți de tip 3d pot realiza o substituție, având ca efect principal modificarea numărului de electroni de pe orbitalul 3d și alterarea distanțelor interatomice și a unghiurilor de legătură.

Fig.1.5. Structuri perovskitice în funcție de factorul de toleranță  $t$ .

Din punct de vedere chimic, sistemul este caracterizat de o largă varietate de cationi, care vor ocupa poziția din centrul celei cristaline elementare cubice. Structura ideală cubică va fi distorsionată datorită diferențelor dintre dimensiunile cationilor, motiv pentru care va apărea efectul Jahn-Teller [30]. Structurile distorsionate sunt în general de tip ortorombic (figura 1.6) [31,32].

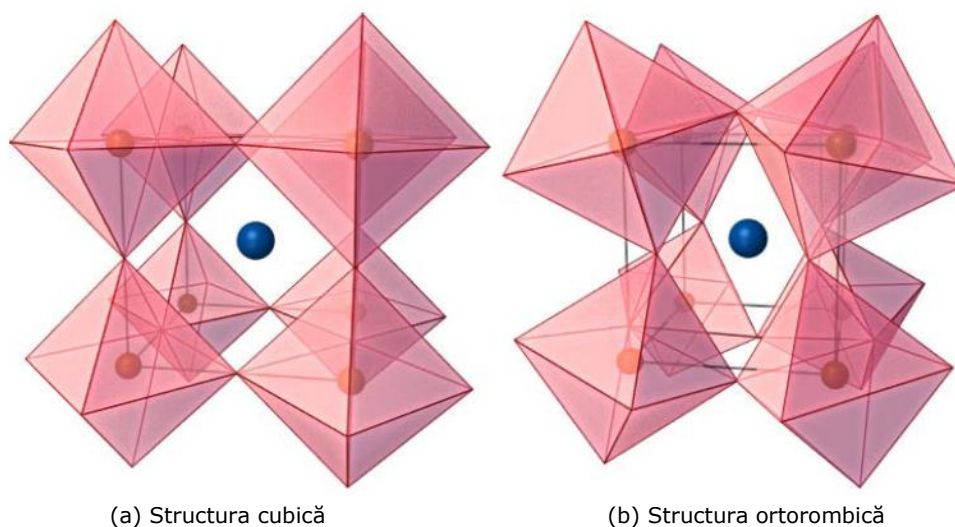


Fig.1.6. Distorsionarea structurii de la cubică ideală (a) la ortorombică (b).

O concluzie a celor descrise mai sus este faptul că în structura de tip perovskit distorsiunile au loc ca urmare a substituției cationilor, aceasta putând fi folosită pentru obținerea și controlul proprietăților fizice și chimice dorite, diferitele structuri obținute fiind funcție de factorul de toleranță și grupul spațial.

## 1.2. Perovskiți ai cobaltului

### 1.2.1 Generalități

Oxizii cobaltului precum și minereurile care conțin cobalt au fost folosite la prepararea bijuteriilor și la decorarea diferitelor obiecte ceramice și de sticlă cu mult timp înainte ca metalul pur – cobalt să fie descoperit. În secolul al IX-lea în China se utiliza pe scară largă, pentru prelucrarea și finisarea obiectelor din porțelan, un pigment denumit „cobalt blue”. De asemenea, pigmenți care conțin oxizi ai cobaltului au fost descoperiți pe obiecte din ceramică egipteană și pe mărgelile de sticlă din Iran datând din anii 2500 î.Hr [33].

După descoperirea cobaltului metallic, acesta a fost folosit cu rol de catalizator în producția petrolului și în diferite sinteze chimice. Izotopul cobaltului Co-60 este utilizat frecvent în medicină, în radioterapie ca sursă de radiații [33].

După descoperirea perovskiților și utilizarea acestora pe scară largă în diferite domenii ale industriei IT, compusul  $\text{Li}_x\text{CoO}_2$  este materialul cel mai frecvent folosit pentru fabricarea electrozilor din bateriile Li-ion utilizate pe scară largă pentru alimentarea dispozitivelor electronice portabile cum ar fi telefoanele mobile, tabletele și laptopurile [34].

Posibilitatea de utilizare a cobaltului și oxizilor acestuia în multe ramuri tehnologice de vârf a făcut ca cercetarea științifică a cobaltaților să ia amploare mai ales în ultimii ani. Activitatea catalitică pronunțată a cobaltaților a recomandat acești compuși pentru utilizarea cu succes ca și catalizatori în pilele de combustie SOFC. Studiile actuale asupra acestor compuși se referă în special la probleme legate de stabilitatea termică a acestora, de degradarea materialului și cele referitoare la extinderea termică ridicată [35]. Tot datorită activității catalitice ridicate cobaltații au fost folosiți ca senzori de gaze, un exemplu fiind perovskitul  $\text{LaCoO}_3$  utilizat pentru a măsura concentrația de amoniac în procesul de oxidare a  $\text{NH}_3$  la  $\text{NO}_x$  [36]. Structura cristalină a multor cobaltați le conferă o posibilitate crescută de difuzie a oxigenului în interiorul acestora, din această cauză aceștia putând fi utilizați în calitate de membrane pentru separarea gazelor. Rolul principal în difuzia oxigenului în materialele cu structură perovskitică este atribuit suprafeței de separare a granulelor, din acest motiv dimensiunea granulelor devine un parametru foarte important în fabricarea acestor materiale [35].

Una dintre proprietățile cele mai spectaculoase ale cobaltaților o reprezintă puterea (capacitatea) termică deosebit de mare a acestor compuși. Această proprietate a fost demonstrată practic prin fabricarea primului termocuplu pe bază de cobaltat cu formula  $\text{La}_x\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  [37], cercetările continuând pentru noi aplicații practice ale acestei proprietăți.

Cobaltații cu structură perovskitică au tendința de a prezenta un deficit de oxigen cu consecință directă în distorsionarea octaedrelor  $\text{CoO}_6$  din structura cristalină ideală perovskitică, cu formare de structuri cu simetrie cristalină mai mică [35]. Datorită deficitului de oxigen din compoziția cobaltaților, structura cristalină a acestora suferă modificări; unele dintre poliedre pot forma complexe piramidale care, de altfel, sunt tipice pentru structura cobaltaților stratificați.

Probleme inerente referitoare la stabilitatea și durabilitatea acestor materiale noi reprezintă o continuare provocare științifică cu scopul de a descoperi în alte materiale care să rezolve aceste probleme și să prezinte proprietăți fizice și electronice, care să le depășească pe cele utilizate în prezent.

### 1.2.2. Perovskiti ai cobaltului din seria $\text{LnCoO}_3$

Cobaltul ( $Z=27$ ) are configurația electronică  $[\text{Ar}]4s^23d^7$ . Orbitalii d din structura unui element 3d prezintă o dependență spațială unghiulară puternică, datorită orientării orbitalilor, reprezentată în figura 1.7. [38].

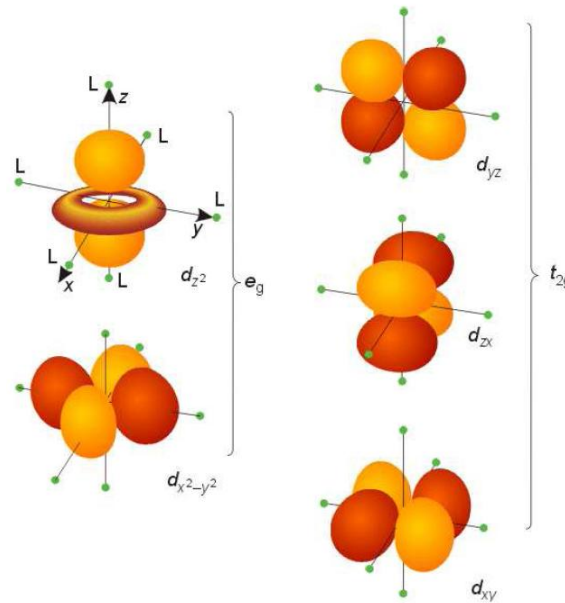


Fig. 1.7. Reprezentarea spațială a orbitalilor d. Orbitalii  $e_g$  ( $d_{z^2}$ ,  $d_{x^2-y^2}$ ) prezintă nivele energetice care se află de-a lungul axelor cristalografice, iar orbitalii  $t_{2g}$  ( $d_{xy}$ ,  $d_{xz}$  și  $d_{yz}$ ) prezintă nivele energetice care se află între axele cristalografice [38].

Cei cinci orbitali d sunt grupați astfel: doi orbitali  $e_g$  cu linia de simetrie de-a lungul axelor cristalografice și trei orbitali de tip  $t_{2g}$  cu linia de simetrie situată între axele cristalografice. Astfel putem împărți cei cinci orbitali 3d în două nivele energetice. Dacă structura este de tip octaedru, tipică pentru un perovskit al unui metal tranzițional (Co), ionul de cobalt va fi coordonat de către 6 ioni de  $\text{O}^{2-}$  pe centrul fiecărei fețe a cubului, dar din punct de vedere energetic orbitalii de tip  $e_g$  vor fi la un nivel inferior celor de tip  $t_{2g}$ . Acest lucru este invers doar într-o structură tetraedrică [39]. Creșterea sau scăderea nivelelor energetice este cunoscută sub numele de divizarea (separarea) câmpului cristalin.

Cobaltul în structura perovskitelor săi poate exista în mai multe stări de oxidare cele mai frecvente fiind:  $\text{Co}^{2+}$  și  $\text{Co}^{3+}$ , uneori putând fi posibilă și apariția  $\text{Co}^{4+}$ , configurațiile electronice ale ultimului strat fiind  $3d^7$ ,  $3d^6$  și  $3d^5$ . Prin maximizarea valorii sumei numerelor cuantice de spin, conform regulii lui Hund și luând în calcul energia necesară obținerii perechilor de electroni, este posibilă obținerea altor configurații electronice stabile pentru metalele tranziționale 3d. Cazul prezis pe baza regulilor lui Hund este cunoscut ca spin înalt (high spin - HS) deoarece numărul cuantic de spin  $S$  este maximizat și în același timp energia câmpului cristalin este mai mică decât energia de împerechere a electronilor. În cazul în care energia câmpului cristalin este cu mult mai mare comparativ cu cea necesară împerecherii electronilor, atunci perechea de electroni (de spin opus)

ocupă o stare energetică scăzută ( $t_{2g}$  – în structura octaedrică) înainte ca aceștia să înceapă ocuparea stărilor energetice înalte. Acest fapt conduce la o valoare scăzută a lui  $S$ , ceea ce este cunoscut ca spin scăzut (low spin – LS). O stare intermediară de spin (IS) este de asemenea posibilă pentru  $\text{Co}^{3+}$  și  $\text{Co}^{4+}$  (figura 1.8) [40].

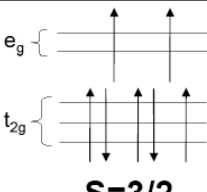
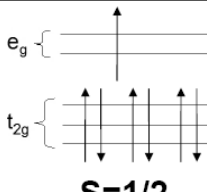
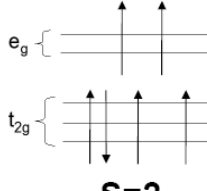
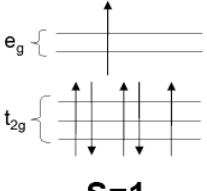
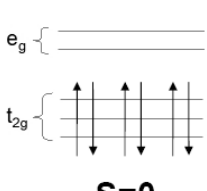
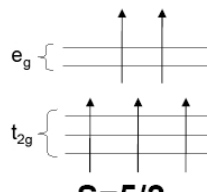
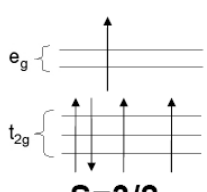
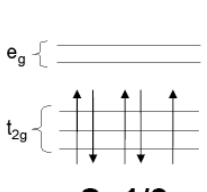
	High Spin (HS)	Intermediate Spin (IS)	Low Spin (LS)
<b><math>\text{Co}^{2+}</math></b> ( $3d^7$ )	 <p><b><math>S=3/2</math></b></p>		 <p><b><math>S=1/2</math></b></p>
<b><math>\text{Co}^{3+}</math></b> ( $3d^6$ )	 <p><b><math>S=2</math></b></p>	 <p><b><math>S=1</math></b></p>	 <p><b><math>S=0</math></b></p>
<b><math>\text{Co}^{4+}</math></b> ( $3d^5$ )	 <p><b><math>S=5/2</math></b></p>	 <p><b><math>S=3/2</math></b></p>	 <p><b><math>S=1/2</math></b></p>

Fig. 1.8. Configurația electronică pentru ionii  $\text{Co}^{2+}$ ,  $\text{Co}^{3+}$  și  $\text{Co}^{4+}$  în structura octaedrică cazurile de spin înalt (HS), spin intermediar (IS) și spin scăzut (LS) [40].

În structura unui perovskit al cobaltului ar fi de așteptat să găsim numai ioni de  $\text{Co}^{3+}$ , astfel încât în rețeaua cristalină cubică ideală acesta să fie înconjurat de 6 ioni de oxigen ( $\text{O}^{2-}$ ), situați în centrul fiecărei fețe a cubului, ca în figura 1.9.

Atomii cobaltului prezintă valori diferite pentru razele ionice funcție de stările energetice de spin din configurația electronică. Pentru  $\text{Co}^{3+}$  razele ionice au valorile: 0,545 Å, 0,560 Å și 0,610 Å, corezpunzătoare stărilor de spin LS, IS respectiv HS [35]. Consecința acestei dependențe între raza ionilor cobaltului și stările energetice de spin este schimbarea parametrilor rețelei cristaline în care se găsește inserat acest ion, ceea ce conduce la modificarea globală a rețelei cristaline a perovskitului.

Determinările experimentale pe baza considerentelor energetice referitoare la structura electronică a ionilor de cobalt descrise mai sus au demonstrat că în realitate cobaltitul  $\text{LaCoO}_3$  este un perovskit cu structura roboedrică ușor distorsionată, menționată adesea în literatură ca fiind pseudo-cubică [41-43]. Același tip de structură este întâlnit în cazul mai multor perovskiti ai cobaltului cu formula generală  $\text{RCoO}_3$ , unde  $R = \text{La}, \text{Pr}, \text{Nd}$  și  $\text{Eu}$ . În cazul în care  $R$  este un ion al



unui metal din seria pământurilor rare cu o rază ionică mai mică decât a celor enumerate mai sus, tipul de distorsiune la care este supusă rețeaua cristalină a perovskitului se schimbă, realizându-se o structură ortorombică [44-47].

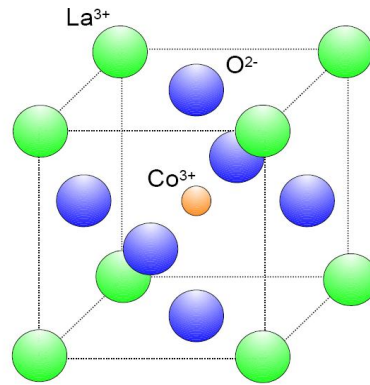


Fig. 1.9. Structura cristalină ideală ABO<sub>3</sub> reprezentată pentru cobaltitul LaCoO<sub>3</sub>.

O influență semnificativă asupra rețelei cristaline a perovskiților o are efectul Jahn-Teller [48-52]. Nivelul  $e_g$  este despicat dacă simetria locală este mai joasă decât octaedrică, producând o scădere a energiei stării ocupate, dar crescând energia rețelei. Efectul Jahn - Teller se traduce printr-o abatere de la simetria ideală, care determină scindarea dubletului  $e_g$  în două nivele de energie distincte (figura 1.10.) [48].

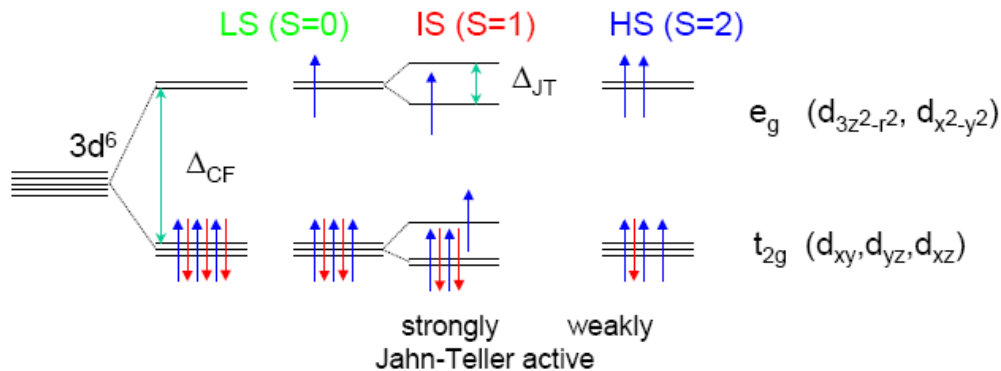


Fig. 1.10. Divizarea orbitalilor 3d în structura electronică a Co<sup>3+</sup> din rețeaua cristalină cubică și posibilele configurații electronice noi apărute.

Influența efectului Jahn-Teller asupra orbitalilor  $e_g$  și  $t_{2g}$ .

Aceasta duce la scăderea simetriei, concomitent cu scăderea energiei libere a rețelei. Deci, funcție de direcția distorsiunii, se obține stabilizarea orbitalilor  $d_{x^2-y^2}$  sau  $d_z^2$ . Cum doar nivelul inferior este ocupat, rezultă un surplus de energie electronică compensat prin consumul de energie elastică a distorsiunii cristaline responsabile de abaterea de la simetrie. Trebuie notat că dintre ionii cobaltului, doar ionul Co<sup>3+</sup> prezintă un efect Jahn - Teller [49-52]. Este cunoscut faptul că deformările cooperatve Jahn-Teller cu o concentrație suficient de mare pentru a

## 12 Perovskiții cobaltului - 1

realiza un cuplaj elastic pot duce la creșterea unei degenerări duble orbitale sau la înghețarea momentului orbital, precum și la modificarea simetriei locale.

Explicațiile teoretice prezentate mai sus, împreună cu tehnicile și software-urile moderne de analiză, au contribuit la determinarea exactă a structurii perovskiților.

Toți cobaltații cu formula generală  $\text{LnCoO}_3$  (unde Ln reprezintă metalele din seria lantanidelor de la Pr la Lu, la care se adaugă și yttriumul) prezintă o distorsiune ortorombică a celulei cristaline a perovskitului caracterizată prin grupul spațial  $Pbmn$  sau grupului spațial echivalent  $Pmna$ , obținut prin schimbul axelor cristalografice. În toți cobaltații amintiți mai sus ionul de cobalt este înconjurat de octaedri ușor distorsionați de  $\text{CoO}_6$ , iar ionii Ln sunt înconjurați de cubo-octaedre distorsionate ceva mai pronunțat, formate din 12 ioni de oxigen (figura 1.11) [53-58].

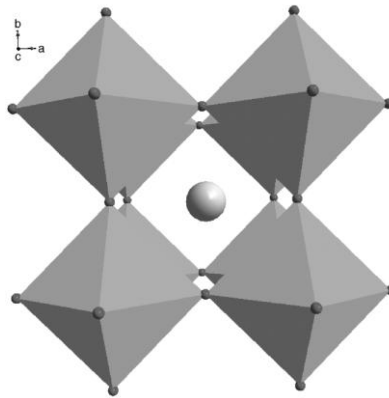


Fig. 1.11. Structura cubică ideală a cobaltaților din seria  $\text{LnCoO}_3$  [53].

Dintre cele 12 legături Ln-O, trei legături sunt lungi, șase sunt de mărime medie, iar trei legături sunt scurte. Variația volumelor celulelor cristaline în seria cobaltaților  $\text{LnCoO}_3$  este datorată variației razei ionice a Ln. S-a demonstrat practic că scăderea razei ionice a cationului  $\text{Ln}^{3+}$  conduce la o scădere a simetriei structurale a cobaltaților, de la cubic la ortorombic. Structura acestor compuși este foarte sensibilă la variația temperaturii, având ca efect principal creșterea semnificativă a distorsionării rețelei cristaline a cobaltaților  $\text{LnCoO}_3$ . Modificările structurale ale structurii cobaltaților datorate temperaturii sunt extrem de importante deoarece au o influență semnificativă asupra proprietăților fizice ale acestor compuși, în special asupra magnetismului și a proprietăților de transport, din acest motiv au fost efectuate numeroase studii în acest domeniu [53].

Structura perovskiților cu formula generală  $\text{ABO}_3$  prezintă un grad foarte ridicat de flexibilitate a compoziției, care permite adaptarea la o mare varietate de cationi A și B (figura 1.12), fiind în același timp tolerantă pentru un număr ridicat de goluri în rețeaua cristalină, datorate oxigenului sau unuia dintre cationi. În compoziția unora dintre perovskiți, cationii A și B pot fi substituiți de mai mult de câte un cation fiecare, ajungând chiar la formule complexe de forma  $\text{A}_{1-x}\text{A}'_x\text{B}_{1-y}\text{B}'_y\text{O}_3$ . În cazul scindării cationilor B, aceasta poate implica doi cationi diferiți B, respectiv B', sau două numere de oxidare diferite ale aceluiași cation, cum este cazul ionilor de cobalt ( $\text{Co}^{2+}$  și  $\text{Co}^{3+}$ ).

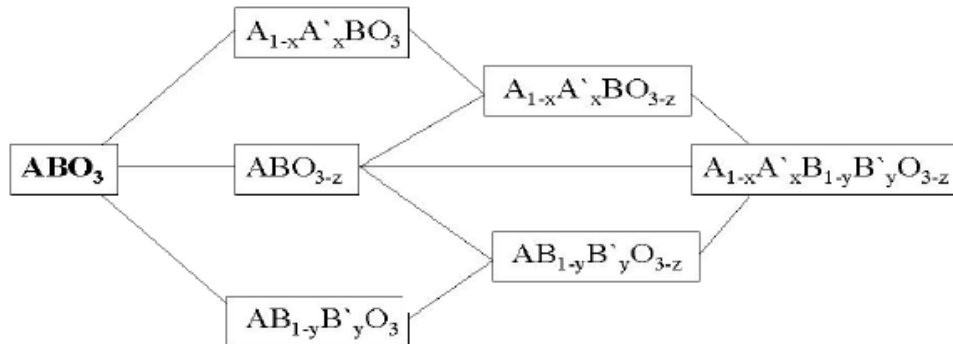


Fig. 1.12. Stoechiometrii posibile ale oxizilor cu structura perovskitică provenind de la  $ABO_3$ .

Proprietățile fizice ale materialelor de tip perovskit, cum ar fi feroelectricitatea, piroelectricitatea și comportamentul piezoelectric, vor depinde de numărul de oxidare al cationilor, de locurile vacante din rețeaua cristalină datorate anionilor, precum și de schimbările parametrilor celulei elementare.

### 1.2.3. Perovskiti cobaltului din seria $ACoO_{3-\delta}$

Acest tip de oxizi micști fac parte din clasa perovskitelor cu deficit de oxigen. Cationul A prezintă în structura cristalină a acestor compuși număr de oxidare +2, cei mai utilizați cationi în sinteze fiind  $Ca^{2+}$ ,  $Ba^{2+}$  și  $Sr^{2+}$ . Pornind de la rețeaua octaedrică a perovskitelor  $LnCoO_3$  descriși anteriori, denumiți în literatura de specialitate și "perovskiti stoechiometrici" [59,60], s-a observat că ionii de cobalt prezintă abilitatea crescută de a adopta și numere de coordinare mai mici, formând rețele cristaline piramidale și tetraedrice, explicând astfel faptul că prezența golurilor din rețeaua perovskitelor datorate oxigenului vor juca un rol major în comportarea chimică, electrochimică și fizică a cobaltaților cu formula generală  $ACoO_{3-\delta}$ . Cifrele de coordinare multiple ale cobaltului, precum și stabilitatea ridicată a ionilor  $Co^{3+}$  comparativ cu ionii  $Co^{4+}$  constituie principalele argumente pentru care perovskiti stoechiometrici cu formula  $ACoO_3$  ( $A=Ca, Ba, Sr$ ) sunt întâlniți destul de rar și sunt obținuți în condiții speciale (de exemplu  $SrCoO_3$  se poate obține doar în condiții de presiune ridicată și/sau prin reacții electrochimice). Comparativ cu aceștia, perovskiti cu deficit de oxigen cu formula  $ACoO_{3-\delta}$  sunt stabili, ușor de preparat structura lor cristalină prezentând un număr de goluri datorate oxigenului funcție de valoarea lui  $\delta$ .

Dintre cei trei cobaltați amintiți mai sus, studiile experimentale s-au focalizat în special pe  $SrCoO_{3-\delta}$ , concluziile desprinse în urma determinărilor experimentale putând fi generalizate și pentru ceilalți doi compuși. S-a demonstrat experimental că în cazul compușilor  $SrCoO_{3-\delta}$  există o dependență puternică între modalitatea de sinteză și conținutul de oxigen existent în compus ( $\delta$ ) [61]. Dacă sinteza se desfășoară în condiții de presiune ridicată - 6 GPa, stoechiometria oxigenului în  $SrCoO_{3-\delta}$  poate atinge valoarea 3.0 ( $\delta=0$ ), perovskitul având o structură cristalină cubică (figura 1.13) [62, 63].

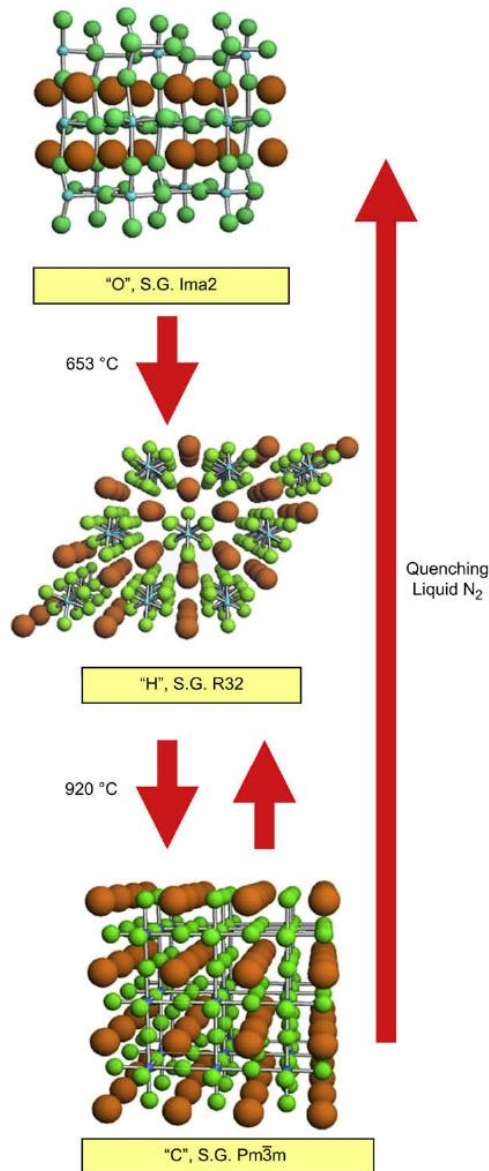


Fig. 1.13. Prezentare schematică a transformărilor în funcție de temperatură a rețelei cristaline a perovskitului  $\text{SrCoO}_{2.5}$  [61].

Grenier [64] și Takeda [65] au demonstrat că, în cazul preparării cobaltatului  $\text{SrCoO}_{3-\delta}$  în condiții de presiune ambientală și în atmosfera de aer, acesta va prezenta o stoechiometrie apropiată de  $\text{Sr}_2\text{Co}_2\text{O}_5$  ( $\text{SrCoO}_{2.5}$ ) adoptând două tipuri de structură cristalină foarte diferite, cu simetrie ortorombică (denumită și faza temperaturii ridicate) și cu simetrie hexagonală (faza temperaturii scăzute).

Perovskitul  $\text{SrCoO}_{2.5}$  se prepară prin metoda sintezei în stare solidă la temperaturi de aproximativ  $1000^\circ\text{C}$ . Tipul rețelei cristaline a acestui compus variază

cu temperatura, în intervalul cuprins între  $100^\circ$  și  $200^\circ\text{C}$  aceasta este de tip ortorombic ("O") aparținând grupului spațial  $Ima2$ , între  $650^\circ$  și  $850^\circ\text{C}$  rețeaua cristalină este hexagonală ("H") aparținând grupului spațial  $R32$ , iar la temperaturi de peste  $920^\circ\text{C}$  aceasta este cubică ("C"), aparținând grupului spațial  $Pm3m$ , structuri prezentate în figura 1.13 [61].

În această clasă de compuși o particularitate interesantă o prezintă structura de tip brownmillerite a cobaltatului  $\text{SrCoO}_{2.5}$  (figura 1.14).

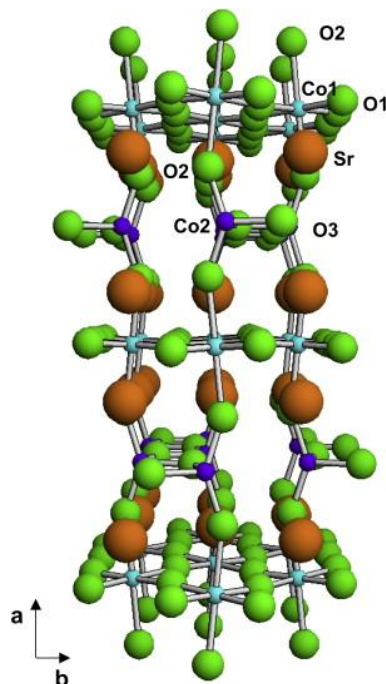


Fig. 1.14. Structura cristalină de tip brownmillerite a compusului  $\text{SrCoO}_{2.5}$  constând în alternanța de-a lungul axei de simetrie  $[100]$  a straturilor octaedrice  $\text{Co}_2\text{O}_6$  cu straturi tetraedrice  $\text{Co}_2\text{O}_4$  [61].

Denumirea acestui tip de structură provine de la mineralele brownmillerite cu formula  $\text{Ca}(\text{Fe,Al})\text{O}_{2.5}$  și face parte din grupul spațial ortorombic  $Pnma$  [66]. Acest tip de structură este metastabilă și poate fi obținută numai prin prepararea cobaltatului  $\text{SrCoO}_{2.5}$  prin metoda sintezei în stare solidă cu răcire bruscă la temperatura camerei sau răcire în azot lichid. Structura reprezentată în figura 1.14 prezintă canale în planul tetraedrelor, de-a lungul axei de simetrie  $c$ , datorită cărora coeficientul de difuzie chimică a oxigenului în compus este mare [67], oferindu-i acestuia o permeabilitate ridicată pentru oxigen [68].

Interesant de menționat este faptul că Bezdicka et al. [69], Nemudry et al. [70] și Le Tocquin et al. [71] au obținut peroskitul cu stoechiometrie completă prin oxidarea compusului de tip brownmillerite  $\text{SrCoO}_{2.5}$ .

Compușii cu structură de tip perovskit prezintă conductivitate electrică mixtă: electronică și ionică, iar prezența deficitului de oxigen în structura cristalină conduce la creșterea conductivității electrice globale a acestora [61].

### 1.2.4. Perovskitii cobaltului cu structura stratificată de tip 112

Descoperirea noii serii de perovskiti stratificați ai cobaltului, denumiți „perovskiti 112” sau „perovskiti de tip 112 cu structură ordonată deficitară în oxigen”, a avut la bază studiile efectuate pe perovskitii cu formula generală  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ . Astfel, atunci când diferența dimensiunilor cationilor Ln și A crește semnificativ în perovskitul  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  se observă tendința celor doi cationi de a se ordona în straturi alternative, în același timp având loc ordonarea locurilor vacante ale oxigenului din structura perovskitică. Acest fenomen se întâlnește pentru o serie de cobaltați cu structura generală  $\text{Ln}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  unde  $\text{A}=\text{Ba}$  și  $\text{Ln} = \text{Ho}, \text{Dy}, \text{Tb}, \text{Gd}, \text{Nd}, \text{Pr}, \text{La}$ , și  $\text{Y}$  pentru  $x = 0,50$  [58].

Prima serie de cobaltați de tip 112 corespunde formulei generale  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_5$  și a necesitat condiții speciale de sinteză din cauza numărului mare de locuri vacante anionice din structura cristalină a acestui compus în raport cu structura stoichiometrică a perovskitului. În realitate acest tip de compuși 112 cu 5 atomi de oxigen în structură au fost stabiliți prin introducerea unei mici cantități de cupru formula finală a perovskitului obținut fiind  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Cu}_x\text{O}_5$  [72]. Ulterior cobaltații  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_5$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}, \text{Tb}, \text{Dy}$ , și  $\text{Ho}$ ) au fost sintetizați în atmosferă bogată în oxigen (utilizând diferite presiuni ale oxigenului) sau prin aplicarea unui tratament termic în flux de amestec gazos argon/hidrogen (5% hidrogen) ca ultimă fază a procesului de sinteză [73-77].

Compușii din seria 112 prezintă fie o structură tetragonală (cu simetrie de tip  $P4/mmm$ ) fie o structură ortorombică (pseudotetragonală) cu simetrie de tip  $Pmmm$  sau  $Pmma$ , parametrii celulei cristaline fiind  $a_p \times a_p \times 2a_p$  (unde  $a_p$  este definit ca fiind parametrul rețelei cristaline pseudo-cubice) [53]. Aceasta corespunde unei dublări a celulei elementare perovskitice originale de-a lungul axei  $c$  datorită alternării straturilor  $\text{BaO}$  cu  $\text{LnO}_\delta$  (Figura 1.15).

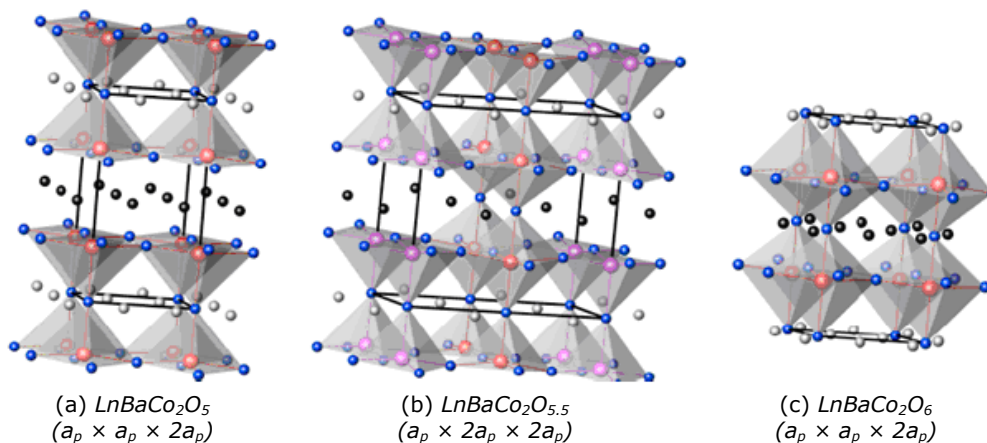


Fig.1.15. Reprezentarea grafică a structurii cristaline a cobaltaților stratificați  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5-\delta}$  ( $0 \leq \delta \leq 1$ ): (a)  $\delta=0,0$  -  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_5$ , (b)  $\delta=0,5$  -  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  și (c)  $\delta=1,0$  -  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_6$ .

Structura stratificată este cel mai bine evidențiată în cobaltitul  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_5$ , acesta având cel mai mare deficit de oxigen ( $\delta = 0$ ) din seria  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5-\delta}$ , deoarece se presupune că ionii de oxigen lipsesc doar din stratul  $\text{LnO}_\delta$  [78]. Pentru  $\delta = 0$  în structura cobaltitului  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_5$ , ionii  $\text{Co}^{2+}$  și  $\text{Co}^{3+}$  se găsesc în raport

stoichiometric 1:1 în interiorul piramelor patrulater regulate formate de către cei cinci ioni de  $O^{2-}$  vecini.

În cazul cobaltitelor non-stoichiometrice cu formula generală  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  ( $0 < \delta < 1$ ), structura cristalină este mai complexă datorită faptului că golurile de oxigen pot conduce la apariția de superstructuri ordonate, a căror parametri de rețea și complexitate variază în funcție de conținutul de oxigen. Conținutul de oxigen din structura cobaltiților stratificați este puternic dependent de dimensiunile razelor ionice ale lantanidelor [73,78-80].

Primul studiu structural complet al unui perovskit cu deficit de oxigen de tip  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  a fost prezentat pentru seria  $Ln =$  de la Pr la Ho. Deși seria cobaltaților de tip 112 a fost investigată în detaliu pentru aproape toate elementele din seria lantanidelor, în mod interesant nu a existat nici o referire structurală privind primul membru al acestei serii a cărui cobaltat are formula:  $LaBaCo_2O_{5.5}$ . Ulterior și acest compus a fost supus investigațiilor, iar metodele moderne de analiză, constând în difracție de neutroni, microscopie electronică și studii magnetice, arată că, la temperatura camerei, structura cristalină a acestui cobaltat stratificat de tip 112 este ortorombică, prezentând ca și celula elementară o super-celulă cu parametrii:  $a_p \times 2a_p \times 2a_p$ , aparținând grupului spațial  $Pmmm$  [50].

În contrast cu aceste date prezentate detaliat, pentru structurile cristaline ale celorlalți cobaltați stratificați de tip 112 din seria  $Ln$  (de la Pr la Ho) obținute prin prelucrarea difractogramelor de raze X au fost indexate ca fiind tetragonale cu parametrii celulei elementare  $a_p \times a_p \times 2a_p$ , aparținând grupului spațial  $P4/mmm$  [78-80].

Cu toate acestea, prin efectuarea de măsurători suplimentare de difracție de electroni, au fost descoperite în plus două tipuri de suprastructuri, ale căror parametri depind de raza ionică a lantanidelor și de conținutul de oxigen din cobaltat. Pentru lantanidele cu raza ionică mai mare, cum ar fi: Pr, Nd, Sm, Eu, Gd și Tb, în structura cobaltiților stratificați de tip 112 se observă o dublare a unui parametru al rețelei cristaline ortorombice cu formarea unității de super-celulă cristalină cu parametrii rețelei  $a_p \times 2a_p \times 2a_p$ , aparținând grupului spațial  $Pmm$ , în timp ce pentru lantanide cu raze ionice mai mici, Ho și Dy, apare o triplare a valorii pentru doi parametri ai unității de celulă, formându-se o supercelulă caracterizată de parametrii  $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$ . În literatura de specialitate [73,78-80], aceste modificări cu formarea de superstructuri pentru cobaltații de tip 112, sunt atribuite ordonării locurilor vacante ale oxigenului. De evidențiat este faptul că autorii lucrărilor citate au constatat că locurile vacante datorate oxigenului în aceste tipuri de structuri sunt localizate doar în straturile  $LnO_\delta$ .

Prin modificarea conținutului de oxigen din cobaltați suprastructurile formate pot dispărea sau se pot modifica: de exemplu în cazul  $GdBaCo_2O_{5+\delta}$  reducerea oxigenului prin scăderea  $\delta$  de la 0,4 la 0 distruge suprastructura, iar în cazul  $HoBaCo_2O_{5.3}$  o creștere a  $\delta$  de la 0,3 la 0,4 va conduce la o modificare de suprastructură prin schimbarea parametrilor unității celulei cristaline de la  $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$  la  $a_p \times 2a_p \times 2a_p$ . Ipoteza prin care se afirmă că ordonarea locurilor vacante în structura cobaltaților stratificați de tip 112 conduce la formarea de suprastructuri a fost confirmată și prin microscopie electronică de înaltă rezoluție [78-81].

Modificarea structurii compușilor  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  este dependentă nu numai de conținutul de oxigen din perovskit ci și de temperatură, schimbări structurale putând fi observate prin variația temperaturii. Un exemplu sugestiv sunt determinările structurale efectuate pe cobaltatul  $PrBaCo_2O_{5.48}$  care la temperatura ambiantă prezintă o structură octaedrică cu parametrii celulei cristaline  $a_p \times 2a_p \times 2a_p$ ,

aparținând grupului spațial  $Pmmm$ , iar prin încălzirea la aproximativ 800 K are loc o tranziție la structura tetragonală (parametrii celulei:  $a_p \times a_p \times 2a_p$ ) din grupul spațial  $P4/mmm$ .

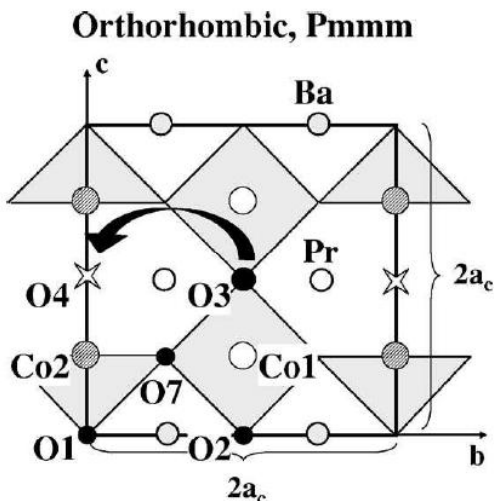


Fig. 1.16. Vedere sistematică a structurii ortorombice  $Pmmm$  în planul cristalografic  $bc$ . Săgeata indică rearanjarea ionilor  $O^{2-}$  la temperaturi înalte [82].

Posibilitatea acestei modificări structurale este evidențiată în figura 1.16, în care, prin analiza gradului de ocupare cu oxigen al unității de structură se constată că locul notat cu O4 este aproape liber (fără oxigen), în timp ce locul O3 este aproape complet ocupat. Creșterea temperaturii la peste 780 K conduce la schimbarea de simetrie descrisă mai sus, gradul de ocupare cu oxigen a poziției O4 crește în timp ce gradul de ocupare O3 scade până când ambele poziții au un grad echivalent de ocupare cu oxigen. Această redistribuire a oxigenului conduce la o stare dezordonată de-a lungul axei  $b$  prin alternarea piramidelor  $CoO_5$  și octaedrelor  $CoO_6$  în structura cristalină a perovskitului stratificat de tip 112 [82].

Structura cobaltiților stoechiometrici  $LnBaCo_2O_6$  ( $Ln = La - Yb$ ), în care ionii de cobalt  $Co^{3+}$  și  $Co^{4+}$  se găsesc în raport stoechiometric 1:1, au în general o structură octaedrică. Excepție face primul membru al acestei serii pentru care  $Ln = La$ , care poate fi sintetizat în cele două forme cu structura ordonată sau dezordonată [83,84], iar dacă sinteza are loc în condiții normale, iar apoi compusul este răcit la temperatura camerei, acesta va avea o structură cristalină curbică. De asemenea, se pot obține și structuri cristaline tretragonale cu o simetrie  $P4/mmm$  în condiții speciale de sinteză pentru acest compus.

Ca o concluzie a celor descrise detaliat mai sus, putem afirma că structura perovskitilor stratificați ai cobaltului de tip 112 cu formula generală  $LnBaCo_2O_{5+\delta}$  sau  $RBaCo_2O_{5+\delta}$  este dependentă atât de conținutul de oxigen, cât și de numărul de oxidare al ionilor de cobalt, întâlnindu-se trei cazuri (figura 1.17):

**A.**  $R(Ln)BaCo_2O_5$  are o structură tetragonală cu unități de structură cristalină de tip supercelulă cu parametri  $a_p \times a_p \times 2a_p$ , și simetrie  $P4/mmm$ . Straturile  $R(Ln)O_\delta$  alternează cu straturile  $BaO$  de-a lungul axei  $c$ , locurile vacante ale oxigenului găsindu-se doar în stratul  $R(Ln)O_\delta$ .

**B.**  $R(Ln)BaCo_2O_{5.5}$  are o structură ortorombică, simetrie  $Pmmm$  și parametrii celulei  $a_p \times 2a_p \times 2a_p$ , straturile  $R(Ln)O_{0.5}$  alternează cu straturile  $BaO$  de-a lungul



axei  $c$ , iar de-a lungul direcției  $b$  se găsesc ordonat locurile vacante ale ionilor de oxigen. Acest fapt conduce la o alternanță de piramide  $\text{CoO}_5$  și octaedre  $\text{CoO}_6$  de-a lungul axei  $b$ .

**C.**  $\text{R}(\text{Ln})\text{BaCo}_2\text{O}_6$  prezintă din nou structură tetragonală, cu simetrie  $P4/mmm$ , cu parametrii celulei cristaline  $a_p \times a_p \times 2a_p$ . Straturile  $\text{R}(\text{Ln})\text{O}$  alternează cu straturile  $\text{BaO}$  de-a lungul axei  $c$  și nu prezintă locuri vacante pentru oxigen în stratul  $\text{R}(\text{Ln})\text{O}$ .

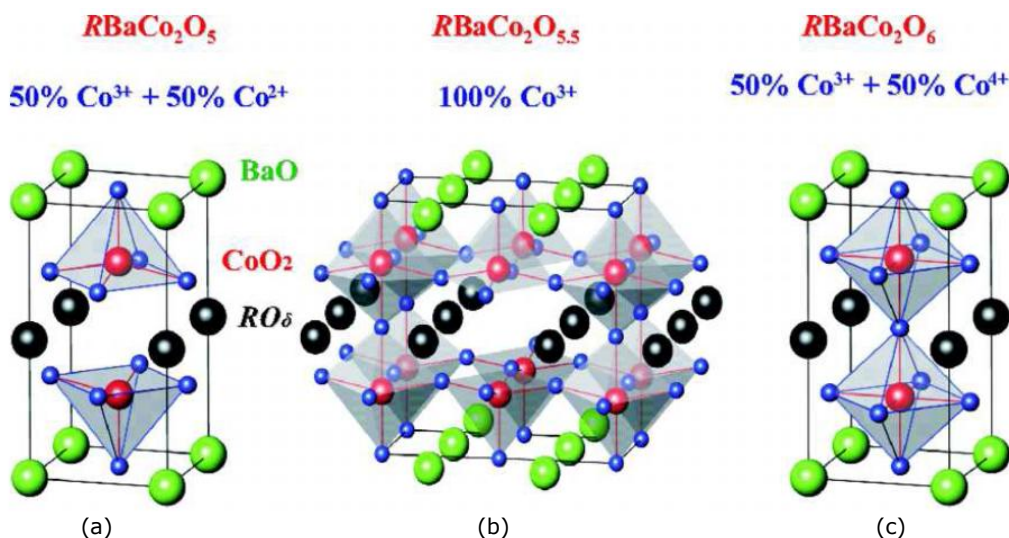


Fig. 1.17. Structuri cristaline ale cobaltaților stratificați  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  pentru cele trei cazuri, când numărul mediu de oxidare al ionului de cobalt este: a) +2,5; b) +3 și c) +3,5 [85].

Cele trei tipuri de structuri aparținând cobaltaților stratificați de tip 112 –  $\text{R}(\text{Ln})\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  enumerate mai sus se regăsesc sintetizate în figura 1.18 sub o altă formă de reprezentare grafică, utilizată atât pentru o mai bună înțelegere a schimbărilor structurale datorate variației conținutului de oxigen, cât și datorită faptului că acest tip de reprezentări sunt cel mai des utilizate în literatura de specialitate.

În figura 1.18 se observă că structura  $\text{R}(\text{Ln})\text{BaCo}_2\text{O}_5$  prezintă piramide  $\text{CoO}_5$  intercalate cu  $\text{R}(\text{Ln})^{3+}$  (a), iar structura  $\text{R}(\text{Ln})\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$  conține straturi de octaedre  $\text{CoO}_6$  interconectate cu straturi de piramide  $\text{CoO}_5$  (b); atât în structura (a) cât și în (b) straturile care conțin cationi de  $\text{R}(\text{Ln})^{3+}$  alternează cu straturile de cationi  $\text{Ba}^{2+}$  de-a lungul axei cristalografice  $c$ ; cobaltatul  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_6$  este un perovskit stratificat ordonat în structura căruia straturile cationilor  $\text{R}(\text{Ln})^{3+}$  și  $\text{Ba}^{2+}$  alternează de-a lungul axei cristalografice  $c$  [53]. Se poate observa că structurile (b) unde  $\delta = 0.5$  și (c) -  $\delta = 0$  derivă în mod direct din structura  $\text{R}(\text{Ln})\text{BaCo}_2\text{O}_5$  prin inserarea în mod ordonat a atomilor (ionilor) de oxigen în straturile  $\text{R}(\text{Ln})^{3+}$  situate la baza piramidelor (Fig. 1.18 a), pe pozițiile corespunzătoare locurilor vacante ale anionilor, structura inițială prezentând o alternanță a straturilor ocupate cu oxigen cu straturi cu locuri libere care urmează a fi ocupate de oxigen, ceea ce duce la formarea de straturi de octaedre în structura  $\text{R}(\text{Ln})\text{BaCo}_2\text{O}_{5,5}$ , interconectate cu straturi de piramide  $\text{CoO}_5$  (Fig. 1.18 b).

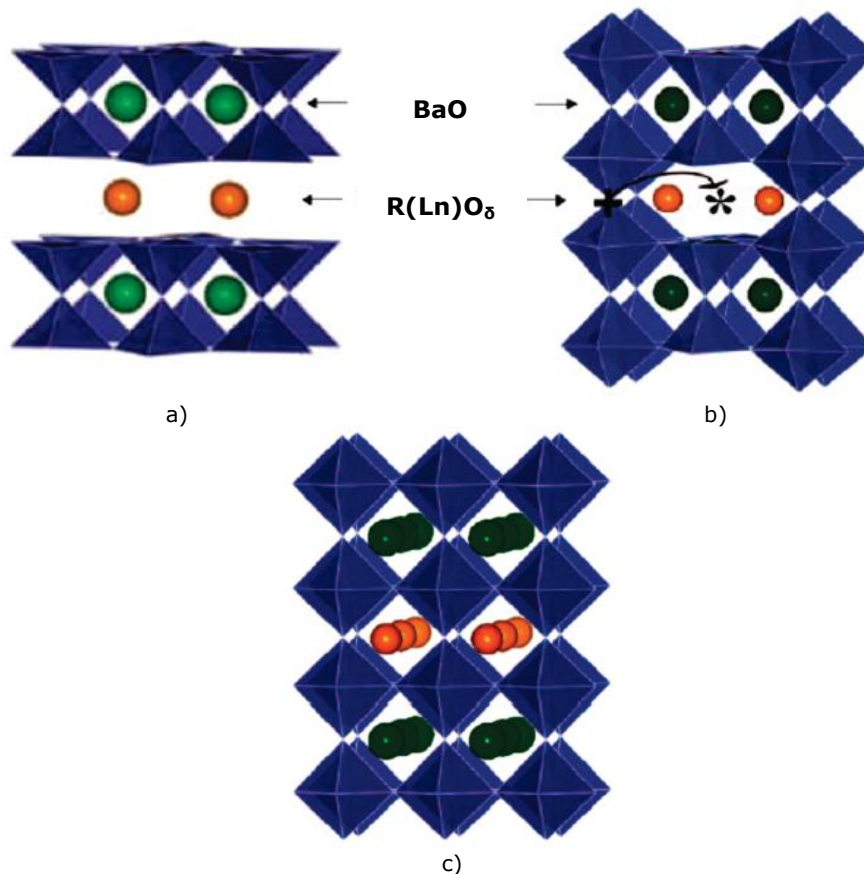


Fig. 1.18. Vedere din perspectivă a structurii cobaltaților stratificați de tip 112 [53].

Insertia oxigenului în cobaltatul din figura 1.18a transformă structura inițială a acestuia într-o structură cristalină care poate fi descrisă ca fiind o secvență ordonată de straturi suprapuse de forma:  $[\text{CoO}_2]-[\text{BaO}]-[\text{CoO}_2]-[\text{LnO}_\delta]$  de-a lungul axei cristalografice  $c$  (Fig. 1.18 b) [27, 45].

În concluzie, putem afirma că modul de aranjare a ionilor de oxigen în structura cristalină, conținutul de oxigen (implicit și starea de oxidare a cobaltului) joacă un rol cheie în proprietățile acestor perovskiți stratificați. În cazul compușilor de tip 112 -  $\text{R}(\text{Ln})\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , atât structura cristalină, proprietățile electrice și magnetice, cât și conținutul de oxigen depind foarte mult de compoziția acestora, de natura cationului  $R$  care poate fi un metal din seria lantanidelor sau ytriu. Structurile cristaline ale acestor cobaltați sunt foarte sensibile la metoda prin care sunt sintetizați și la parametrii de lucru: oxigen, presiune, temperatură, etc. [86-88].

Cobaltații stratificați de tip 112 sunt sisteme non-stoichiometrice complexe, iar formula generală reală este  $\text{R}(\text{Ln})\text{BaCo}_2\text{O}_{5\pm\delta}$ . Prezentarea schematică a structurilor din figura 1.18 arată insertia oxigenului în rețeaua cobaltatului  $\text{R}(\text{Ln})\text{BaCo}_2\text{O}_5$ ; acesta își modifică treptat și compoziția cu formare de  $\text{R}(\text{Ln})\text{BaCo}_2\text{O}_{5.5}$  și apoi  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_6$ , numărul de ioni de oxigen din cobaltați variind între 5 și 6,5 în unele condiții speciale de sinteză (atunci când  $R$  este un cation trivalent, iar ionii de cobalt se găsesc la starea de oxidare +4).

În figura 1.19 este prezentată aranjarea ionilor de oxigen suplimentari în straturile  $[\text{LnO}_\delta]$  din structurile cristaline ale  $\text{R}(\text{Ln})\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ .

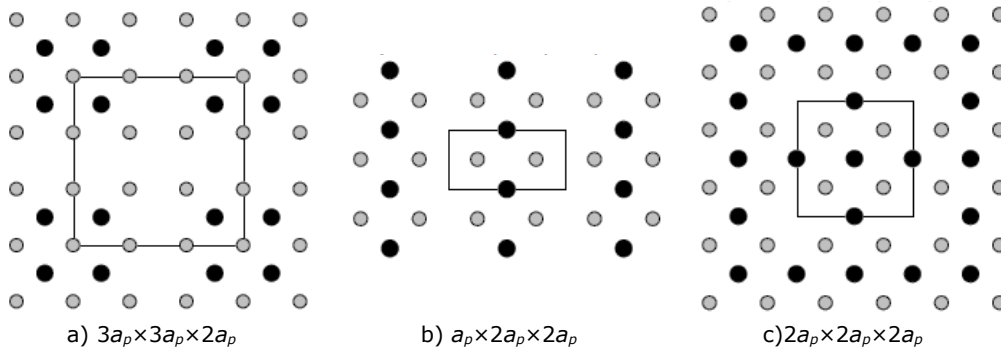


Fig. 1.19. Aranjarea ordonată a ionilor de oxigen suplimentari în straturile  $[\text{LnO}_\delta]$ ; (cercuri gri - Ln, cercuri negre - O) a suprastructurilor formate în funcție de  $\delta$ : a)  $3a_p \times 3a_p \times 2a_p$  (332- tip de suprastructură la  $\delta = 0,44$ ); b)  $a_p \times 2a_p \times 2a_p$  (122 - tip de suprastructură la  $\delta = 0,50$ ) și c)  $2a_p \times 2a_p \times 2a_p$  (222 - tip de suprastructură la  $\delta = 0,75$ ).

În familia perovskiților cobaltului de tip 112 cu formula generală  $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (unde  $\text{R} = \text{Ln}$ ) s-a demonstrat posibilitatea ca în funcție de conținutul de oxigen ( $\delta$ ) și a condițiilor de sinteză aceștia să prezinte structuri ordonate sau dezordonate. În figura 1.20 se prezintă diverse moduri de sinteză și influența a presiunii fluxului de oxigen ( $p(\text{O}_2)$ ) asupra structurii finale a cobaltaților stratificați de tip 112 [83,89].

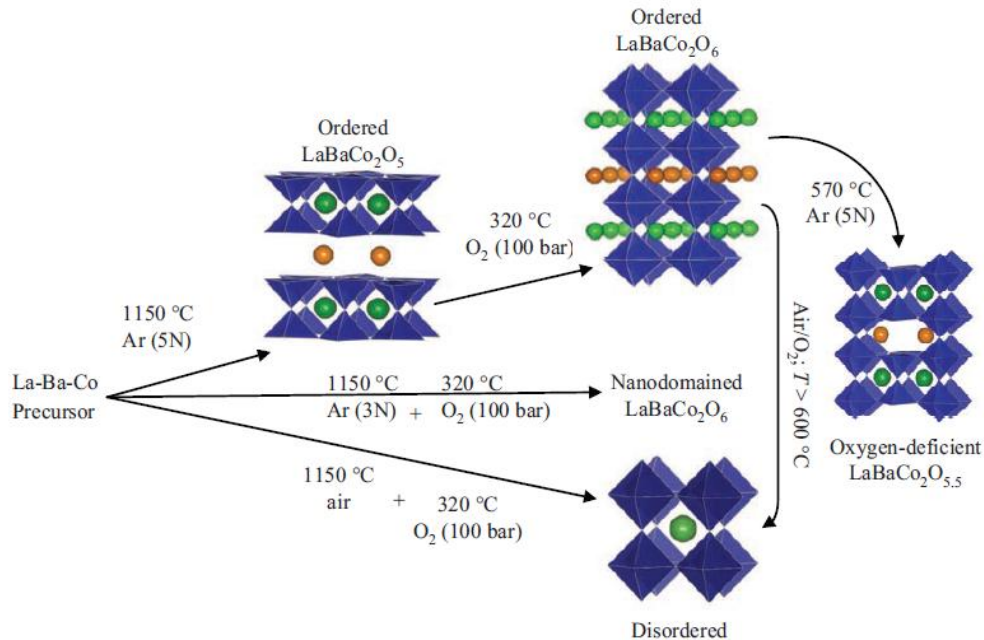


Fig. 1.20. Influența condițiilor de sinteză și a  $p(\text{O}_2)$  pentru obținerea diferitelor structuri a cobaltaților stratificați de tip 112 -  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [90].

## 22 Perovskitii cobaltului - 1

Dependența parametrilor celulei cristaline de temperatură este prezentată schematic în figura 1.21 pentru perovskitul stratificat al cobaltului de tip 112  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  [91].

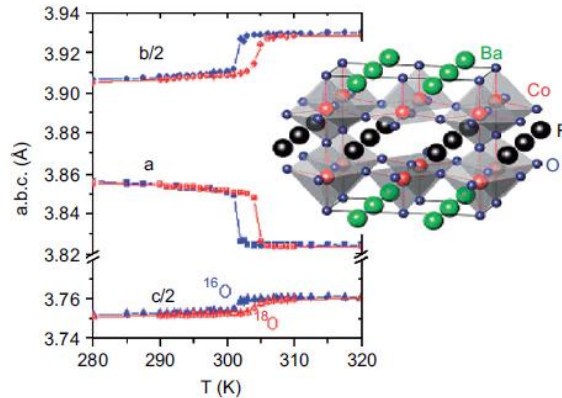


Fig. 1.21. Variația în funcție de temperatură a parametrilor celulei cristaline elementare din structura cobaltului stratificat de tip 112 -  $\text{HoBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  [91].

Cherepanov a studiat diagrama de fază în sistemul  $\text{BaO-CoO-La}_2\text{O}_3$  la  $1100^\circ\text{C}$  și a găsit un loc în apropierea zonei cu compoziția de  $\text{BaO:CoO:La}_2\text{O}_3 \approx 0.65:0.35:0$ , unde probele de cobaltați stratificați cu structura perovskitică de tip 112 au fost parțial topite [92]. Pentru a defini exact punctul eutectic în sistemul binar  $\text{BaO-CoO}$ , Bychkov și colaboratorii realizează diagrama de fază temperatura-compoziție prezentată în figura 1.22 [93]. Se observă că există un singur punct eutectic pentru acest sistem la temperatura de  $1112^\circ\text{C}$ .

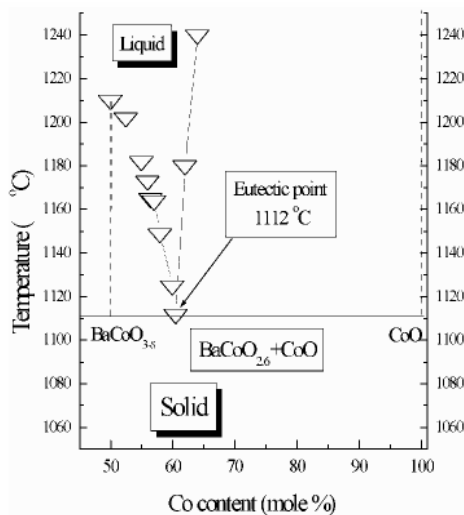


Fig.1.22. Fragment din diagrama de fază a sistemului binar  $\text{BaO-CoO}$  [92].

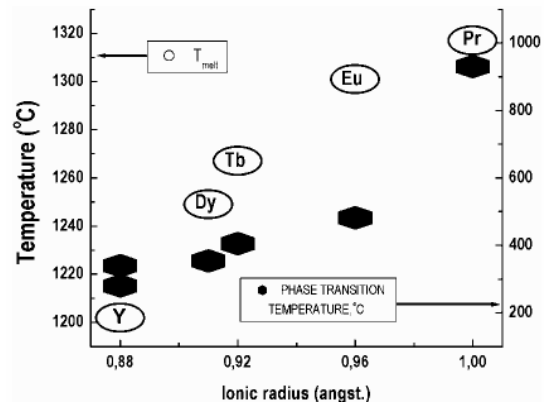


Fig.1.23. Punctul de topire și temperatura tranziției de fază a cobaltaților  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  în funcție de raza ionică a  $\text{Ln}^{3+}$  [93].

Datele referitoare la stabilitatea termică a cobaltaților din structura de tip 112 sunt prezentate în figura 1.23. Se observă că există o corelație puternică între

raza ionică a lantanidelor utilizate în sinteza cobaltaților Ln-112 și punctele de topire, precum și temperatura corespunzătoare tranziției de fază [93]. În funcție de datele prezentate în figurile 1.22 și 1.23, în tabelul 1.2 sunt prezentate intervalele de temperatură în care se produce cristalizarea cobaltaților din seria  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5.5}$  [93].

Tabelul 1.2. Intervalele de temperatură corespunzătoare cristalizării Ln-112[93].

Tipul cobaltatului 112	Intervalul de cristalizare (°C)
$\text{TbBaCo}_2\text{O}_{5.5}$	1200 - 1170
$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.5}$	1285 - 1120
$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5.5}$	1300 - 1120
$\text{EuBaCo}_2\text{O}_{5.5}$	1238 - 1120
$\text{DyBaCo}_2\text{O}_{5.5}$	1239 - 1120

În figura 1.24 a și b sunt prezentate diagramele de fază a sistemelor ternare  $\text{BaO-CoO-Tb}_2\text{O}_3$  și  $\text{BaO-CoO-Pr}_2\text{O}_3$ . Se observă zona relativ îngustă în care perovskitul Tb-112 cristalizează la o valoare scăzută a temperaturii, din cadrul intervalului caracteristic de cristalizare prezentat în tabelul 1.2, aflat foarte aproape de punctul eutectic al sistemului binar prezentat mai sus. O creștere a concentrației cobaltului în topitură va conduce la cristalizarea cobaltatului Tb-114. Prin comparație cu al doilea sistem prezentat, se observă zona destul de largă de cristalizare a fazei 112 în cazul utilizării  $\text{Pr}_2\text{O}_3$ .

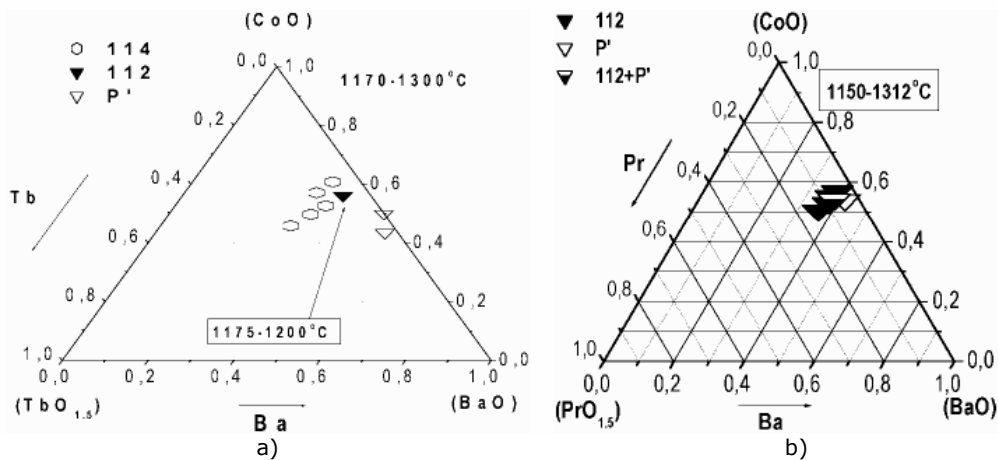


Fig.1.24. Diagrama de fază a sistemelor ternare  $\text{BaO-CoO-Tb}_2\text{O}_3$  și  $\text{BaO-CoO-Pr}_2\text{O}_3$  [93].

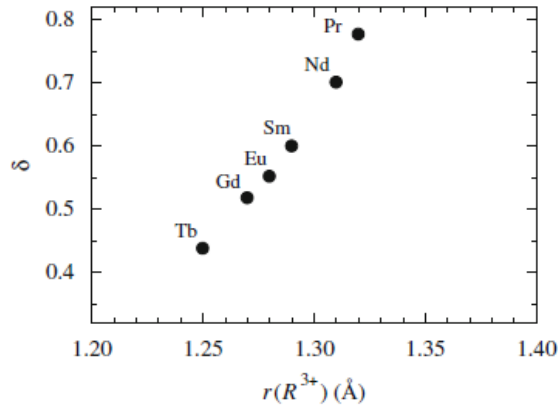
Determinarea conținutului de oxigen ( $\delta$ ) prezent în structura compușilor din seria  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , obținuți prin sinteză în stare solidă, în aer, la  $1100^\circ\text{C}$  este prezentată în tabelul 1.3, pe baza studiilor efectuate de către Anderson et al. [94] și Maignan et al. [95] prin metode termogravimetrice.

Se observă că  $\delta$  este dependent de dimensiunea ionilor  $\text{Ln}^{3+}$ , cu cât raza acestor ioni este mai mică cu atât conținutul în oxigen al cobaltatului stratificat de tip 112 va fi mai mic. Această dependență dintre conținutul de oxigen și raza ionică este prezentată și de Rautama și Karppinen, denumind  $\delta$  - parametru non-stoichiometric pentru caracterizarea structurii cristaline a perovskitelor din seria  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [96].

Tabelul 1.3. Conținutul de oxigen ( $\delta$ ) în  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , sintetizați în aer, la 1100°C.

Ln	$\delta$	
	Anderson et al. [94]	Maignan et al. [95]
Pr	0.68	0.7
Nd	0.62	0.7
Sm	0.54	0.4
Eu	0.52	0.4
Gd	0.42	0.4
Tb	0.41	0.4
Dy	0.36	0.3
Ho	0.25	0.3

În figura 1.25 este prezentată dependența  $\delta$  în funcție de raza ionică ( $r(\text{R}^{3+})$ ) în structura cobaltaților stratificați de tip 112  $\text{R}\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  sintetizați în atmosfera de aer.

Fig. 1.25. Variația parametrului non-stoichiometric  $\delta$  în funcție de raza ionică ( $r(\text{R}^{3+})$ ) în structura  $\text{Ln}(\text{R})\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  sintetizați în atmosfera de aer [96].Tabelul 1.4. Parametrii celulei cristaline elementare și conținutul de oxigen ( $5+\delta$ ) ai cobaltaților  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , sintetizați în aer, la 1100°C [97].

Ln	Grupul spațial	a, Å	b, Å	c, Å	V, (Å) <sup>3</sup>	5+ $\delta$
Nd	<i>P4/mmm</i>	3.903	-	7.614	116.02	5.73
Sm	<i>Pmmm</i>	3.886	7.833	7.560	230.22	5.6
Eu		3.882	7.828	7.546	229.36	5.56
Gd		3.875	7.822	7.533	228.39	5.53
Tb		3.868	7.818	7.518	227.4	-
Dy	<i>P4/mmm</i>	3.879	-	7.505	112.95	-
Ho		3.873	-	7.492	112.45	-
Y		11.616	-	7.493	1011.15	5.51

În conformitate cu cele prezentate mai sus, în tabelul 1.4 sunt prezentați parametrii unității celulei cristaline și conținutul de oxigen pentru compuși din seria

$\text{Ln(R)BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  sintetizați în atmosfera de aer la  $1100^\circ\text{C}$ , determinați prin difracție de raze X și difracție de neutroni [97].

În reprezentarea grafică din figura 1.26 se poate observa o creștere uniformă a parametrilor și a volumului celulei cristaline cu creșterea razei ionilor  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Ho} - \text{Nd}$ ) [97].

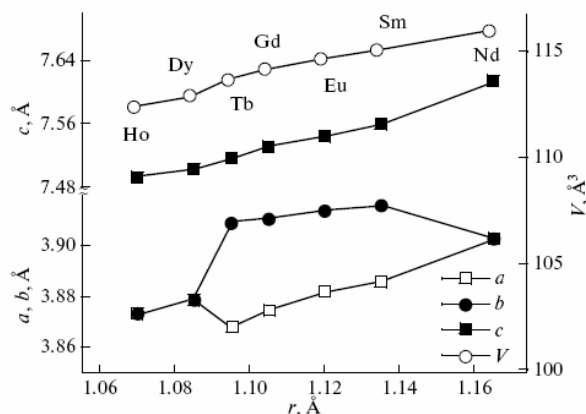


Fig. 1.26. Dependenta parametrilor celulei cristaline elementare și a volumului acestuia în funcție de raza ionului  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{Ln} = \text{Ho} - \text{Nd}$ ) [97].

Un alt parametru specific pentru caracterizarea cobaltaților  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  este coeficientul de dilatare termică a acestor perovskiți stratificați, care descrie capacitatea de dilatare termică a rețelei cristaline cu efect direct asupra capacității de adsorbție a oxigenului. În figura 1.27 se observă o variație relativ liniară a acestui coeficient în domeniul de temperatură 298 - 1373 K, determinarea efectuându-se prin metoda încălzirii-răcirii complete în atmosfera de aer [97].

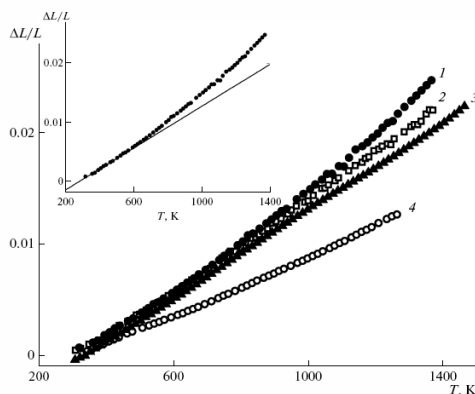


Fig. 1.27. Variația coeficientului de dilatare termică a  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  în funcție de temperatură, în flux de aer;  $\text{Ln} = (1)\text{-Nd}, (2)\text{-Sm}, (3)\text{-Gd}, (4)\text{-Y}$ . Graficul inserat: linie punctată dilatarea relativă totală, linie continuă dilatarea termică pentru  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [97].

Coeficientul mediu de dilatare termică scade în seria  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  de la Nd la Y. Variația acestui parametru se datorează efectelor termice și chimice asupra rețelei cristaline a acestor compuși. În intervalul de temperatură 300 - 530 K

conținutul în oxigen este aproape constant. Creșterea temperaturii peste această valoare are ca efect modificări considerabile ale conținutului de oxigen în rețeaua cristalină. Dilatarea relativă a rețelei cristaline a perovskitelor Ln-112 prezintă două componente cu variații diferite în funcție de temperatură. Componenta termică își păstrează variația liniară în timp ce la temperaturi ridicate componența chimică (numită dilatare chimică) are o creștere mult mai pronunțată; aceste fenomene sunt prezentate în graficul inserat în figura 1.27 pentru  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  [97].

În seria cobaltaților  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (Ln = Nd-Ho și Y) conținutul de oxigen din structura cristalină depinde de metoda de sinteză, tratamentul termic, răcirea bruscă a compușilor obținuți, toate acestea având un efect semnificativ asupra proprietăților structurale, electrice, magnetice și electrochimice a acestora.

Corelând toate datele referitoare la caracteristicile structurale și dependența acestora în funcție de temperatură, în figura 1.28 se prezintă variația conținutului de oxigen în funcție de temperatură în seria perovskitelor stratificați de tip 112 cu formula generală  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ . În intervalul de temperatură 298 – 1400 K sunt suprapuse două seturi de date obținute în două regimuri diferite de determinare (linie continuă - datele obținute în mod static, prin încălzire timp de 8-12 ore la acea valoare a temperaturii) [97]. Suprapunerea celor două seturi de date confirmă exactitatea determinării valorii  $\delta$  și implicit a conținutului de oxigen din cobaltații de tip 112 sintetizați prin metoda reacției în stare solidă în flux de aer la 1100°C.

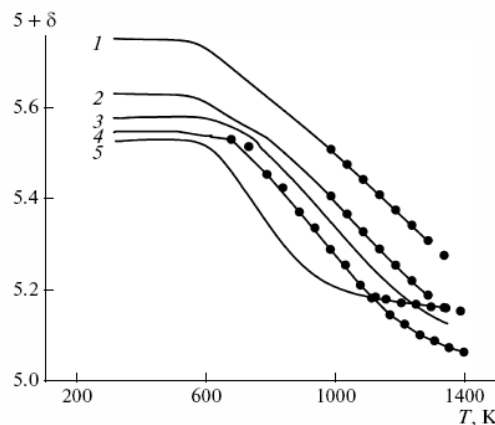


Fig. 1.28. Variația  $\delta$  în funcție de temperatură la încălzire în flux de aer pentru  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ ; Ln = (1)-Nd, (2)-Sm, (3)-Eu, (4)-Gd, (5)-Y [97].

Schimbul de oxigen între faza gazoasă (fluxul de aer) și perovskitul  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  începe la 530 K, iar din suprapunerea valorilor obținute pentru  $\delta$  în cazul celor două regimuri de lucru se constată că acest schimb are loc cu viteză ridicată. Creșterea temperaturii are ca efect scăderea conținutului de oxigen în perovskit. De asemenea, creșterea razei ionului  $\text{Ln}^{3+}$  are ca efect scăderea conținutului de oxigen de la 0,73  $\text{Nd}^{3+}$  la 0,51 pentru  $\text{Y}^{3+}$ . Prin variația  $\delta$  ca urmare a scăderii temperaturii, structura cristalină a cobaltatului de tip 112 se modifică de la tetragonală la ortorombică [97].

În funcție de fluxul gazos (aer, azot și oxigen) în care are loc sinteza prin metoda reacției în stare solidă a perovskitelor din seria  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  se obțin valorile



$\delta$  și numerele de oxidare medii ale ionilor de cobalt din unitatea structurală prezentate în tabelul 1.5 [98].

Tabelul 1.5. Conținutul de oxigen ( $\delta$ ), numărul mediu de oxidare a ionilor cobalt din  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  în tratamentul termic de sinterizare în diferite fluxuri gazoase [98].

	$\delta_{\text{Aer}}$	Număr oxidare (Co) <sub>Aer</sub>	$\delta_{\text{Azot}}$	$\delta_{\text{Oxigen}}$
$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	0.41(7)	2.91(6)	0.06(1)	0.51(2)
$\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	0.66(7)	3.16(6)	0.11(6)	0.69(8)
$\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	0.68(5)	3.18(5)	0.12(7)	0.70(5)
$\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	0.69(0)	3.19(0)	0.22(5)	0.71(3)
$\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	0.77(4)	3.20(4)	0.25(9)	0.78(2)
$\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$	0.80(5)	3.30(4)	0.46(0)	0.80(6)

Atât în studiile electrochimice efectuate în partea experimentală a prezentei teze, cât și în utilizările practice ale acestor cobaltați stratificați conductivitatea electrică a acestor materiale este o proprietate fundamentală. Aceasta se realizează printr-un mecanism complex care implică conductivitate electronică și ionică ca urmare a prezenței simultane a deficitului de electroni și a vacanțelor de oxigen din structura cristalină a acestor materiale.

Conductivitatea totală a acestor cobaltați a fost determinată în flux de aer și azot și este prezentată grafic în figurile 1.29 a, b [98]. Deoarece în cazul  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  conductivitatea ionică este mult mai mică decât conductivitatea electronică, valorile prezentate au fost atribuite conductivității electronice.

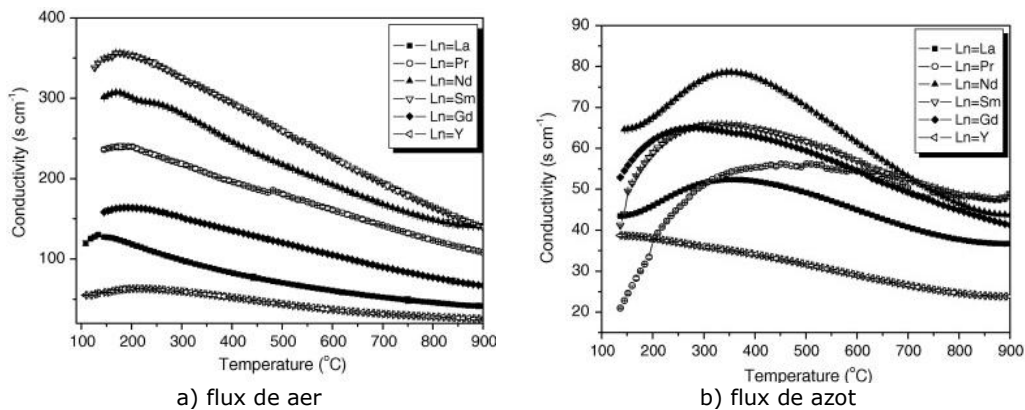


Fig.1.29. Variația conductivității electrice a  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  în funcție de temperatură și natura ionului  $\text{Ln}^{3+}$  [98].

Conductivitatea electrică a Ln-112 depinde de natura cationului  $\text{Ln}^{3+}$ , crescând cu creșterea dimensiunii cationului. Variația cu temperatura înregistrează valori maxime ale conductanței între 150 - 200°C în flux de aer și respectiv 250 - 400°C în flux de azot. Din seria Ln-112 cele mai mari valori ale conductivității au fost atribuite  $\text{SmBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , respectiv  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , în flux de aer.

Procesul de acceptare/cedare a oxigenului în structura perovskitică a cobaltaților de tip 112 modifică concentrația purtătorilor de sarcini electrice cu efect direct asupra rezistenței interne a sistemului și implicit asupra conductanței electrice a acestor compuși [99,100]. Efectul procesului de eliberare a oxigenului din structura perovskitică asupra concentrației purtătorilor de sarcină poate fi explicat pe baza defectelor de structură cristalină. Conductivitatea electrică este proporțională cu concentrația vacanțelor de oxigen ( $V_{O..}$ ) existente în structura cristalină a cobaltaților 112.



Creșterea sau scăderea concentrației vacanțelor de oxigen ca urmare a deplasării echilibrului reacției 1.3 în sensul acceptării sau cedării oxigenului în și din structura cristalină a cobaltaților va influența conductivitatea electrică a acestor compuși [101].

Un alt aspect important în studiul acestor perovskiti îl constituie posibilitatea de substituție sau de dopare a acestora; astfel se produc distorsiuni în rețeaua cristalină a cobaltaților stratificați de tip 112, care vor influența atât proprietățile electrice și magnetice ale acestora, cât și procesul de acceptare/cedare a oxigenului în și din structura perovskitică. Posibilitățile de substituție (dopare) în cazul compușilor din seria 112 cu formula generală  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (Ln = Nd-Ho și Y) sunt:

- substituție parțială a ionilor de  $\text{Ln}^{3+}$  cu ioni  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{Ca}^{2+}$  sau  $\text{Sr}^{2+}$ ) formula chimică generală a acestor compuși fiind  $\text{Ln}_{1-x}\text{M}_x\text{BaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (M=Ca, Sr),  $x = 0 - 1$ ;
- substituție parțială a ionilor de  $\text{Ba}^{2+}$  cu ioni  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{Ca}^{2+}$  sau  $\text{Sr}^{2+}$ ) formula chimică generală a acestor compuși fiind  $\text{LnBa}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ;
- substituție parțială a ionilor de  $\text{Ba}^{2+}$  cu ioni  $\text{M}^{2+}$  ( $\text{Ca}^{2+}$  sau  $\text{Sr}^{2+}$ ) formula chimică generală a acestor compuși fiind  $\text{LnBa}_{1-x}\text{M}_x\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ ;
- substituție parțială sau totală a ionilor de  $\text{Co}^{2+}$  cu ioni  $\text{Fe}^{z+}$ ,  $+2 \leq z \leq +4$  formula chimică generală a acestor compuși fiind  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$ ,  $x = 0 - 2$ .
- doparea cu ioni de  $\text{Ni}^{2+}$  sau  $\text{Cu}^{2+}$  formula chimică generală a acestor compuși fiind  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Ni}_x\text{O}_{5+\delta}$ .

De asemenea, pornind de la compoziția inițială de cobaltat 112, se pot realiza concomitent două substituții din cele prezentate mai sus. În acest caz, un exemplu este compusul cu formula generală  $\text{Ln}(\text{Ba}_{1-x}\text{A}_x)\text{Co}_{2-y}\text{M}_y\text{O}_{5+\delta}$ , unde A = Ca sau Sr, iar M = Fe, Ni sau Cu [102].

Interesul pentru aceste substituții îl constituie dorința de obținere a unor compuși cu performanțe catodice superioare și cu coeficient de dilatare termică scăzut în comparație cu  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  pentru a-i putea utiliza în pilele de combustie de tip SOFC.

Efectul substituției parțiale a ionilor de  $\text{Ln}^{3+}$  cu ioni de  $\text{Ca}^{2+}$  este diferit în funcție de natura ionului  $\text{Ln}^{3+}$ . Dacă Ln = Gd, Eu sau Sm doparea are ca efect scăderea rezistivității cobaltaților, care scade chiar și cu patru ordine de mărime la temperaturi mici, efectul fiind favorabil asupra conductivității electrice. Dacă Ln = Y, efectul dopării asupra conductivității este neglijabil [103].

În cazul în care ionul  $\text{Ba}^{2+}$  este parțial substituit cu Sr, se îmbunătățește conductivitatea electrică, crește viteza de transport a oxigenului la suprafața perovskitului și de asemenea, se observă o activitate catalitică ridicată pentru reacția de reducere a oxigenului. Creșterea concentrației dopantului are ca efect

creșterea conductivității electrice datorită creșterii concentrației de oxigen interstițial mobil și a găurilor electronice [104].

Cobaltații dopați cu formula  $\text{LnBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $\text{Ln} = \text{Nd}, \text{Gd}$  și  $\text{Y}$ ) cu  $x = 0 - 0.8$  sunt considerați ca potențiale materiale catodice pentru echiparea pilelor de combustie cu oxid solid funcționabile la temperatura intermediară (IT-SOFC). Creșterea conținutului de ioni de Fe are ca efect creșterea volumului unității elementare a celulei cristaline a cobaltaților, creșterea conținutului de oxigen și a stării de oxidare medii a ionilor de cobalt și fier din structura acestora. Concomitent cu aceste influențe favorabile se observă scăderea coeficientului de dilatare termică și a conductivității electrice [105-107].

Datorită locurilor vacante ale oxigenului, a flexibilității structurale, a posibilității de a-și transforma structura cristalină, aceasta rămânând stabilă și mai ales datorită posibilităților de acceptare/cedare a oxigenului, acest tip de perovskiți stratificați pot fi utilizați în aplicații electrochimice.

### 1.2.5. Perovskiții cobaltului cu structura stratificată de tip 114

Structura hexagonală perovskitică de tip 114 a fost descrisă pentru prima dată de către Mueller-Buschbaum pentru oxidul mixt  $\text{LnBaZn}_3\text{AlO}_7$  [108], ulterior descoperindu-se că aceeași structură caracterizează o serie de perovskiți ai cobaltului cu formula generală  $\text{LnBaCo}_4\text{O}_7$  (unde  $\text{Ln} = \text{Tb}, \text{Dy}, \text{Ho}, \text{Er}, \text{Tm}, \text{Yb}, \text{Lu}$  și  $\text{Y}$ ) [109-114], recent adăugându-se și  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ . Acești cobaltiți aparțin unei clase de magneți cu frustrări geometrice, proprietățile lor magnetice, electronice și termoelectrice fiind obiectul studiilor mai multor cercetători. Cu toate acestea, există încă o ambiguitate în determinarea exactă a structurii cristaline a acestora în ceea ce privește încadrarea într-un grup de simetrie spațială, aceasta putând fi hexagonală  $P63mc$ , așa cum este descris pentru  $\text{HoBaCo}_4\text{O}_7$  [115] sau trigonală  $P31c$ , observată pentru  $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$  [116]; dar aceste detalii despre aranjamentul spațial al atomilor nu afectează în mod semnificativ descrierea globală a structurii cobaltaților de tip 114.

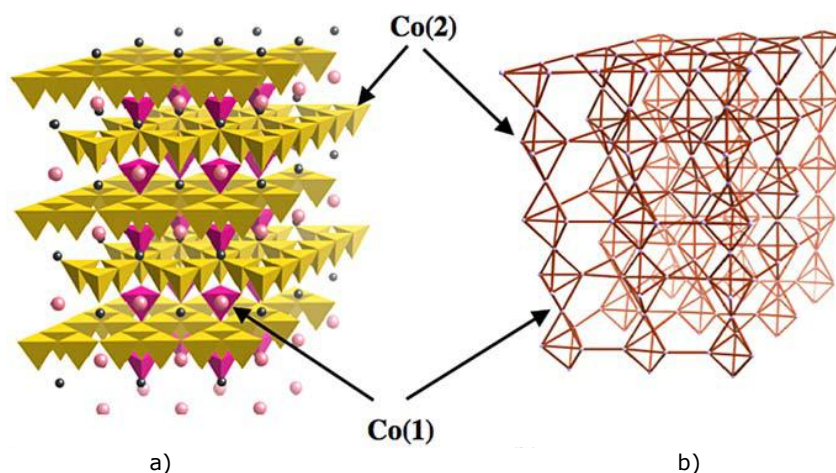


Fig. 1.30. (a) Structura cristalină a cobaltului  $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$  la 225K aparținând grupului spațial  $P31c$ ; ionii de  $\text{Ba}^{2+}$  sunt reprezentați prin sfere mari, iar ionii de  $\text{Yb}^{3+}$  prin sfere mici.

(b) Rețeaua ionilor de Co în  $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$  la 225 K [116].

În figura 1.30 este prezentată structura cristalină a cobaltului  $\text{YbBaCo}_4\text{O}_7$  la 225 K aparținând grupului de simetrie spațială  $P31c$  [116]. Raportul ionilor

$\text{Co}^{2+}:\text{Co}^{3+}$  de 3:1 în unitatea structurală a acestor compuși creează deasupra celor două poziții cristalografice distincte ale ionilor Co spații reale disponibile pentru încărcarea cu ioni negativi de oxigen. Structura cristalină cu simetrie  $P31c$  este o structură stratificată, formată din straturi de tetraedre compacte de  $\text{CoO}_4$  de tip Kangome (notate cu K în figura 1.32), legate între ele de straturi triunghiulare de tetraedre de  $\text{CoO}_4$  (notate cu T în figura 1.32) [116].

Într-o unitate de celulă cristalografică a perovskitelor din seria  $\text{LnBaCo}_4\text{O}_7$ , ionii de cobalt pot ocupa două poziții distincte (CO1 și CO2) așezate alternativ de-a lungul axei cristalografice  $c$  [117].

Deși calculele sumei legăturilor de valență efectuate pe baza spectrelor RX obținute nu au evidențiat nici o dovadă clară referitoare la numărul de oxidare al ionilor de cobalt din straturile triunghiulare, se presupune că în acesta ar fi +3 pe baza argumentelor ce țin de mărimea acestor ioni comparativ cu ionii de  $\text{Co}^{2+}$  [109].

Parametrii unității de celulă cristalină pentru seria  $\text{RBaCo}_4\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{In, Dy-Lu}$ ) prezintă o corelație cu dimensiunea ionică a ionului R, așa cum se observă și în figura 1.31 [111].

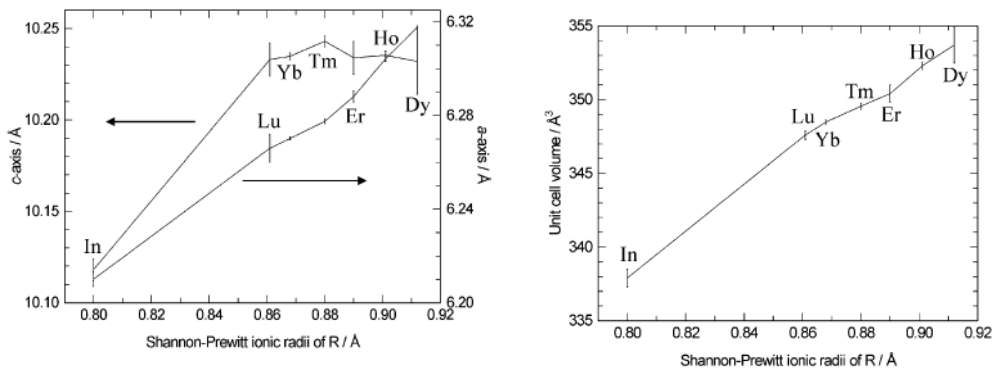


Fig. 1.31. Variația parametrilor unității celei cristaline cu raza ionului  $\text{R}^{3+}$  în seria  $\text{RBaCo}_4\text{O}_7$  ( $\text{R} = \text{In, Dy-Lu}$ ) [111].

O caracteristică interesantă și originală a acestor compuși se referă la faptul că aceștia prezintă o tranziție structurală la o temperatură caracteristică ( $T_S$ ) care coincide cu o tranziție de tip histerzis a proceselor de transport electric și magnetic.

La temperatura camerei sau puțin peste aceasta, acești oxizi au o structură cristalină cu simetrie hexagonală  $P63mc$  sau simetrie trigonală  $P31c$  (figura 1.32) și prin scăderea temperaturii sub  $T_S$ , aceasta se transformă într-o simetrie ortorombică  $Pbn21$  [116, 118–121]. Această tranziție structurală corespunde unei distorsionări a rețelei cristaline (figura 1.32). În același timp, acești cobaltați prezintă un salt a rezistivității și o scădere a magnetizării, la scăderea temperaturii aproape de  $T_S$  (fenomen de tip histerzis).

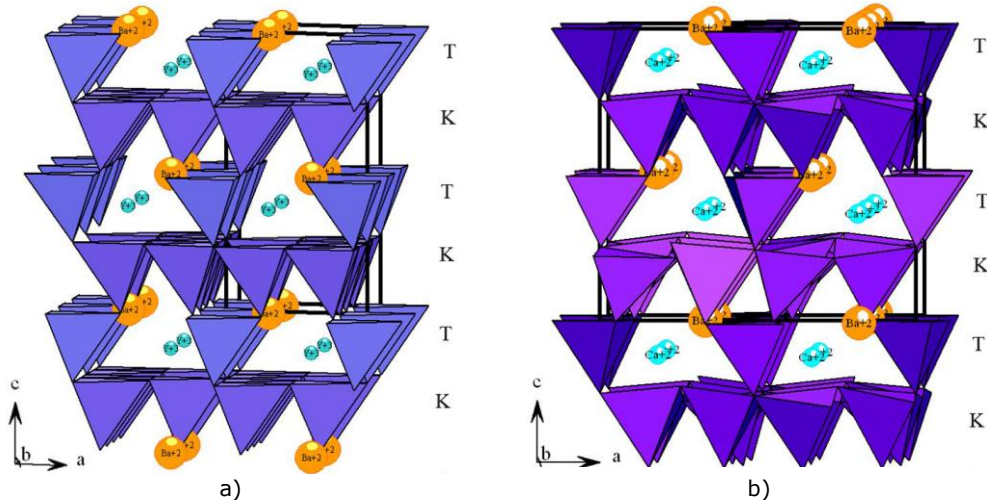


Fig. 1.32. Vedere în perspectivă a structurii cristaline a LnBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> cu: simetrie hexagonală (a) și ortorombică (b) [123].

Cauza acestei triple tranziții nu este deplin elucidată, fiind atribuită de mai mulți autori unei posibile redistribuiri a sarcinilor ionilor de cobalt din structura cristalină a perovskiților de tip 114 la temperatura  $T_S$  [116 – 123]. Alte studii au arătat că tranzițiile sunt datorate modului diferit de legare a ionilor de Ba<sup>2+</sup> în cele două faze cristaline, hexagonală și ortorombică (figura 1.33) [116]. Valoarea medie a legăturilor Ba-O,  $d_{Ba-O}$  nu se modifică de la valoarea 3.13 Å deși mai multe legături Ba-O s-au scurtat considerabil ca urmare a distorsiunilor rețelei cristaline care au loc în urma tranzițiilor  $T_S$ .

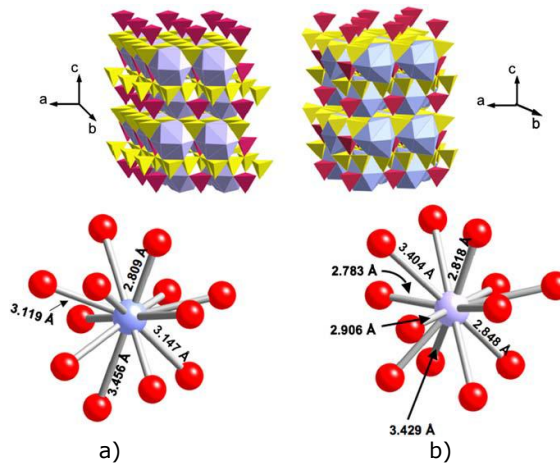


Fig. 1.33. Structura cristalină a YbBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> și dimensiunile legăturilor coordonative ale ionului de bariu la 225K (a) and 150K (b) [116].

Măsurarea rezistivității electrice și a coeficientului Seebeck al cobaltaților LnBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (R = Dy, Ho, Y, Er) în intervalul de temperatură 350-1000 K, indică faptul că toți acești compuși sunt semiconductori de tip p (figura 1.34). Structura

stratificată și prezența ionilor de cobalt la numere de oxidare diferite +2 și +3 face posibil ca performanțele termoelectrice ale cobaltaților de tip 114 să fie similare cu a altor oxizi stratificați pe bază de Co [117].

Prin urmare, se poate afirma că mecanismul de conducție în sistemul  $\text{LnBaCo}_4\text{O}_7$  se datorează activității termice în intervalul de temperatură cuprins între 350 și 650 K. Când temperatura crește peste valoarea de 650 K, dependența de temperatură atât a rezistivității electrice, cât și a coeficientului Seebeck nu mai este liniară, aceasta indicând faptul că un alt mecanism poate avea loc la temperaturi ridicate.

În general, tranziții magnetice de la starea feromagnetică la starea paramagnetică, tranziții de fază sau difuzia oxigenului în interiorul sau în afara rețelei cristaline pot produce un comportament anormal în conductivitatea acestor cobaltați.

$\text{LnBaCo}_4\text{O}_7$  prezintă un comportament paramagnetic la temperaturi de peste 100 K [109,118], astfel încât nici o tranziție magnetică nu ar trebui să se întâmple la temperaturi ridicate. În plus, pentru semiconductor de tip p, desorbția oxigenului din rețeaua cristalină poate avea ca rezultat o scădere a concentrației purtătorilor de sarcini electrice și în consecință va influența rezistivitatea electrică și coeficientul Seebeck. Astfel modificările apărute în mecanismul de transport, la temperaturi de peste 650K, pot fi atribuite desorbției oxigenului din rețeaua cristalină a perovskitului și/sau posibilei modificări a simetriei spațiale a aceleiași rețele cristaline [117].

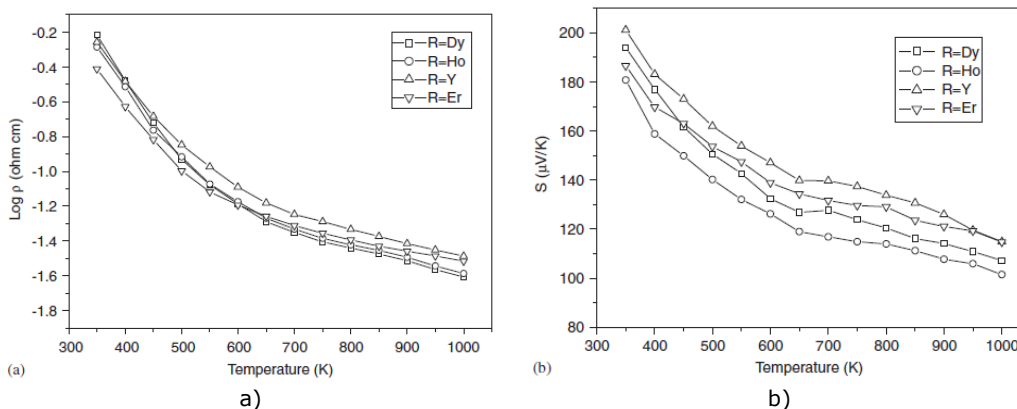


Fig. 1.34. Dependența (a) rezistivității electrice și (b) a coeficienților Seebeck a perovskiților cobaltului de tip 114 în funcție de temperatură [117].

Proprietățile cobaltaților din seria  $\text{LnBaCo}_4\text{O}_7$  (unde Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu și Y) sunt datorate în special elasticității structurii cristaline ale acestora, ca efect al valenței mixte a ionilor de cobalt [124,125].

### 1.2.6. Capacitatea neobișnuită de acceptare/cedare a oxigenului a compușilor $\text{LnBaCo}_4\text{O}_7$

Studiile efectuate pe perovskiții stratificați ai cobaltului cu structura de tip 114 din seria  $\text{Ln(RE)BaCo}_4\text{O}_7$  (Ln(RE) = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu și Y) prezintă un comportament neobișnuit privind capacitatea de acceptare/cedare a oxigenului în structura cristalină a acestora. Datele existente în literatură descriu acest proces

prin metode exclusiv termice la care au fost supuși cobaltații de tip 114 în diferite fluxuri de gaze. În capitolele experimentale ale acestei teze se va evidenția această capacitate de cedare/acceptare a oxigenului prin metode electrochimice și se vor prezenta avantajele utilizării acestor metode.

Prin încălzire în flux de oxigen, în intervalul de temperatură 200 - 400°C, acești compuși sunt capabili să adsoarbă și să desoarbă în structura lor o cantitate de oxigen cuprinsă între 1,0 și 1,3 atomi oxigen/unitatea de celulă cristalină [126].

În figura 1.35 este prezentată o curbă TG tipică care descrie comportarea la încălzire în flux de O<sub>2</sub> a cobaltaților de tip 114 în domeniul de temperatură 25 - 1000°C. Calculele pe baza termogramelor demonstrează o cantitate relativ ridicată de oxigen adsorbit în acești compuși, capacitatea de stocare a oxigenului fiind echivalentă cu aprox. 2100 μmol-O/g superioară materialului comercial utilizat pentru stocarea oxigenului CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub> cu o capacitate de aprox. 1500 μmol-O/g [127].

De asemenea, în figura 1.35 se observă că în domeniul de temperatură de la aprox. 600°C până la 1000°C are loc o creștere a conținutului de oxigen în proba supusă tratamentului termic în flux de oxigen, creștere care nu este datorată adsorbției oxigenului în structura perovskitică; în această etapă are loc din descompunerea completă a cobaltaților 114 în BaCoO<sub>3-δ</sub>, Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, Co<sub>3</sub>O<sub>4</sub> și unii compuși neidentificați [128,129].

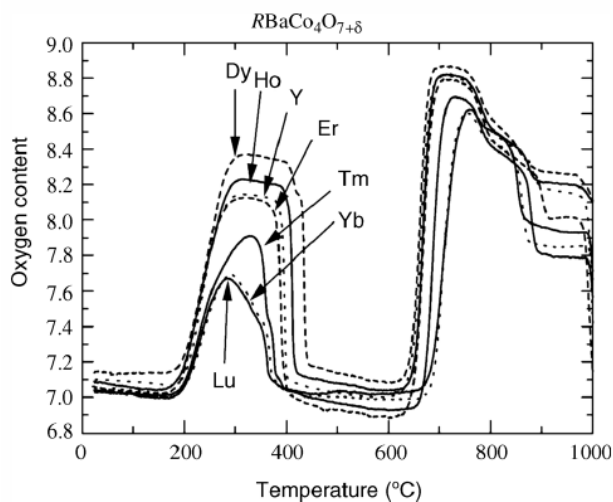


Fig. 1.35. Curbe TG înregistrate în flux de oxigen cu o viteză de încălzire de 1 C°/min pe cobaltații Ln(RE)BaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> [130].

Se observă că scăderea razei ionice a Ln<sup>3+</sup> are ca efect scăderea temperaturii de cedare a oxigenului din structura perovskitică concomitent cu creșterea temperaturii de descompunere a perovskitului [73].

Capacitatea de absorbție/desorbție a oxigenului este influențată de metoda de preparare a acestor compuși, așa cum se poate observa din termogramele prezentate în figura 1.36 trasate în flux de aer. Se poate observa că prepararea compușilor prin metoda sol-gel prezintă avantajul unei capacități mai mari de adsorbție a oxigenului în structura perovskitică prin comparație cu compuși preparați prin metoda ceramică clasică.

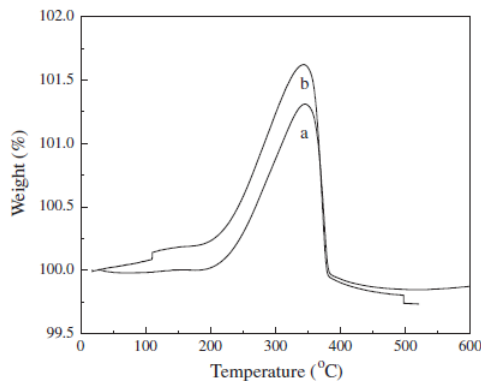


Fig. 1.36. Termograme înregistrate în flux de aer cu o viteză de încălzire de 1°C/min pe  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  sintetizat prin: (a) metoda reacției în stare solidă (b) metoda sol-gel [131].

Procesul de adsorbție/desorbție a oxigenului în structura cobaltaților stratificați din seria 114 folosind tratamente termice este dependent de fluxul gazos utilizat. În figura 1.37 se observă cum fluxul gazos influențează cantitatea de oxigen adsorbită de Y-114 în intervalul de temperatură optimă, specificat anterior.

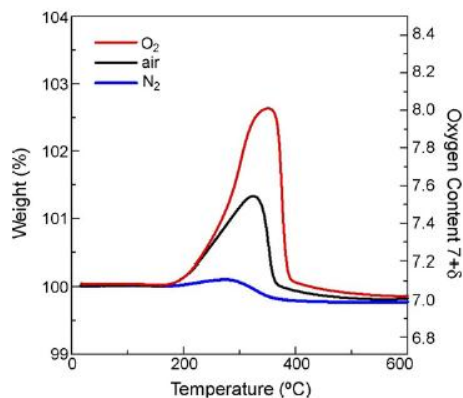


Fig. 1.37. Termograme înregistrate în flux de  $\text{O}_2$ , aer și  $\text{N}_2$  pentru compusul  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  [126].

De asemenea, în studiul capacității de adsorbție/desorbție a oxigenului în structura acestor compuși, un factor important îl constituie reversibilitatea procesului la nivelul structurii perovskitice. Elasticitatea structurilor de tip 114, amintită anterior, a fost pusă în evidență prin cicluri succesive de adsorbție/desorbție, folosind metoda lui Yang și Lin [132]. Aceasta utilizează ca adsorbant un compus cu structura perovskitică pentru a produce un flux de  $\text{CO}_2$  îmbogățit cu  $\text{O}_2$  după următorul principiu: în timpul procesului de adsorbție a  $\text{O}_2$ , aerul este folosit ca gaz de alimentare pentru a satura adsorbantul (perovskitul) cu  $\text{O}_2$ , în timp ce  $\text{CO}_2$  este trecut prin coloană pentru a desorbi  $\text{O}_2$  din adsorbant cu scopul de a obține ca produs un gaz  $\text{CO}_2$  îmbogățit în  $\text{O}_2$ . Rezultatele obținute pe cobaltatul Y-114 sunt prezentate în figurile 1.38 a și b [131].

Comportamentul perovskitului Y-114 în procesul de adsorbție/desorbție a oxigenului este ciclic, atât la temperatura constantă, cât și în intervalul de temperatură optim pentru adsorbția oxigenului, determinat prin metode termogravimetrice, prezentat în figura 1.38; numărul de cicluri de adsorbție/



desorbție nu produce deformări structurale ireversibile; determinările structurale prin difracție de raze X au arătat că structura cristalină a perovskiților 114, datorită elasticității ei, se deformează, dar nu se distruge, revenind la parametrii cristalini inițiali după desorbția excesului de oxigen adsorbit în fiecare ciclu.

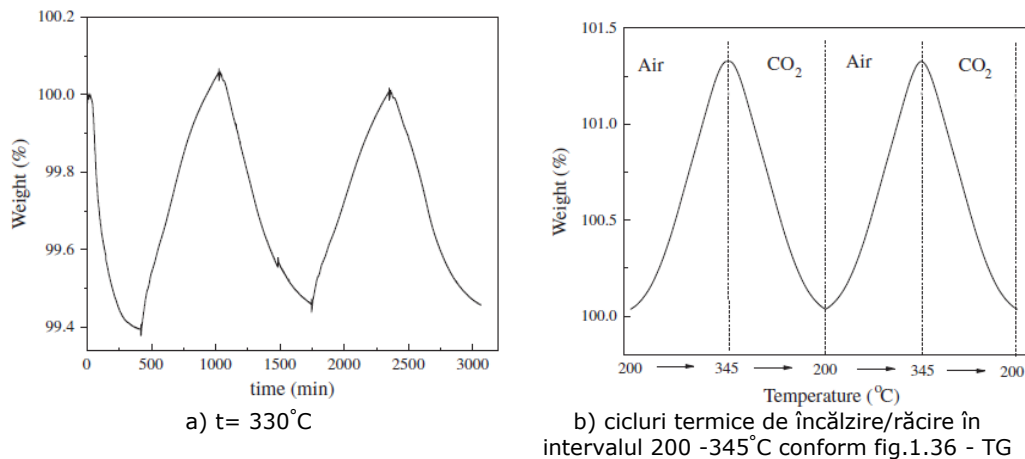


Fig. 1.38. Reprezentare schematică a procesului de absorbție/desorbție a  $\text{O}_2$  pe Y-114 ca adsorbant și  $\text{CO}_2$  ca desorbant [131].

S. Kadota și M. Karppinen relatează că procesul de acceptare sau eliberare a oxigenului este reversibil și este controlat de temperatură și de presiunea parțială a oxigenului [128,130].

În procesul de acceptare/cedare a oxigenului de către cobaltații din seria 114 o caracteristică importantă este capacitatea lor de a se adapta din punct de vedere structural excesului de oxigen, indiferent de tipul simetriei rețelei cristaline pe care o prezintă: hexagonală sau ortorombică.

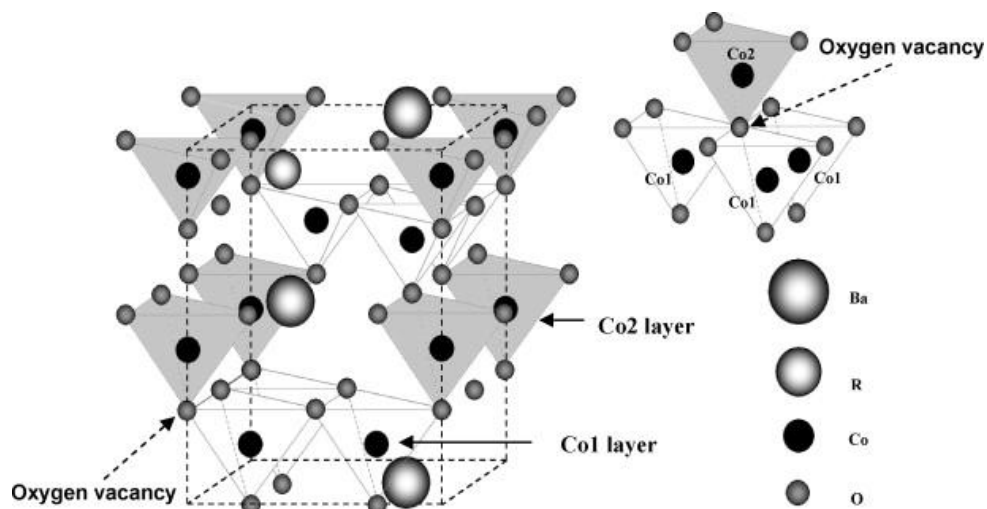


Fig. 1.39. Poziționarea vacanțelor de oxigen în structura stratificată a  $\text{Ln}(\text{R})\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  [125].

În figura 1.39 sunt prezentate pozițiile din structura cristalină a cobaltaților stratificați  $\text{Ln(R)BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  unde există probabilitatea cea mai mare să fie localizate vacanțele de oxigen. Acestea se află în straturile Kagome notate cu Co1. Un număr mare de vacanțe de oxigen în structură contribuie la existența unui flux ridicat de oxigen. Structura stratificată și spațiile largi existente între straturi facilitează încorporarea oxigenului.

Din punctul de vedere al rețelei cristaline globale a cobaltaților stratificați de tip 114, adsorbția atomilor de oxigen suplimentari produce distorsiuni semnificative ale structurii cristaline ortorombice sau hexagonale inițiale și apariția unor straturi ondulate. În figura 1.40 sunt prezentate comparativ proiecții de-a lungul axei [010] ale structurilor  $\text{YBaCo}_4\text{O}_8$ (a) și  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ (b) [133].

Chmaissem și colab. au arătat că atomii de oxigen suplimentari sunt ordonați într-o superstructură cu o unitate de celulă dublată în care au loc deplasări considerabile ale atomilor de oxigen de pe pozițiile inițiale.  $\text{YBaCo}_4\text{O}_8$  formează o superstructură ortorombică mare în raport cu  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  [133,134].

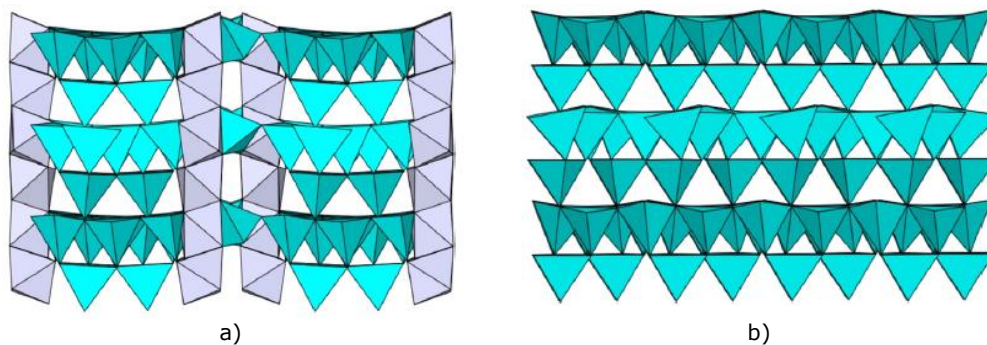


Fig. 1.40. Proiecții de-a lungul axei [010] ale structurilor  $\text{YBaCo}_4\text{O}_8$  (a) și  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  (b) [133].

Simplificat sunt prezentate în figura 1.41 fragmente structurale pentru  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  (a) și  $\text{YBaCo}_4\text{O}_8$  (b), putându-se observa deplasarea drastică a unor atomi de oxigen și a celor două locații noi pentru atomii de oxigen acceptați în structura cristalină perovskitică [133].

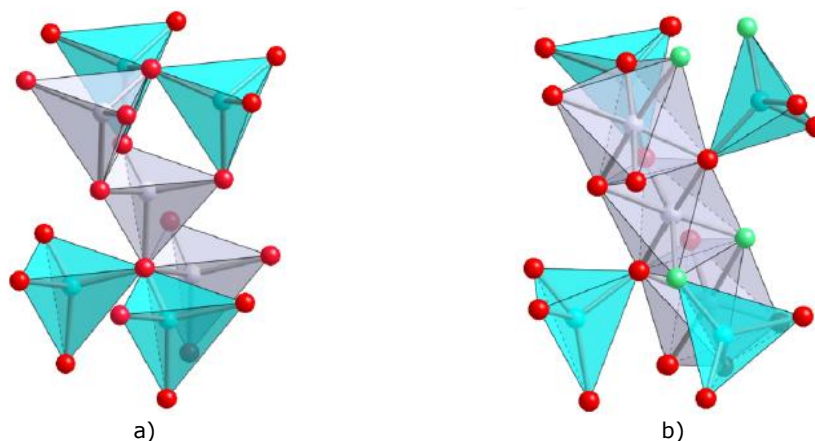


Fig. 1.41. Fragmente structurale ale  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ (a) și  $\text{YBaCo}_4\text{O}_8$  (b) [133].

S-a observat că în structura inițială a  $\text{LnBaCo}_4\text{O}_7$ , lungimea legăturilor  $\text{Co}^{3+} - \text{O}$  din tetraedre este extrem de scurtă (1,75 - 1,78 Å), comparativ cu a legăturilor tetraedrice  $\text{Co}^{2+} - \text{O}$  și cunoscându-se că pentru ionul  $\text{Co}^{3+}$  coordinarea tetraedrică este rară s-a afirmat că aceste tetraedre sunt instabile, dezvoltând o afinitate puternică pentru absorbția oxigenului [133].

Modificările dimensiunilor unității de celulă cristalină au loc ca urmare a rearanjării atomilor de oxigen în rețeaua cristalină ca urmare a excesului de oxigen, rezultând diferite structuri distorsionate față de structura inițială în funcție de conținutul de oxigen suplimentar (în exces).

În cobaltații stratificați de tip 114 hiperstoechiometrici numărul de oxidare global al cobaltului crește de la +2,25 în  $\text{LnBaCo}_4\text{O}_7$  la +2,75 în  $\text{LnBaCo}_4\text{O}_8$ , ajungând +3,00 în  $\text{LnBaCo}_4\text{O}_{8.5}$ .

În tabelul 1.6 sunt prezentate numerele de oxidare medii ale ionilor de cobalt și conținutul de oxigen pentru perovskiții din seria  $\text{LnBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  după preparare și după adsorbția oxigenului, în cele două intervale de temperatură prezentate în termogramele din figura 1.35 [134].

Tabelul 1.6. Numărul de oxidare al ionilor de cobalt și conținut de oxigen ( $7+\delta$ ) în seria  $\text{LnBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  [134].

Ln în $\text{LnBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$	Dy	Ho	Y	Er	Yb	Lu	In
Numărul mediu de oxidare al cobaltului	2,27	2,29	2,23	2,28	2,20	2,22	2,25
Conținutul de oxigen după preparare	7,04	7,08	6,96	7,06	6,90	6,94	7,00
Conținutul de oxigen după adsorbție la temperaturi scăzute	7,77	7,70	7,46	7,68	7,31	7,39	7,14
Conținutul de oxigen după adsorbție la temperaturi ridicate	8,50	8,08	8,32	8,61	7,32	6,97	7,73

Din seria cobaltaților stratificați de tip 114, compusul  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  prezintă o structură destul de flexibilă și poate accepta diverse substituții de cationi [134-137]:

- substituția  $\text{Y}^{3+}$  cu  $\text{Ca}^{2+}$ ;
- substituția ionilor de Co cu Fe, Ni, Zn, Al și Ga.

Substituția chimică are ca scop în primul rând creșterea stabilității structurii de tip 114 la temperaturi ridicate în flux de oxigen prin creșterea temperaturii de descompunere a perovskitului. Studiile efectuate până în prezent arată că elementele care substituie cobaltul nu afectează absorbția oxigenului și prezența lor în structura perovskitică are ca efect îmbunătățirea stabilității  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  în tratamentul termic sub flux de oxigen. De asemenea, din experimentele efectuate până în prezent, se indică faptul că stabilitatea sporită este datorată proprietăților chimice, cum ar fi tăria legăturilor și stabilitatea stării de oxidare a substituentului și, mai puțin, dimensiunilor fizice ale acestor ioni.

Interesantă este substituția posibilă între ionul trivalent  $\text{Y}^{3+}$  cu ionul divalent  $\text{Ca}^{2+}$ ; cu toate că printr-o astfel de substituție volumul unității de celulă crește, ionul de  $\text{Ca}^{2+}$  fiind puțin mai mare decât  $\text{Y}^{3+}$ , stabilitatea scade ușor. Această diferență în cazul de substituție cu cation isovalent a fost atribuită atracției coulombiene slabe în legătura cation-oxigen [136]. Ionul  $\text{Ca}^{2+}$  este raportat ca singurul cation divalent, care poate înlocui complet ioni  $\text{R}^{3+}$  în structura  $\text{LnBaCo}_4\text{O}_7$  [138]. Această substituție non-echivalentă crește valența medie a ionilor de cobalt și produce o serie de

schimbări a structurii cristaline, a proprietăților magnetice și a procesului de adsorbție a oxigenului.

Substituția  $Y^{3+}$  cu  $Ca^{2+}$  în  $Y_{1-x}Ca_xBaCo_4O_7$  produce o transformare structurală a simetriei spațiale a structurii cristaline de la hexagonală, când  $x < 0,6$ , la ortorombică, atunci când  $x > 0,8$ . Mecanismul de transport electronic se consideră că este activat termic până la  $x = 0,2$ , urmat de mici salturi de potențial pentru  $x > 0,2$ . Cel mai probabil și compuși  $Y_{1-x}Ca_xBaCo_4O_7$ , cu  $x > 0,2$ , prezintă o conductivitate mixtă electronică și ionică. Doparea cu  $Ca^{2+}$  crește concentrația găurilor, ceea ce conduce la scăderea coeficienților Seebeck și la scăderea rezistivității electrice, mai ales la temperaturi ridicate. S-a observat că există o corelație strânsă între absorbția oxigenului și conductivitatea electronică în sistemul  $Y_{1-x}Ca_xBaCo_4O_7$  [139]. Rezistivitatea electrică scade cu creșterea temperaturii, compușii prezentând un comportament tipic de semiconductor pe întreg palierul de temperatură. Variația proprietăților electrice este legată de procesul de adsorbție/desorbție a oxigenului. Pentru conductorii de tip p, creșterea conținutului de oxigen ar putea crește concentrația de găuri și astfel se reduce rezistivitatea electrică.

### 1.3. Proprietăți semnificative pentru studiile comportării electrochimice ale cobaltaților

#### 1.3.1. Conductibilitatea mixtă ionică și electronică a perovskitilor

Conductibilitatea mixtă electronică și ionică a cobaltaților recomandă utilizarea acestor materiale ca electrozi în dispozitive electrochimice cum ar fi pile de combustie cu oxid solid (SOFC), senzori de gaz și membrane de separare de gaz [140]. Caracteristicile cele mai importante ale acestor tipuri de materiale sunt conductivitățile lor electrice, inclusiv conductivitatea totală ( $\kappa_{totala}$ ), conductivitatea ionică ( $\kappa_{ion}$ ) și conductivitatea electronică ( $\kappa_{el}$ ). În mod clasic  $\kappa_{totala}$  poate fi ușor măsurată fie prin metoda în curent continuu (metoda în patru puncte) fie prin metoda în curent alternativ (spectroscopie complexă de impedanță); cu toate acestea conductivitățile parțiale  $\kappa_{ion}$  și  $\kappa_{el}$  pot fi doar deduse din  $\kappa_{totala}$  cu ajutorul unor măsurători suplimentare. Una din metode se bazează pe măsurarea numărului de transfer ( $t_{ion}$  sau  $t_{el}$ ) utilizând o celulă compartimentată cu concentrații diferite, metoda fiind limitată la cazul când  $t_{ion}$  sau  $t_{el}$  sunt comparabile [141, 142]. Dacă  $\kappa_{el}$  este mult mai mare decât  $\kappa_{ion}$ , ca și în cazul perovskitilor cobaltului care prezintă o conductivitate mixtă, o diferență foarte mică a potențialului electric face dificilă obținerea unor valori precise a  $\kappa_{ion}$ .

O metodă care ar putea fi utilizată în cazul determinării conductivităților parțiale ionice și electronice ale cobaltaților utilizează un electrod cu rolul de a bloca transportul unui tip de purtători și astfel măsoară conductivitatea celuilalt [143]. Pentru un perovskit cu o conductibilitatea predominant electronică ca electrod utilizat în blocarea fluxului de electroni se poate utiliza oxidul stabilizat de ytriu și zirconi (YSZ). Când  $\kappa_{ion}$  a unui conductor mixt este considerabil mai mare decât cea a electrodului de blocare, este recomandată o măsurare prin metoda în patru puncte [144,143]. Dezavantajele acestei metode sunt determinate de interacțiunea chimică între electrodul de blocare și conductorul mixt la temperaturi ridicate și posibilitatea de scurgere a gazelor [146].

O metodă mai recentă propune determinarea  $\kappa_{ion}$  prin intermediul măsurării coeficientului de difuzie a oxigenului [147].

Din cele explicate mai sus se poate observa că, în general, măsurarea directă a conductivității parțiale a componentei minoritare a unui conductor mixt este dificilă prin tehnici convenționale.

Riessa folosește o metodă denumită "*zero, forța de conducere*" pentru a măsura conductivitatea ionică a unui conductor mixt [148,149]. Prin scurtcircuitarea externă un conductor mixt este supus unui gradient de oxigen, iar conductivitatea ionică a acestuia poate fi derivată din curentul cauzat de conducția ionică. Cu toate acestea, această metodă este adecvată în special pentru măsurarea unei presiuni parțiale  $P_{O_2}$  – independența de conductivitate ionică a oxigenului în perovskit. Altfel, se obține numai o conductivitate medie.

Metoda cea mai exactă pentru măsurarea conductivității parțiale ionice a unui perovskit ( $YBa_2Cu_3O_6$ ) a fost descrisă de către Patrakev și colab., care adoptă o metodă de permeabilitate a oxigenului în perovskit și măsoară cu exactitate dependența dintre presiunea parțială a oxigenului și conductivitatea ionică a perovskitului. Măsurarea a fost realizată sub un mic gradient al  $P_{O_2}$  [150].

### 1.3.2. Nonstoechiometria oxigenului în cobaltați

Nonstoechiometria oxigenului în cobaltați se referă la un exces sau o lipsă de oxigen în materialul oxidic, aceasta nefiind într-un raport molar în comparație cu metalul de bază. Se cunosc patru cauze principale care au ca efect nonstoechiometria oxigenului în rețelele cristaline ale perovskitelor, prezentate în tabelul 1.7. Primele două cauze au ca efect un exces de oxigen în rețeaua cristalină a perovskitului, în timp ce ultimele două au ca rezultat un deficit de oxigen [151].

Tabelul 1.7. Efectele nonstoechiometriei oxigenului asupra structurii cristaline.

Cauza nonstoechiometriei oxigenului	Descriere	Efect asupra structurii cristaline
atomi de oxigen interstițiali	Există spațiu liber suficient în structura perovskitică pentru intercalarea de ioni suplimentari de oxigen	Exces de oxigen
goluri (vacante) cationice	Oxigenul este strâns legat de cationi într-un mod care lasă spații libere în structură	
goluri (vacante) de oxigen	Există goluri în rețelele închise ale oxigenului	Deficiența de oxigen
cationi interstițiali	Există cationi suplimentari amplasați în spațiul lăsat liber de-a lungul structurii închise a oxigenului.	

Aceste cauze structurale având ca efect nonstoechiometria oxigenului poate apărea aleatoriu sau într-un mod ordonat în rețeaua cristalină a perovskitului. Fiind o caracteristică a oxizilor și perovskitelor metalelor tranziționale acest fenomen poate fi explicat prin configurația electronică a acestora, cu mai multe stări de oxidare care permit stabilizarea deformării structurale; în tabelul 1.7 sunt prezentate efectele nonstoechiometriei oxigenului asupra structurii cristaline a perovskitelor cobaltului.

Spre deosebire de oxizii cobaltului care pot elibera oxigenul prin încălzire, conform celei de-a doua legi a termodinamicii demonstrată experimental [152], perovskiții nonstoechiometrici ai cobaltului prezintă un interes crescut deoarece aceștia pot stoca și elibera reversibil oxigen chiar și la temperaturi moderate într-un proces ce decurge cu viteză ridicată. Procesul reversibil de absorbție/desorbție a oxigenului poate fi controlat atât prin schimbarea temperaturii atunci când se lucrează într-o atmosferă care conține oxigen cât și prin schimbarea fluxului oxidant de gaz cu unul reducător. O metodă nouă, cea electrochimică, care va evidenția acest proces reversibil bazat pe nonstoechiometria oxigenului va fi studiată în partea experimentală a acestei teze pentru perovskiții cobaltului de tip 112 și 114.

### 1.3.3. Electrochimia perovskiților cobaltului

Interesul pentru studiile electrochimice a mării familii a perovskiților a fost descris de un studiu sintetic al cercetărilor efectuate în mai mulți ani, de către Bockis și Otagava în 1983, prin studiul proprietăților electrocatalitice a oxizilor de tip perovskit [153] și apoi prin studiul mecanismului de degajare a oxigenului pe perovskiți [154], prin utilizarea în celulele electrochimice a electrozilor din materiale ceramice cu structură de perovskit.

Studiile ulterioare s-au concentrat mai ales pe demonstrarea proprietăților electrocatalitice în procesul de degajare și stocare a oxigenului, mai ales prin metode fizice. Compușii cobaltului cu structură de perovskit au fost în centrul cercetărilor încă de la începutul studiilor electrochimice din acest domeniu, iar în anul 1980 Meadowcraft a fost primul care a demonstrat concret proprietățile electrocatalitice ale perovskitului  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_3$  [155]. Anterior studiilor sale, Tseung et al [156] au demonstrat comportamentul reversibil al compusului  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{CoO}_{3-y}$  utilizat ca electrod de oxigen.

Un studiu amplu pe perovskitul cobaltului  $\text{La}_{1-x}\text{A}_x\text{CoO}_{3-y}$  (A=Sr, Ba) a fost realizat în 1974 de către Buren și colab. [157,158]. Aceștia au fost primii care au introdus noțiunea de nonstoichiometrie în oxigen a compusului ( $y$ -variabil) și au realizat primele studii cinetice folosind acest perovskit ca electrod, calculând coeficientul de difuziune a oxigenului în structura compusului cu ajutorul ecuațiilor tridimensionale. Interpretările datelor obținute considerate ca fiind rezultatul unor relații empirice la momentul respectiv au fost confirmate ulterior prin determinări experimentale obținute cu ajutorul aparaturii moderne.

Mecanismul reacției de absorbție/desorbție a oxigenului în compusul  $\text{La}_{0.5}\text{Ba}_{0.5}\text{CoO}_{3-y}$  cu ajutorul studiilor voltametrice și de impedanță electrochimică a fost studiat de către Kobussen [159,160].

Un aport important în electrochimia perovskiților a fost adus de către Wattiaux și Grenier, cercetările acestora orientându-se mai ales în domeniul proceselor de absorbție/desorbție a oxigenului în rețeaua perovskiților în mediu bazic, încercând să descrie un posibil mecanism al acestor procese [159-167].

Compușii cobaltului de tip 114 cu structură de perovskit fiind descoperiți relativ recent nu au constituit până în prezent obiectul unui studiu al comportării electrochimice în diferite medii de reacție, datele existente în literatura de specialitate referitoare la acest subiect sunt puține și se referă mai ales la studii structurale, termice și magnetice efectuate în special pentru a demonstra posibilitatea de utilizare a acestora ca senzori de oxigen la temperaturi ridicate.

Cele prezentate mai sus au constituit punctul de pornire al studiilor electrochimice pentru compușii cobaltului de tip M-114 și M-112 (unde M = Y, Ca) prezentate în această teză.

Pentru îndeplinirea acestui deziderat, cunoscându-se complexitatea structurală și morfologică a compușilor studiați, experimentele electrochimice au ca punct de pornire comportarea electrochimică a cobaltului în soluții apoase la diferite valori ale pH-ului.

Comportarea electrochimică complexă a cobaltului în diferite soluții de electrolit a fost studiată de către K.M. Ismail și W.A. Badawy, rezultatele fiind publicate în 2000 [168,169]. Comportarea electrochimică a oxidului de cobalt  $\text{Co}_3\text{O}_4$ , folosit ca precursor în sinteza compușilor de tip M-114, a fost studiată de către N.Spataru et al [170].

În continuare sunt prezentate câteva date generale privind comportarea electrochimică a cobaltului în mediu de reacție alcalin. În figura 1.42 este prezentată voltamograma ciclică trasată pe electrod de cobalt în soluție de KOH 0,2 M la 25°C cu o viteză de polarizare  $dE/dt=10 \text{ mV s}^{-1}$  [168]. Autorii precizează faptul că forma curbei de polarizare prezentată în figură este valabilă pentru o soluție de electrolit alcalin (KOH) cu concentrație cuprinsă în intervalul 0,2 – 1 M.

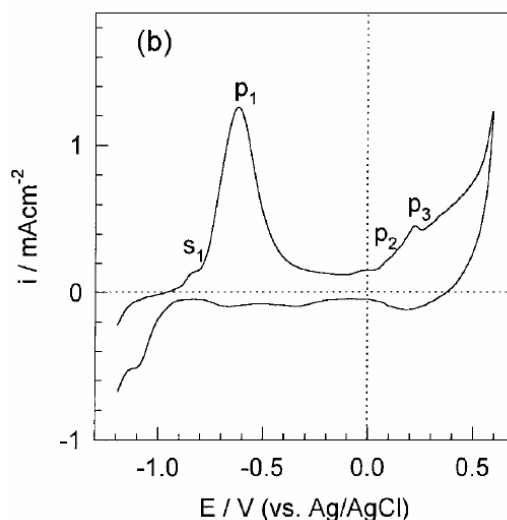
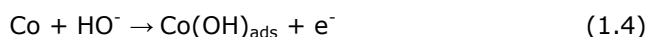


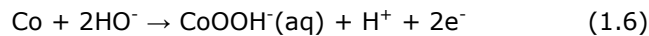
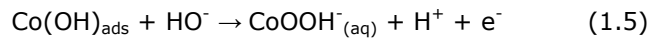
Fig.1.42. Voltamograma ciclică trasată pe electrod de cobalt în soluție de KOH 0,2 M, la 25°C, cu viteza de polarizare de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  [168].

Datorită faptului că în studiile comportării electrochimice a perovskitelor M-114 ( $M = \text{Y, Ca}$ ) s-a lucrat și la concentrații de electrolit alcalin mai mici de 0,2 M, respectiv KOH 0,1 M, în figura 1.43 este prezentată voltamograma ciclică trasată pe electrod de cobalt în soluție de KOH 0,05 M la 25°C cu o viteză de polarizare  $dE/dt=10 \text{ mV s}^{-1}$  [168]. Determinările experimentale evidențiază faptul că forma voltmogramelor prezentată în figura 1.43 este specifică pentru comportarea electrochimică a cobaltului în electroliti alcalini cu o concentrație  $C \leq 0,1 \text{ M}$ .

Din analiza voltamogramelor prezentate în figurile 1.42 și 1.43 se observă că la o valoare a potențialului de aproximativ -0,8 V apare un mic umăr distinct  $s_1$  atribuit reacției 1.4 de formare a  $\text{Co(OH)}_{\text{ads}}$  pe suprafața electrodului:



Primul pic anodic  $p_1$ , se înregistrează la o valoare a potențialului de aproximativ  $-0,8$  V, acesta fiind mai pronunțat în cazul soluțiilor concentrate de KOH (0,2- 1,0 M) indicând o reactivitate crescută a cobaltului în aceste soluții. Picul  $p_1$  este atribuit unor procese combinate dizolvare-pasivare care au loc la interfață metal soluție de electrolit. Procesul de dizolvare se referă la dizolvarea stratului adsorbit de  $\text{Co(OH)}_{\text{ads}}$  de pe suprafața electrodului și/sau a dizolvării unei mici cantități de cobalt din structura electrodului, conform reacțiilor:



Reacția 1.5 are loc la suprafața electrodului acoperit cu  $\text{Co(OH)}_{\text{ads}}$  iar reacția 1.6 are loc pe suprafața neacoperită cu  $\text{Co(OH)}_{\text{ads}}$  sau în interiorul electrodului.

Procesul de pasivare presupune formarea unei pelicule de oxid CoO sau oxid hidratat  $\text{Co(OH)}_2$  pe suprafața electrodului, descris de reacțiile 1.5 - 1.6 de la suprafața electrodului acoperit cu  $\text{Co(OH)}_{\text{ads}}$ , respectiv 1.7 - 1.10 din interiorul electrodului:

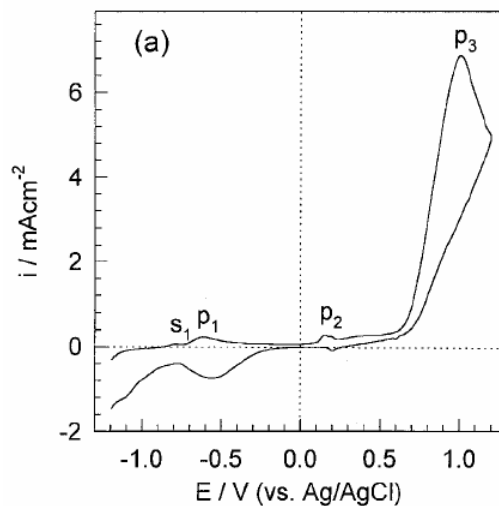
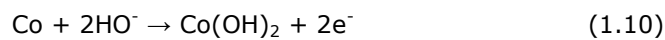
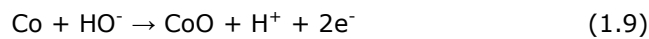
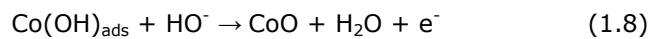
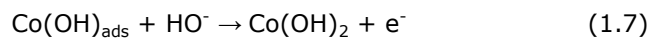
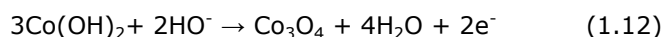
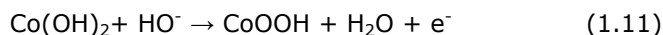


Fig.1.43. Voltamograma ciclică trasată pe electrod de cobalt în soluție de KOH 0,05 M, la 25°C, cu viteza de polarizare 10  $\text{mV s}^{-1}$  [243].

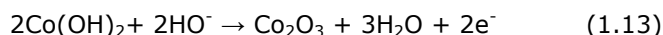
Un alt pic anodic  $p_2$  este observat la aproximativ 0,2 V indiferent de concentrația soluțiilor de hidroxid alcalin folosite. Acesta este atribuit conversiei stratului exterior al peliculei de hidroxid de cobalt  $\text{Co(OH)}_2$ , format pe suprafața



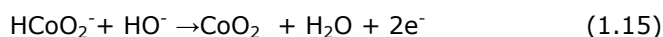
electrodului la amestecul de oxizi ai cobaltului Co(II), respectiv Co(III) și anume  $\text{Co}_3\text{O}_4$ . Acest proces are loc exclusiv la interfața peliculă de oxid-soluție de electrolit, conform reacțiilor:



Al treilea pic anodic  $p_3$  apare la o valoare a potențialului de aproximativ +0.25 V pentru concentrații ale electrolitului de peste 0,2 M și caracterizează procesul de formare a oxidului de cobalt(III):

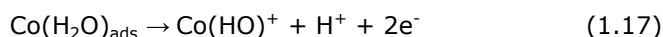


În electroliți cu o concentrație redusă de KOH ( $\leq 0,1$  M) picul anodic  $p_3$  se înregistrează la un potențial de aproximativ +1,0 V. Chiar înaintea degajării oxigenului, acesta fiind atribuit unui proces mixt dizolvare-precipitare conform reacțiilor:

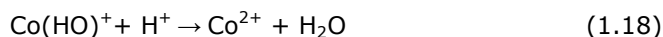


La parcurgerea domeniului de potențial în sens invers se observă existența unui curent catodic mic și lipsa picurilor pronunțate pentru procesele de reducere care au loc în soluții alcaline. Această comportare electrochimică se datorează formării peliculei de oxid de cobalt pe suprafața electrodului, peliculă cu rol pasivator care asigură o protecție anticorozivă electrodului și totodată poate fi redusă greu în mediu bazic. Viteza de dizolvare a oxidului de cobalt fiind foarte mică explică existența curenților catodici relativi mici. De asemenea, se poate observa că în cazul electrochimiei cobaltului în soluții alcaline procesele au o reversibilitate incompletă.

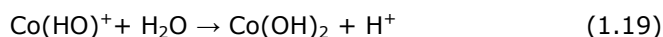
Comportarea electrochimică a cobaltului în electrolit neutru (pH=7) este descrisă de următoarele reacții la polarizare anodică [169]:



Secvența de reacții depinde de pH-ul soluției. O creștere pronunțată a acidității soluției în imediata apropiere a electrodului nu este dorită, caz în care mecanismul reacțiilor ar fi cel corespunzător mediului electrolitic acid, consecința fiind dizolvarea electrodului cu formare de ioni  $\text{Co}^{2+}$ , conform reacției:



Dacă pH-ul este menținut la o valoare cât mai apropiată de 7, au loc reacțiile de pasivare 1.19 - 1.20, peliculele de pasivare formate sunt stabile, iar dizolvarea cobaltului este evitată:



Formarea și îngrosarea peliculelor în procesul de pasivare al electrodului de cobalt în mediu neutru sunt rezultatul desfășurării concomitente a celor două reacții la electrod, cu formarea unei pelicule mixte din cei doi compuși  $\text{Co}(\text{OH})_2$  și  $\text{CoO}$  pe suprafața electrodului. Ponderea din cei doi componenți ai peliculei pasivatoare este în funcție de mecanismele celor două procese, care implică reacții chimice și electrochimice.

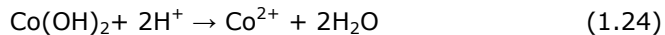
Important de menționat este stabilitatea compușilor formați prin oxidarea anodică a electrodului de cobalt în mediu de reacție neutru, fapt ce va fi util ulterior în alegerea acestui mediu de reacție în studiul comportării electrochimice a oxiziilor metalici micști  $\text{MBaCo}_2\text{O}_5$  și  $\text{MBaCo}_4\text{O}_7$  ( $M = \text{Y}, \text{Ca}$ ).

Electrochimia cobaltului în mediu de electrolit acid este mult mai simplă, procesele care au loc la polarizare anodică sunt descrise de reacțiile 1.21-1.22 și au ca rezultat dizolvarea electrodului de cobalt cu formare de ioni metalici:



Reacția 1.22 având loc la potențiale pozitive mari, peste 1,82 V/Ag/AgCl, are loc concomitent cu procesul de degajare a oxigenului.

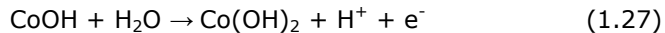
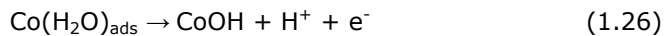
De asemenea, procesul de dizolvare are loc și în cazul în care suprafața electrodului este acoperită cu un strat de oxid sau hidroxid pasivator, procese descrise de reacțiile:



Aceste procese electrochimice au loc simultan cu procesele chimice de dizolvare a celor doi compuși [169].

Mediul de reacție acid este utilizat de cele mai multe ori în scopul activării suprafeței electrodului de cobalt.

Formarea peliculelor pasivatoare la suprafața electrodului este posibilă și în mediu electrolitic acid prin implicarea moleculelor de apă care sunt adsorbite pe suprafața electrodului, conform următoarelor reacții [169]:

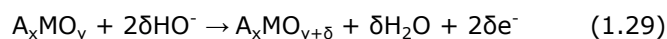


Activarea și pasivarea suprafeței electrodului de cobalt se datorează proceselor simultane controlate de către potențialul electrodului și condițiile de polarizare.

Literatura de specialitate conține puține informații cu privire la comportarea electrochimică a perovskiților în medii apoase de electroliti și exclusiv toate aceste studii se referă la medii alcaline de electrolit. Aceasta se datorează în special complexității mecanismelor care apar la interfața perovskit-soluție de electrolit. În

Încercarea de a demonstra posibilitatea intercalării oxigenului în rețeaua cristalină a unui perovskit simplu, J.C. Grenier și colab. prezintă în studiul lor o voltamogramă ciclică trasată pe un electrod dintr-un oxid al unui metal tranzițional (3d) și consideră că forma acesteia este general valabilă pentru comportarea perovskitelor simpli cu formula generală  $A_xMO_y$  [166].

Din analiza voltamogramei (figura 1.44) se poate observa existența unui palier de oxidare (notat cu  $O_1$ ) care variază în intervalul 0,35 – 0,7 V în funcție de tipul metalului 3d utilizat. Reacția de electrod corespunzătoare este:



La polarizare anodică, la peste 0,7 V, are loc procesul de degajare al oxigenului conform reacției:

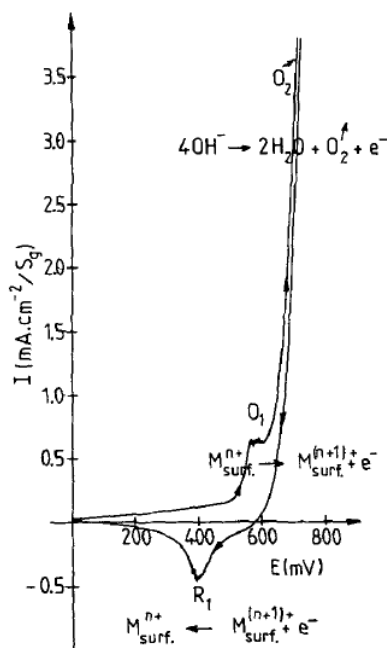
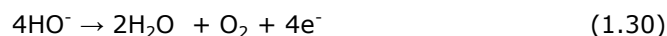


Fig. 1.44. Voltamogramă ciclică tipică obținută pe un oxid al unui metal tranzițional (3d) în mediu alcalin [166].

Prin baleierea potențialului în sens invers se observă un pic catodic de reducere (notat cu  $R_1$ ), atribuit procesului de reducere a metalului tranzițional 3d din structura perovskitului de la  $M^{(n+1)+}$  la  $M^{n+}$ .

Mecanismul procesului de oxidare pe baza studiilor voltametrice efectuate de către J.C. Grenier et al., este unul orientativ și este compus din două etape distincte. În prima etapă are loc oxidarea suprafeței electrodului prin interacțiunea cu speciile electroactive existente în compoziția electrolitului, în special ionii  $HO^-$ , iar în a doua etapă are loc procesul de oxidare în interiorul electrodului prin difuzia speciilor încărcate sau nu electric (atomi, ioni sau electroni), acestea putând fi

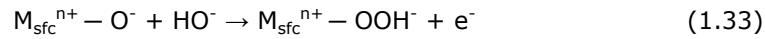
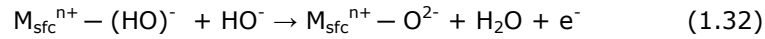
aceleași specii electroactive care participă la desfășurarea reacției de la suprafața perovskitului [166].

O alternativă a acestui mecanism este cel propus de către Goodenough și colab. [171]. În timpul desfășurării procesului de electrod, coordonarea maximă cu oxigenul a atomilor metalici (M) este realizată prin legarea oxigenului prezent în moleculele de apă ale electrolitului, urmată de schimbul de protoni din H<sub>2</sub>O coordonată cu speciile active HO<sup>-</sup> pentru a menține constant pH-ul soluției de electrolit în vecinătatea suprafeței electrodului. Cantitatea de sarcină prezentă la interfața oxidului mixt – soluție alcalină de electrolit rămâne constantă.

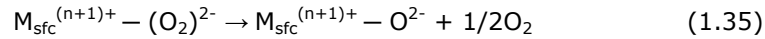
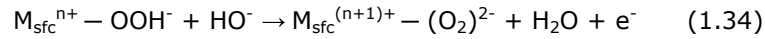
Mecanismul propus de către Goodenough este acceptabil cu condiția ca echilibrul reacției:



să nu fie deplasat semnificativ spre stânga. Dacă această condiție este îndeplinită comportarea electrochimică a unui ion al unui metal tranzitional (M) din perspectiva reacției de absorbție a oxigenului poate fi descrisă cu ajutorul reacțiilor:

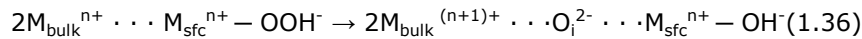


dacă la suprafața electrodului are loc echilibrul descris de reacția 1.31, absorbția oxigenului pe suprafața oxidului poate fi activată prin atacul grupărilor HO<sup>-</sup> din soluția de electrolit. Echilibrul existent la interfața electrod-soluție de electrolit impune un mecanism posibil în două etape pentru procesul de intercalare a oxigenului în rețeaua cristalină a perovskitului, conform reacțiilor:



Ecuția 1.35 este de fapt o întoarcere a suprafeței la condiția de echilibru 1.31 și reluarea mecanismului de reacție conform etapelor descrise de ecuațiile 1.32 - 1.35.

Difuzia și absorbția oxigenului în spațiile interstițiale ale structurii cristaline a perovskiților are loc numai în etapele descrise de ecuațiile 1.33 și 1.34. Prin urmare, se poate afirma că procesul de inserție a oxigenului în structura perovskitului depinde de potențialul la care este polarizat electrodul. Inserția oxigenului începe la valoarea potențialului corespunzătoare începutului procesului de degajare a oxigenului de pe suprafața electrodului, desfășurându-se concomitent cu aceasta, mai ales în condițiile în care se continuă polarizarea electrodului spre valori mai mari. În cazul în care etapa descrisă de reacția (1.35) este determinantă de viteză, are loc procesul de inserție a oxigenului în interiorul electrodului:



La finalul reacției, suprafața oxidului mixt se găsește în condițiile descrise de ecuația (1.32), ulterior mecanismul fiind reluat din acest punct.

Pentru ca procesul (1.36) să fie posibil și să concureze cu cel descris de ecuațiile (1.34, 1.35), este necesar ca ionii de oxigen inserați în spațiile interstițiale

din structura perovskitului să aibă o mobilitate ridicată la temperatura la care se efectuează măsurările, de cele mai multe ori temperatură ambiantă.

De asemenea, se poate spune că, și echilibrul (1.31) joacă un rol semnificativ în mecanismul procesului de difuzie a oxigenului de la suprafața electrodului către interiorul acestuia. Transferul unui electron de la ionul  $O_i^{2-}$  către  $M_{\text{bulk}}^{(n+1)+}$  conduce la obținerea unei specii mobile  $O_i^-$ , iar acest electron poate fi returnat speciei ionice mobile după încheierea procesului de difuzie, fiind transportat simultan cu ionul mobil către suprafața oxidului mixt.

Modalitățile de difuzie și inserție a oxigenului în rețeaua cristalină a unui perovskit sunt prezentate schematic de J.C. Grenier et al., în studiul referitor la intercalarea-dezintercalarea oxigenului în procesele care au loc în chimia solidului [172]. În figurile 1.45 a și b sunt reprezentate la modul general principalele tipuri structurale ale perovskitelor studiate cu spațiile libere în care va difuza și apoi se va intercalara oxigenul [53].

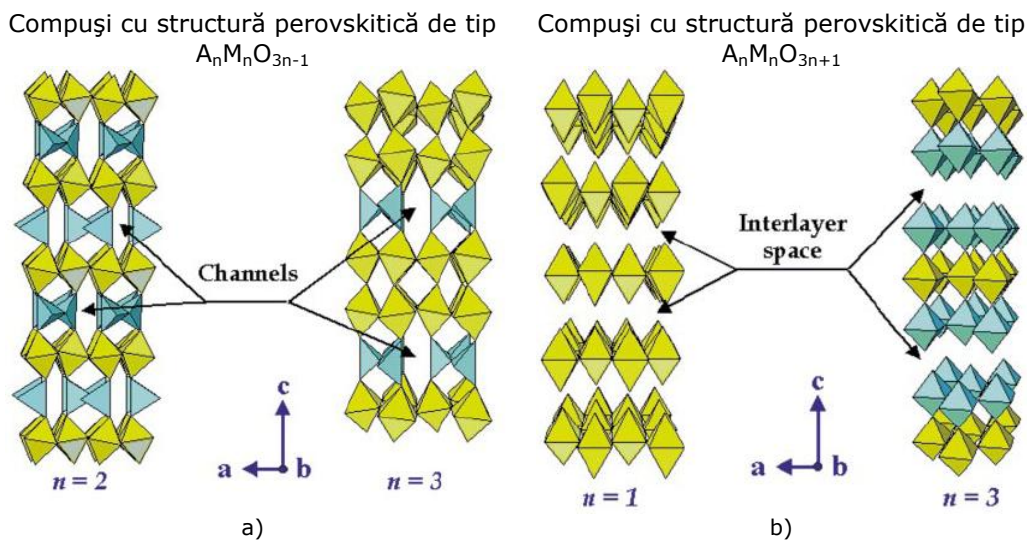


Fig. 1.45 – Spațiile din structura perovskitelor unde este posibilă intercalarea oxigenului prin metode electrochimice [53].

Structurile perovskitelor în funcție de conținutul de oxigen prezentate în figura 1.45 arată canalele și spațiile dintre straturile existente în structura cristalină a perovskitelor stratificate unde este permisă intercalarea oxigenului.

## 1.4. Aplicații ale perovskitelor cobaltului

### 1.4.1. Membrane

Perovskitii cobaltului, atât  $MCoO_3$ , cât și cei de tip 112 și 114 fiind conductori electrici micști, ionici și electronici, pot fi utilizați ca membrane ceramice dense pentru separarea oxigenului din aer, prin utilizarea proprietății conductoare a ionilor de oxigen. În cazul acestor membrane termenul de "conductivitate ionică" este utilizat explicit pentru conductivitatea ionilor de oxigen.

O metodă inovatoare de producere a oxigenului este separarea din aer a acestuia printr-o membrană confecționată din conductori de ioni de oxigen. În prezent, mai multe materiale conductoare de ioni de oxigen sunt dezvoltate pentru a se potrivi la o varietate de nevoi impuse de aplicațiile practice. Între acestea se disting și materialele oxidice cu structură perovskitică și implicit și perovskitii cobaltului.

Spre deosebire de procesele tradiționale de separare a oxigenului prin metoda criogenică de distilare fracționată, această nouă tehnologie care utilizează o membrană perovskitică ar putea fi exploatată pentru a dezvolta un nou proces de separare a oxigenului, care ar permite funcționarea continuă concomitent cu creșterea economiilor de energie [173].

Structurile perovskitelor cobaltului descrise în subcapitolele anterioare arată că în rețelele cristaline ale acestora se găsesc așa numitele locuri vacante, posibil a fi ocupate de către ionii de oxigen. Perovskitii stratificați ai cobaltului de tip 112 și 114 au o structură ordonată în care ionii lantanidelor și metalelor alcalino-pământoase ocupă poziția din substraturile  $\text{LnO}_8$  iar vacanțele oxigenului sunt localizate în straturi. Structura ideală a acestor familii de compuși poate fi reprezentată ca o înșiruire de secvențe de straturi suprapuse de forma...| $\text{LnO}_8$ | $\text{CoO}_2$ | $\text{BaO}$ | $\text{CoO}_2$ .

Utilizarea ca membrană a unui perovskit stratificat cu o astfel de alternare a planurilor conduce la reducerea puterii de legare a oxigenului și oferă canale tubulare libere pentru deplasarea ionilor crescând teoretic difuziunea oxigenului cu mai multe ordine de mărime [174,175].

Ionii de oxigen nu pot fi singurii purtători de sarcină mobili în perovskitii cu proprietăți conductoare. Electronii sau golurile de electroni pot cauza conductivitate electrică semnificativă. Perovskitii care prezintă conductivitate atât ionică cât și electronică sunt numiți materiale cu proprietăți conductoare mixte ionice și electronice (MIEC). O membrană MIEC, este semipermeabilă pentru oxigenul gazos cu un factor de separare teoretic de 100% [176,177]. Mecanismul de permeabilitate a oxigenului prin aceste membrane perovskitice este prezentat în figura 1.46 [178].

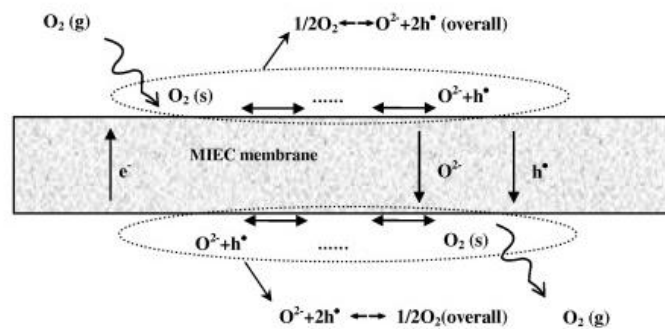


Fig. 1.46. Mecanismul detaliat al proceselor care au loc într-o membrană perovskitică de tip MIEC pentru separarea oxigenului din aer [178].

Transportul net al oxigenului prin membrană cuprinde mai multe procese. Pe partea de alimentare cu flux de aer a membranei moleculele de oxigen ajunse prin difuzie pe suprafața perovskitelui vor disocia. Atomii de oxigen formați se absorb în membrana MIEC și se încarcă electric cu câte doi electroni după care vor fi încorporați în substraturile rețelei cristaline ale perovskitelui sub formă de anioni de

oxigen și se vor poziționa pe locurile vacante ale oxigenului. Transportul oxigenului prin membrana confecționată din perovskit se produce, de obicei, printr-un proces în salturi, denumit mecanism vacant. Ionii de oxigen difuzează la partea permeabilă a membranei, unde eliberează electronii, formează atomi de oxigen care se desorb de pe membrană și vor forma molecule de oxigen, rezultatul fiind un flux net de oxigen pur pe partea permeabilă a membranei [174-178]. Curentul ionic reprezentat de transportul ionilor de oxigen prin membrană este contraechilibrat de transportul de electroni spre partea de alimentare cu flux de aer, menținându-se astfel echilibrul electric în cadrul materialului perovskitic [178].

Transportul oxigenului printr-o membrană MIEC este îngreunată de rezistența la difuzie a ionilor de oxigen prin membrană și de viteza reacțiilor de suprafață de pe fiecare parte a membranei (acceptarea și cedarea electronilor). O modalitate de a crește viteza de pătrundere a oxigenului este de a reduce grosimea membranei.

O altă posibilitate practică de utilizare a acestor membrane perovskitice ar fi cuplarea la o reacție oxidativă, cum ar fi oxidarea parțială a metanului la gaz de sinteză, care ar permite desfășurarea celor două procese într-o singură etapă. În acest mod s-ar simplifica foarte mult designul reactorului, s-ar îmbunătăți siguranța de operare al acestuia, ar crește selectivitatea pentru formarea produsului, și cel mai important, s-ar reduce costurile operaționale [179-181].

#### 1.4.2. Senzori

Progresele recente în tehnicile de sinteză și de producție a nanomaterialelor au creat oportunități considerabile pentru dezvoltarea de noi senzori de gaze. Materiale nanostructurale cum sunt perovskitii sunt deosebit de atractive în domeniul senzorilor de gaz având rolul de a îmbunătăți sensibilitatea și timpul de răspuns al acestora [182]. Îmbunătățirile așteptate, practic, se bazează pe suprafețe active mari și dimensiuni a cristalitelor redusea materialelor perovskitice în comparație cu cele oferite de materialele microcristaline convenționale. Mecanismul de detectare se bazează pe efectul speciilor de gaze asupra suprafeței de reacție a perovskitului modificând concentrația de electroni/goluri pe banda de conducție a materialului de detectare având ca efect crearea unui strat încărcat cu sarcină în funcție de tipul semiconductorului *n* sau *p* [183].

Un material potrivit pentru a fi senzor de gaz nu trebuie să aibă numai o structură electronică adecvată și o afinitate bună cu gazele țintă, ci trebuie să îndeplinească o serie de alte cerințe, cum ar fi ușurința de fabricare, stabilitate hidrotermală, rezistența la otrăvire și adaptabilitate cu tehnologiile existente. Prin urmare, alegerea materialului este de obicei o soluție de compromis; motiv pentru care s-au dezvoltat o gamă largă de materiale, fiecare pentru o anumită aplicație. Diferența energetică de bandă de 3-4 eV tipică pentru perovskitii simplii cu formula  $ABO_3$  și stabilitatea termică ridicată a acestora îi clasifică ca alegeri interesante pentru materialele sensibile la gaz [184-186]. În plus, diferența dintre dimensiunea cationilor A și B le face flexibile pentru o varietate de adaosuri dopante permițând controlul proprietăților semiconductoare [187].

Cobaltații au fost studiați ca senzori pentru diferite gaze, cum ar fi CO [188,189],  $NO_2$  [190],  $CH_4$  [191]. De exemplu, pelicule groase de  $LaCoO_3$  au fost folosite pentru detectarea a 100 ppm de CO în aer uscat în intervalul de temperatură de 170 -250°C [189].

### 1.4.3. Pile de combustie

Pilele de combustie cu oxid solid prezintă interes tehnologic în special datorită modului eficient în care realizează conversia energiei printr-o metodă cu emisii poluante minime [192,193].

Posibilitatea de utilizare a perovskitilor cobaltului în pilele de combustie de tip SOFC reprezintă una din aplicațiile cele mai intens studiate în ultima perioadă.

Pilele de combustie sunt dispozitive de conversie a energiei, care produc energie electrică și termică prin combinarea electrochimică a unui combustibil cu un oxidant [194], fără limitarea Carnot. Pilele de combustie de temperatură ridicată, de exemplu, pilele de combustie cu oxid solid (SOFC), funcționează până la 1000°C și pot utiliza hidrogen, gaze naturale, sau hidrocarburi; aceste sisteme ecologice de producere a energiei sunt considerate extrem de eficiente cu un randament de curent cuprins în intervalul 50-65% [195].

Reprezentarea schematică a unei astfel de pile de combustie este prezentată în figura 1.47 [196]. Din punct de vedere constructiv pila de tip SOFC constă din doi electrozi sandwich aranjați în jurul unui electrolit ceramic dur.

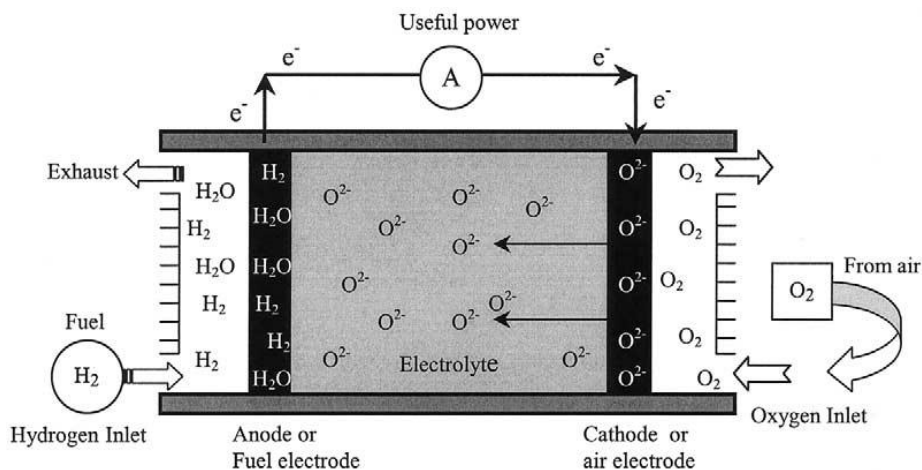


Fig. 1.47. Reprezentarea schematică a unei pile de combustie de tip SOFC bazată pe conductori de ioni de oxigen [196].

Pentru a putea fi utilizați ca materiale catodice de înaltă performanță în pilele de combustie SOFC perovskitii cobaltului trebuie să prezinte următoarele caracteristici:

- conductivitate electronică și ionică adecvată;
- activitate catalitică mare pentru procesul de reducere a oxigenului;
- stabilitate chimică și interacțiuni relativ scăzute cu electrolitul;
- compatibilitate ridicată cu componentele pilei de combustie.

Procesele catodice din SOFC sunt considerate ca fiind asociate cu absorbție, desorbție, difuzie de oxigen și electronare.

În figura 1.48 sunt prezentate schematic procesele catodice care au loc într-o pilă de combustie de tip SOFC. Reducerea oxigenului începe fie la suprafața electrodului fie la interfața electrod-electrolit. Primul rol al catodului este acela de a cataliza procesul prin care moleculele de oxigen sunt disociate în atomi care ulterior sunt încărcăți electric în reacția de reducere de la electrod și apoi sunt încorporați în



electrolit. În selecția materialului catodic activitatea electrocatalitică este un parametru important care trebuie luat în considerare concomitent cu proprietăți conductoare mixte electronice și ionice ridicate ale acestuia.

Stabilitatea chimică a materialului este esențială, fiind necesar a fi studiate nu numai stabilitatea termică în aer ci și compatibilitatea acestuia cu electrolitul din pila de combustie și cu materialele utilizate la interconexiuni. În cazul utilizării materialelor perovskitice stabilitatea chimică a acestora poate fi estimată din stabilitatea valenței cationilor în oxizi binari constituenți și stabilitatea energiei de formare a rețelei de perovskit din oxizii precursori, având o corelație puternică cu factorul de toleranță al rețelei perovskitului.

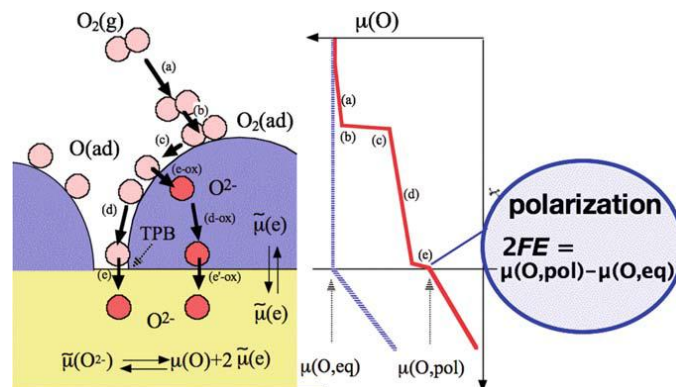


Fig. 1.48. Reprezentarea schematică a proceselor catodice în pila de combustie SOFC [194].

Un alt aspect semnificativ îl constituie morfologia catodului și anume microstructura perovskitului care trebuie să fie menținută în timpul funcționării pe termen lung. În general, modificările morfologice ale acestor compuși pot fi cauzate de procesul de sinterizare al acestora. Stabilitatea morfologică este atribuită difuzibilității cationice. Aceasta trebuie să fie suficient de mică pentru a menține microstructura în starea obținută prin sinterizare pentru o durată de lungă durată [197,198].

Capacitatea de expansiune a rețelei cristaline este, de asemenea, un factor important în selecția perovskitelor cobaltului ca material catodic pentru SOFC.

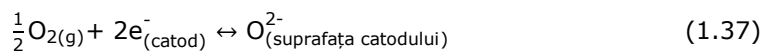
Expansiunea chimică depinde liniar de concentrația golurilor din rețeaua cristalină fiind în concordanță și cu nonstoechiometria oxigenului în perovskit.

Principalul dezavantaj al pililor de combustie de tip SOFC îl reprezintă regimul de lucru al acestora la temperaturi foarte ridicate de până la  $1000^\circ\text{C}$ , fiind utilizate doar în aplicații de cogenerare a energiei termice și electrice. Aceste temperaturi ridicate de operare, duc la costuri ridicate, în principal din cauza materialelor utilizate în echiparea lor, care trebuie să reziste la problemele degradării chimice și microstructurale a electrozilor în urma ciclurilor termice repetate la valori ridicate. De asemenea, o problemă costisitoare o reprezintă și interconexiunile și schimbătoarele de căldură care echipează aceste sisteme [199-201].

O modalitate pentru rezolvarea acestor probleme este scăderea temperaturilor de funcționare ale SOFC la intervalul de temperatură intermediară ( $500-700^\circ\text{C}$ ). Dar reducerea temperaturii este, pe de altă parte, însoțită de o scădere a randamentului reacției și apariției pierderilor datorită influenței negative asupra cineticii reacțiilor catodice în special a etapei de transport a ionilor între

compartimentele celulei. Pentru a îndepărta aceste inconveniente s-au propus pentru utilizare materialele perovskitice (în special ca materiale catodice dar și ca electroliți) care pot menține viteze ridicate de transport a oxigenului, chiar și la temperaturi reduse [202].

Cheia pentru a permite operarea pilelor SOFC în acest interval de temperatură intermediară este de a accelera atât reacția de reducere a oxigenului la catod cât și transportul oxigenului în catod și electrolit. Într-o pilă de combustie SOFC, reacțiile generale care implică oxigen sunt 1.37 - 1.39:



Prima reacție reprezintă reducerea oxigenului pe suprafața catodului, a doua reacție reprezintă difuzia oxigenului în interiorul catodului, iar a treia reprezintă reacția de transfer a oxigenului de la catod în electrolit, în care ionul de oxigen continuă să difuzeze. Una sau mai multe dintre reacțiile implicate au energii de activare ridicate, iar o reducere a temperaturii de lucru ar conduce la pierderi semnificative de energie electrică.

Viabilitatea utilizării perovskitilor ca și catozi în pilele de combustie operabile la temperaturi intermediare IT-SOFC este confirmată și de faptul că aceștia prezintă conductanța mixtă ionică și electronică (MIEC) în timp ce catozii utilizați tradițional în pilele SOFC la temperatură ridicată prezintă o foarte bună conductivitate electronică dar o foarte slabă conductivitate ionică [203]. Reacția de reducere a oxigenului pe electrozi de tip MIEC este controlată de schimbul de oxigen pe suprafața electrodului și difuzia oxigenului în interiorul electrodului [204-206].

Transportul oxigenului în materialele perovskitice este influențat, de compoziția lor, de nonstoechiometria oxigenului în perovskiti, de metalele cu care aceștia pot fi dopați și de structura acestora în special de proprietățile care țin de elasticitatea aceteia care ar permite deformări structurale pentru optimizarea reacției de acceptare/cedare a oxigenului [202].

Rezultatele prezentate în literatura de specialitate care compară diferite clase de perovskiti cu structura simplă și/sau stratificată (ai fierului, cobaltului, nichelului și cuprului) recomandă utilizarea cobaltaților în pilele de combustie SOFC sau IT-SOFC datorită proprietăților catodice și de transport considerabil superioare și a capacității mari de dilatare (expansiune) termică și chimică în comparație cu a celorlalți perovskiti [207,208]. De asemenea, datele existente din literatura de specialitate recomandă utilizarea perovskitilor stratificați ai cobaltului din familiile 112 -  $LnBaCo_2O_{5\pm\delta}$  ( $Ln = Pr, Gd-Ho, Y$ ) și 114  $LnBaCo_4O_{7\pm\delta}$  ( $Ln = Dy-Yb, Y$ ) în pilele de combustie de tip SOFC și IT-SOFC datorită conductivității mixte ionice-electronice relativ ridicate și a unei cinetici a reacțiilor de schimb care favorizează desfășurarea rapidă a acestora.

Starea de ionizare a cationilor de cobalt din structura acestora fiind adesea mult mai stabilă în perovskitii stratificați față de perovskitii analogi cu structura dezordonată [207-212].

#### 1.4.4. Materiale utilizate pentru stocarea oxigenului.

Materiale utilizate pentru stocarea de oxigen (Oxygen storage materials - OSM) sunt materiale solide care stochează și eliberează oxigenul într-un proces reversibil. Perovskitii la modul general și cobaltații în mod particular sunt materiale care pot fi utilizate în acest domeniu. Proprietățile de depozitare și eliberare a oxigenului de către materialele solide cu structura perovskitică care stochează oxigenul se bazează pe elemente din structurile cristaline ale acestora, structuri care sunt flexibile în funcție de starea de oxidare a ionilor de cobalt, în cazul cobaltaților. Reversibilitatea schimbării stărilor de oxidare a ionilor de cobalt în structura cristalină perovskitică cu influențe în mobilitatea oxigenului în și în afara structurii cristaline se bazează fie pe defecte și deformări ale structurii cristaline, fie pe crearea de locuri vacante pentru ionii de oxigen ca urmare a nonstoechiometriei perovskitelor [213].

Structura cristalină a perovskitelor cobaltului  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  este stabilă cu toate că prezintă nonstoechiometrie a oxigenului. Structura stratificată a cobaltaților de tip 112 permite un conținut de oxigen "mobil" ( $\delta$ ) cuprins între 0 și maxim 1,5 în unele condiții speciale. Studiile de literatură arată o variație optimă de 0,5 atomi de oxigen în procesul de acceptare-cedere a oxigenului în structura perovskitică cu transformarea reversibilă a structurii cristaline din tetragonală în ortorombică și invers.

Din seria perovskitelor cobaltului de tip 114, compusul  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  este singurul care prezintă atât capacitate ridicată de difuzie a oxigenului în structura cristalină, chiar la temperaturi scăzute, cât și o bună reversibilitate structurală în procesul de absorbție/desorbție a oxigenului. Datele experimentale prezintă o capacitate de stocare a oxigenului de către acest compus de  $1900 \mu\text{mol-O/g}$  la  $350^\circ\text{C}$  [214]. În plus, compusul Y-114, prezintă de asemenea, activitatea electrochimică ridicată și proprietăți electrice și magnetice în corelație cu modificările structurale (distorsiuni ca urmare a captării de noi atomi de oxigen în unitatea cristalină). Proprietățile unice ale  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  recomandă acest perovskit al cobaltului ca un candidat promițător pentru aplicații care necesită o mobilitate mare a oxigenului, selectivitate mare de absorbție a oxigenului și/sau capacitate mare de stocare a oxigenului [215].

#### 1.4.5. Materiale utilizate pentru oxidarea parțială și totală a hidrocarburilor.

Posibilitatea de utilizare a compușilor cu structură perovskitică pentru oxidarea parțială a hidrocarburilor a fost descrisă la începutul anilor '70 de către Libby și Pedersen [216,217]. Studiile au pus în evidență performanțele catalitice ale perovskitelor în oxidarea parafinelor, olefinelor, a compușilor aromatici și a compușilor organici oxigenați. Argumentul științific care a stat la baza acestor utilizări a fost relativa ușurință cu care compușii perovskitici jonglează cu speciile oxigenului (ioni sau atomi) la suprafață, specii care pot fi eliberate (desorbite) sau acceptate (adsorbite).

În ultima perioadă studii vaste au investigat posibilitatea utilizării perovskitelor la modul general și a cobaltaților în mod particular, în procesul de ardere a metanului. Deoarece proprietățile care recomandă utilizarea acestor materiale în oxidarea parțială și totală a hidrocarburilor sunt legate de transferul oxigenului la suprafața perovskitelor se poate afirma că activitatea catalitică este

controlată de caracterul nonstoechiometric al acestei clase de compuși. Primul perovskit al cobaltului utilizat în acest domeniu a fost  $\text{LaCoO}_3$  în arderea propilenei și a izobutenei [218].

Oxizi de tip perovskit sunt recomandați pentru arderea metanului (sau a gazelor naturale) datorită stabilității lor bune, mai ales sub 1300 K, și activității catalitice ridicate. Datele de literatură arată că în cazul în care au substituții sau dopări ale perovskiților cobaltului (de exemplu cu Sr) activitatea catalitică pentru procesul de oxidare a hidrocarburilor este foarte ridicată comparabilă cu activitatea unui catalizator frecvent utilizat în prezent  $\text{Pt/Al}_2\text{O}_3$  [219]. O caracteristică interesantă a acestor perovskiți este posibilitatea de a varia dimensiunile unității celulei cristaline prin substituția ionilor  $\text{Ln}^{3+}$  prin aceasta modificându-se dimensiunile legăturilor Co-O, în structura perovskiților simpli  $\text{LaCoO}_3$  sau a celor stratificați de tipul 112 sau 114. În plus, substituirea parțială a ionului trivalent din structura perovskitică poate afecta puternic activitatea catalitică datorită stabilizării stării de oxidare a ionilor de cobalt, având loc simultan apariția distorsiunilor structurale.

Defectele structurale sunt responsabile nu doar pentru o parte a activității catalitice, dar, de asemenea, și pentru mobilitatea oxigenului în rețeaua cristalină, ca urmare a nonstoechiometriei create prin substituția ionului  $\text{Ln}^{3+}$ .

Riscul major al utilizării lor în aceste procese catalitice îl constituie distrugerea structurii perovskitice în timpul reacției cu revenirea la compuși precursori, datorită în special hidrogenului degajat [220-222].

## Capitolul 2. METODE DE PREPARARE ȘI CARACTERIZARE A PEROVSKIȚILOR COBALTULUI

Analiza comportării electrochimice a perovskiților cobaltului în medii apoase alcaline și neutre prezintă o importanță deosebită pentru elucidarea mecanismelor care au loc atât la interfața perovskit/soluție de electrolit, cât și în interiorul compusului, precum și modul cum acestea influențează capacitatea de acceptare/cedare a oxigenului de către acești oxizi micști.

Pentru perovskiții stratificați ai cobaltului de tip 112 și 114 prezentați anterior, corelarea proprietăților structurale și morfologice cu proprietățile electrice și electrochimice constituie metoda de studiu utilizată în partea experimentală a acestei tezei.

În cadrul acestui capitol se prezintă tehnicile experimentale și aparatura utilizate în cadrul tezei de doctorat.

### 2.1 Metode de preparare

Din multitudinea de metode de sinteză aplicate în chimia solidului, doar două dintre ele, cele mai eficiente, au fost folosite pentru prepararea oxizilor dubli ai cobaltului cu structură perovskitică studiați în această teză.

#### 2.1.1. Metoda reacției în stare solidă

Cea mai utilizată metodă de preparare a solidelor policristaline, reacția în stare solidă (metoda ceramică), este o metodă convențională de sinteză directă care constă în calcinarea amestecurilor de oxizi, carbonați și/sau nitrați.

Compușii chimici solizi, nu reacționează unul cu celălalt la temperatura ambiantă, de aceea este necesară încălzirea amestecului de reactivi la temperaturi înalte de 1000 - 1500°C, temperatură la care reacția începe să se producă.

Aceasta implică faptul că, atât factorul termodinamic, cât și cinetic sunt foarte importanți pentru studierea reacțiilor în stare solidă. Pentru găsirea celor mai bune condiții de desfășurare a reacțiilor în stare solidă, trebuie să ținem seama de modificarea energiei libere, dar și de viteza reacției în stare solidă.

Dacă toți reactivii sunt în stare solidă, atunci metoda de sinteză se numește metoda ceramică. Procedura experimentală constă în mai multe etape, care trebuie realizate cu multă atenție:

1. Alegerea reactivilor cât mai optim, ținând cont de trei caracteristici importante: să fie sub formă de pudre fine pentru a avea o suprafață mare de contact, să aibă o anumită reactivitate și să aibă o compoziție bine definită.

2. Calcinarea și sinterizarea amestecului de reactivi. Pentru această etapă este importantă alegerea creuzetului, care trebuie să fie dintr-un material inert la temperatură înaltă; metalele nobile, de tip Pt sau Au sunt de obicei preferate, dar pentru că sunt destul de scumpe, se folosește și alumina stabilizată sau ZrO<sub>2</sub> pentru prepararea oxizilor metalici. În majoritatea metodelor de sinteză de tip ceramic, produsul final se obține sub formă de pudră policristalină sau sub formă de pastile.

Cea mai utilizată tehnică de analiză a purității și a structurii cristaline a compusului obținut este analiza prin difracție de raze X.

Sinteza perovskitelor cobaltului comportă mai multe etape [223]:

1. amestecul precursorilor de tipul oxizilor sau carbonaților, nitraților, etc. în proporții stoechiometrice și omogenizarea amestecului;
2. presinterizarea la temperaturi relativ joase în atmosferă corespunzătoare;
3. măcinarea materialului obținut în urma presinterizării;
4. presarea în forma dorită;
5. sinterizarea finală;
6. prelucrarea produsului.

Metoda ceramică prezintă o serie de dezavantaje cum ar fi:

- procesul de difuzie este destul de lent și de lungă durată, pentru că toți participanții la reacție sunt în stare solidă, reacția poate fi însă accelerată prin mojarări intermediare în etapa de sinterizare;
- nu există o modalitate de monitorizare a etapei în care se găsește la un moment dat reacția chimică;
- este dificil de a obține produși finali cu o compoziție omogenă.

### **2.1.2. Metoda sol-gel**

Metoda sol-gel este probabil cea mai utilizată și cea mai dezvoltată pentru prepararea diverselor materiale sub formă de pulberi și filme subțiri. Această metodă de sinteză oferă avantaje specifice în cazul preparării compușilor oxidici multicompenți cu structura perovskitică [224-226].

Metoda sol-gel este caracterizată prin reacții chimice care se produc în condiții moderate (de unde provine și denumirea) de obicei, la temperaturi destul de joase, chiar mai mici de 500°C. În principal metoda sol-gel, implică formarea unor soluții concentrate de săruri, care ulterior sunt transformate într-un gel semirigid și în final vor forma oxizii corespunzători prin dispariția solventului. Gelul deshidratat este încălzit la o temperatură apropiată de cea a obținerii produsului final.

Formarea unui gel asigură un grad înalt de omogenitate și reduce necesitatea difuziei atomice în timpul procesului de calcinare caracteristic metodei reacțiilor în stare solidă.

Termenul de sol se referă la o suspensie de particule coloidale cu dimensiuni cuprinse între 1nm și 1mm. Faza de formare a solului este deosebit de importantă, strict controlată de puritatea precursorilor, de gradul de solubilizare a acestora în soluție, de valoarea pH-ului și temperatură, toți acești factori contribuind la realizarea unei vâscozități optime a solului. Gelul reprezintă un solid coloidal sau polimer străbătut de o rețea internă de fluid, ambele componente fiind puternic dispersate. Procesul de hidroliză este condus în condiții controlate de temperatură, pH și concentrație.

Combinații heterometalice pot fi obținute și prin condensarea termică a alcoxizilor și acetaților, de obicei în soluții de alcool sau în hexan, rezultând o structură polimeră. Destabilizarea (gelifierea, adică formarea unui solid coloidal conținând componentul fluid dispersat într-o rețea tridimensională) poate fi obținută prin dispersarea în apă sau prin hidroliză catalizată de acizi sau baze. Dacă este utilizat un exces de apă, gelul, numit și gel coloidal sau un aquagel, este format dintr-o rețea continuă de particule. Dacă apa este adăugată treptat în cantități mici, particulele de sol cresc în dimensiuni printr-o reacție de condensare-polimerizare. Se obține un gel polimeric sau un alcogel [227].

Metoda de sinteză sol-gel capătă o importanță din ce în ce mai mare, datorită multiplelor avantaje pe care le prezintă, cum ar fi:

- obținerea unor compuși foarte puri,
- temperatura de sinteză mică,
- obținerea unor compuși omogeni,
- posibilitatea obținerii unor materiale imposibil de sintetizat pe alte căi cum ar fi fibrele, acoperirile sau filmele subțiri.

## 2.2. Metode de caracterizare a perovskitelor studiate

Metodele de caracterizare și analiză utilizate în partea experimentală a acestei teze sunt clasificate în funcție de scopul urmărit și etapa când au fost utilizate.

Metodele utilizate pentru caracterizarea compoziției, structurii și purității perovskitelor sintetizate și utilizate în studiile electrochimice sunt: difracția de raze X (XRD) și analizele termogravimetrice (TG) și EDAX.

Investigarea morfologiei electrozilor cu structură perovskitică utilizată s-a realizat prin, microscopie electronică de scanning (SEM) și prin analize BET.

Studiile comportării electrochimice ale perovskitelor cobaltului studiate au avut la bază următoarele metode specifice: voltametrie liniară și ciclică, metoda drepte Tafel utilizată în studiile cinetice, metode crono-electrochimice (studiul variației potențialului în circuit deschis, cronoamperometrie, cronopotențiometrie și cronocoulometrie), spectroscopie de impedanță electrochimică.

Conținutul de oxigen din perovskitia cobaltului de tip 114 a fost determinat prin metoda titrării iodometrice.

În ceea ce urmează, se va face o scurtă prezentare a acestor metode.

### 2.2.1. Difracția de raze X (XRD)

Difracția de raze X (XRD) este o tehnică indispensabilă în vederea caracterizării structurale a perovskitelor. Din analizele de difracție se pot calcula parametrii de rețea ai rețelelor cristaline ( $\theta - 2\theta$ ). Unghiul sub care este difractată o undă de un cristal depinde în esență de structura cristalină a materialului și de lungimea de undă a radiației  $\lambda$ .

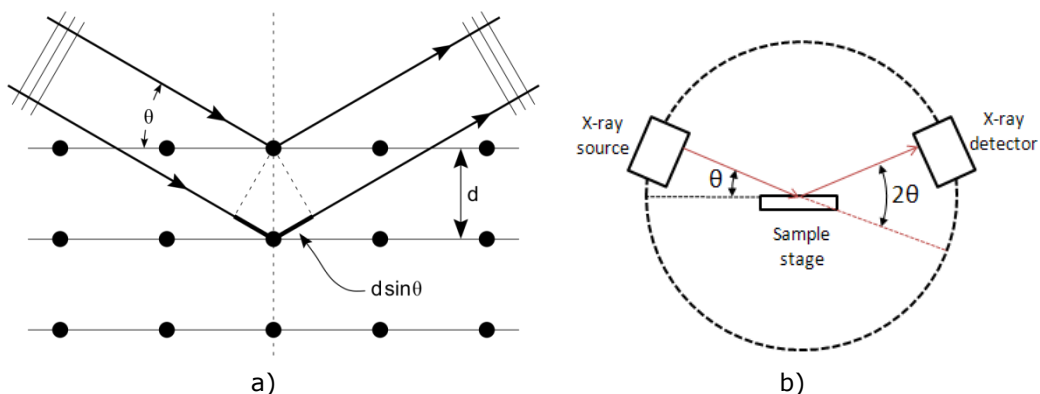


Fig. 2.1. (a) Principiul difracției de raze X [228]; (b) unghiurile de difracție [229].

Se consideră o serie de plane paralele, echidistante cu distanța  $d$ , asupra cărora cad o serie de raze incidente (figura 2.1).

Fasciculele difractate se obțin numai dacă reflexiile pe planele paralele de atomi interferă în mod constructiv. Interferența constructivă a radiației reflectate pe planele succesive se obține atunci când diferența de drum este un număr întreg  $n$  de lungimi de undă  $\lambda$ . Condiția de difracție pentru determinarea lui  $d$  este expresia cunoscută ca legea lui Bragg (ecuația 2.1) [230].

$$d = \frac{n\lambda}{2\sin\theta} \quad (2.1)$$

unde:  $\lambda$  - lungimea de undă a radiației X,  $n$  - ordinul difracției,  $\theta$  - unghiul de difracție.

Pentru studiul cu raze X al materialelor se folosește numai o gamă redusă de lungimi de undă, și anume linia  $K_{\alpha}$ , de cele mai multe ori linia  $K_{\beta}$  fiind filtrată cu ajutorul unui film absorbant. Cel mai folosit metal este cuprul, deoarece el are o conductivitate termică mare și produce linii  $K_{\alpha}$  și  $K_{\beta}$  puternice. Lungimea de undă corespunzătoare liniei  $K_{\alpha}$  a cuprului este  $\lambda = 0.1541$  nm. În determinările efectuate pe perovskitii studiați în această teză s-a utilizat și cobaltul având lungimea de undă corespunzătoare liniei  $K_{\alpha}$ ,  $\lambda = 0.179$  nm.

Cu ajutorul analizei de difracție de raze X putem determina pentru oxizii dubli de tip perovskitic: dacă proba este cristalină sau amorfă, din analiza calitativă de observare a spectrului de difracție; identificarea probei necunoscute cu ajutorul setului de valori  $d$  calculate; mărimea microcristalitelor amestecul de două substanțe și raportul în care se găsesc; urmărirea reacției chimice sau a transformărilor de stare fizică; determinarea sistemului cristalin și a parametrilor de rețea; determinări cantitative cu ajutorul unor măsurători a intensităților radiației difractate.

### 2.2.2. Analiza termică (TG)

Analizele termice reprezintă o sumă de metode de investigare prin care proprietățile fizice sau chimice ale unei substanțe sau a unui amestec de substanțe sunt măsurate în funcție de temperatură și timp.

Analiză termogravimetrică urmărește evoluția termică odată cu creșterea temperaturii și oferă informații despre variațiile de masă, efecte termice, schimburi de căldură în timpul reacțiilor și intervalul de temperatură în care au loc.

Analiza termogravimetrică reprezintă în esență măsurarea masei probei în cursul unui tratament termic. Astfel, prin încălzirea (sau răcirea) cu viteză constantă a unei combinații sau a unui material, acesta poate suferi o serie de transformări atât fizice, cât și chimice care pot fi puse în evidență prin măsurarea simultană a masei probei și a temperaturii acesteia.

Printre factorii instrumentali mai importanți ce pot influența analizele TG sunt: viteza de încălzire a cuptorului, atmosfera în timpul încălzirii probei, sensibilitatea instrumentelor de măsură, natura și geometria creuzetului.



### 2.2.3. Analiza EDAX (EDX sau EDS)

Spectroscopia de raze X prin dispersie de energie (EDAX), denumită și EDS sau EDX, este o tehnică pe bază de raze X utilizată pentru identificarea compoziției elementale a materialelor. Detecătoarele EDAX sunt module atașate la microscopul electronic de scanning (SEM). Spectrele EDAX prezintă picuri corespunzătoare elementelor care alcătuiesc compoziția reală a probei analizate. Este posibilă, de asemenea, determinarea compoziției elementale în punctele de interes observate pe suprafața probei.

EDAX este un instrument valoros pentru analiza elementală calitativă și cantitativă. Fiecare element prezintă un pic caracteristic corespunzător posibilelor tranziții ale electronilor între diversele straturi electronice din învelișul electronic (figura 2.2) [231].

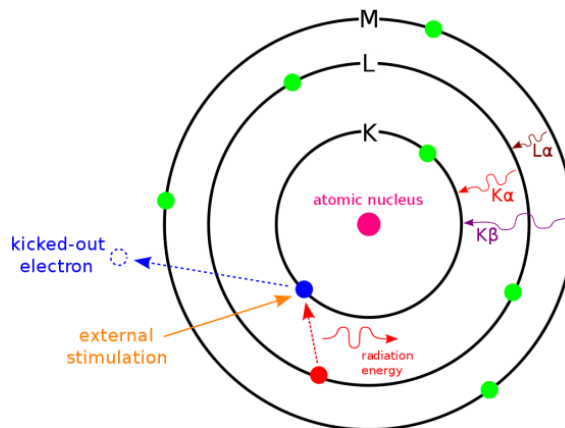


Fig. 2.2. – Principiul analizei EDAX [231].

Etapile unei analize spectrale generale EDAX sunt: achiziția spectrului, corectarea efectelor detectorului, identificarea elementelor și selectarea unei serii de linii pentru fiecare element; calcularea radiației de frânare a mediului, evaluarea picurilor suprapuse și estimarea intensităților nete, calcularea concentrațiilor prin raportarea sau nu la etaloane, editarea rezultatului și prezentarea rezultatelor.

### 2.2.4. Analiza BET (Brunauer-Emmett-Teller)

Analiza microscopică a granulelor indiferent de dimensiunea lor a arătat faptul că la nivel microscopic acestea prezintă atât suprafețe plane cât și dislocații, fisuri sau alte defecte de structură; aceasta înseamnă că suprafața lor specifică este întotdeauna mai mare decât suprafața calculată prin metode geometrice.

Determinarea suprafeței specifice prin metoda BET are la bază măsurarea cantității de gaz (de regula  $N_2$ ) adsorbit sau desorbit de pe suprafața solidelor, poroase sau neporoase. Materialul adsorbant este menținut la o temperatură situată sub valoarea temperaturii critice a adsorbitului. În timpul adsorbției și desorbției, presiunea se modifică până când se stabilește echilibrul. Astfel, cantitatea de gaz adsorbită/desorbită la echilibru este dată de diferența dintre cantitatea de gaz admisă sau îndepărtată și cantitatea de gaz necesară pentru a umple porii materialului [232].

Relația principală care stă la baza determinării suprafeței specifice prin metoda BET este prezentată - în varianta liniarizată - în relația (2.2).

$$\frac{1}{V\left(\frac{P_0}{P}-1\right)} = \frac{1}{V_m} + \frac{C-1}{V_m C} (P/P_0) \quad (2.2)$$

unde:  $C$  - reprezintă o constantă, care în cazul utilizării  $N_{2(g)}$  cu valori cuprinse între 50 și 300;  $P_0$  - presiunea de saturație a gazului de lucru;  $P$  - presiunea de echilibru a gazului de lucru;  $V$  - volumul de gaz adsorbit la presiunea  $P$ ;  $V_m$  - volumul corespunzător realizării stratului monomolecular.

Suprafața specifică BET,  $S_{BET}$ , se calculează cu relația (2.3).

$$S_{BET} = \frac{V_m N A_x}{m V_0} \quad (2.3)$$

unde:  $V_m$  este cantitatea de gaz corespunzătoare realizării stratului monomolecular ( $N \text{ cm}^3$ );  $A_x$  reprezintă suprafața pe care o ocupă o singură moleculă de gaz adsorbită (în cazul  $N_2$  aceasta are valoarea  $16,2 \text{ \AA}^2 = 16,20 \cdot 10^{-20} \text{ m}^2$ );  $m$  - masa de probă luată în lucru (măsurată în g);  $V_0$  - volumul molar ( $22414 \text{ cm}^3$ );  $N$  - numărul lui Avogadro ( $6,023 \cdot 10^{23}$  molecule/mol).

Pentru cazul concret al utilizării azotului ca și gaz de adsorbție, relația devine (2.4):

$$S_{BET} \left[ \frac{\text{m}^2}{\text{g}} \right] = \frac{V_m * 6.023 * 10^{23} * 16.2 * 10^{-20}}{m * 22414} = \frac{4,35 * V_m [N \text{cm}^3]}{m [\text{g}]} \quad (2.4)$$

În calculul diametrului granulelor (particulelor) atunci când se cunoaște suprafața specifică BET se pornește de la premisa că acestea au forma sferică. Prin urmare, atunci când se cunoaște suprafața specifică BET precum și densitatea teoretică (sau reală) a unei pulberi, diametrul granulelor,  $D$ , se poate calcula cu relația (2.5).

$$D = \frac{6}{\rho S} = \frac{6}{\rho * 10^{-6} S} * 10^9 = \frac{6000}{\rho \left[ \frac{\text{g}}{\text{cm}^3} \right] * S [\text{m}^2/\text{g}]} \text{ [nm]} \quad (2.5)$$

### 2.2.5. Microscopie electronică de scanning (SEM)

Microscopia electronică de baleiaj - SEM (Scanning Electron Microscopy) prezintă interes în studiul morfologiei filmelor furnizând informații asupra formei, mărimii și distribuției după mărime a cristalitelor, compactității stratului depus și a grosimii filmului în secțiune.

Principiul de bază al funcționării SEM-ului este acela al aplicării unei tensiuni între o probă conductivă și un filament, ceea ce duce la o emisie de electroni de la filament la proba de analizat. Măsurătorile se fac într-o incintă vidată de la  $10^{-4}$  Torr până la  $10^{-10}$  Torr.

Electronii sunt orientați până la probă cu ajutorul unor lentile magnetice. Rezoluția imaginilor obținute depinde de curentul fascicolului de electroni și de dimensiunea finală a spotului de electroni ce poate fi ajustat cu una sau mai multe lentile condensoare [233].

Fascicolul de electroni interacționează cu proba de la câțiva nanometri până la câțiva microni, în funcție de parametrii fascicolului și de tipul de probă.

Semnalul dat de electronii secundari este cel mai folosit în investigații de morfologie. Electronii secundari sunt produși în urma interacțiunii dintre fascicolul de electroni și electronii slab legați în banda de conducție a materialului studiat. O parte din energia fascicolului este transferată electronilor din banda de conducție, oferindu-le îndeajuns de multă energie pentru a ieși la suprafața materialului sub formă de electroni secundari. Electronii secundari au energii joase (<50 eV), astfel, doar cei formați la o adâncime foarte mică, câțiva nanometri, vor avea suficientă energie pentru a ajunge la suprafață și apoi la detector. Electronii cu energii mari care sunt retroîmprăștiați (backscattered electrons) pot forma, de asemenea, electroni secundari. Imaginea SEM obținută este rezultatul intensității emisiei electronilor secundari din probă.

Studii efectuate cu ajutorul acestei metode și prezentate în teză sunt:

- imagini de morfologie a suprafețelor (imagini de electroni secundari);
- analiza compozițională calitativă și cantitativă cu razele X (pe o direcție sau pe o arie);
- distribuția elementelor pe suprafața probelor.

Pentru caracterizarea oxizilor dubli cu structură de tip perovskit se folosește din ce în ce mai mult microscopia electronică atât pentru a observa dacă faza obținută este lipsită de impurități cât și pentru a observa dacă substituțiile care se fac asupra cationului din poziția B influențează într-un fel forma și mărimea cristalitelor.

### 2.2.6. Metode voltametrice

Voltametria este utilizată în studiul comportării electrochimice a perovskitelor în diverse medii electrochimice cu scopul elucidării mecanismelor de reacție care se desfășoară la nivelul interfeței perovskit/soluție de electrolit. Prin voltametrie se urmărește obținerea unei dependențe curent-potențial, prin aplicarea unei perturbări a potențialului sistemului electrochimic studiat și înregistrarea răspunsului primit sub forma unei reprezentări grafice denumită voltamogramă [234].

Pentru comportarea electrochimică a cobaltaților studiați în această teză, înregistrarea curbelor curent-potențial s-a făcut în regim staționar (la viteze de scanare foarte mici  $0,5 - 1 \text{ mV s}^{-1}$ ) cât și nestaționar (la viteze de scanare foarte mari  $100 - 500 \text{ mV s}^{-1}$ ).

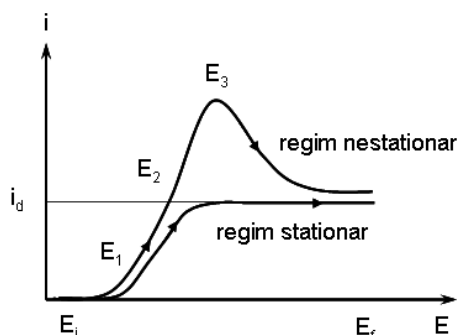


Fig. 2.3. Forma voltamogramei liniare în regim staționar și nestaționar [234].

Au fost trasate voltamograme liniare și ciclice pentru sistemele studiate. Voltametria liniară presupune aplicarea unei variații liniare a potențialului de la valoarea inițială (experimental s-a pornit de la OCP – potențialul circuitului deschis,  $I = 0$  A) până la o valoare finală  $E_f$  și înregistrarea răspunsului sub formă grafică  $I(i) = f(E)$ , ca în figura 2.3.

Voltamogramele liniare au fost trasate în special în regim staționar fiind utilizate ulterior în studiul parametrilor cinetici prin metoda dreptei Tafel.

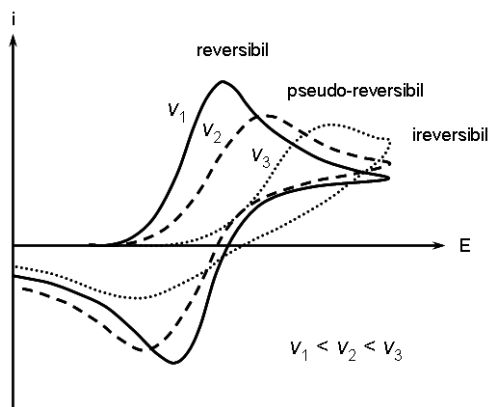


Fig. 2.4. Forma voltamogramelor ciclice în funcție de reversibilitatea proceselor la interfața perovskit/electrolit [234].

Voltametria ciclică a fost utilizată pentru studiul proceselor care au loc la interfața perovskit/electrolit pornind de la OCP spre valori la care are loc degajarea abundentă a oxigenului pe suprafața electrodului, schimbând sensul de baleiere spre domeniul de potențial la care începe procesul de degajare a hidrogenului și reîntoarcerea la valoarea inițială a OCP. Forma voltamogramei oferă indicii asupra gradului de reversibilitate a reacțiilor chimice și electrochimice care au loc pe electrod, iar picurile și palierele de curent sunt asociate proceselor care au loc la interfață, așa cum se poate observa și în figura 2.4.

### 2.2.7. Metoda dreptei Tafel

În studiile cineticii proceselor de electrod care au loc la interfața perovskit stratificat al cobaltului/soluție de electrolit, metoda Tafel este considerată ca fiind metoda "clasică" pentru determinarea parametrilor cinetici: curent de schimb -  $i_0$ , coeficienții de transfer -  $a$  și  $1-a$ . Această metodă se aplică în cazul reacțiilor de electrod lente și caracterizează cinetica proceselor de electrod controlate de etapa de transfer de sarcină. Principiul metodei se bazează pe determinarea experimentală a dependenței suprapotențialului electrodului  $\eta$  funcție de curentul  $i$  care traversează electrodul și reprezentarea grafică  $\eta$  funcție de  $\lg i$  în cazul proceselor anodice, ca în figura. 2.5 [235,236].

În domeniul suprapotențialelor ( $\eta > 0$  când  $\eta \gg RT/F$ ) mari există o dependență liniară între  $\eta$  funcție de  $\lg i$ , relația Butler-Volmer (2.6.) simplificându-se sub forma relației 2.7.

$$\eta = \frac{RT}{\alpha z F} \ln i_0 + \frac{RT}{\alpha z F} \ln i \quad (2.6)$$

$$\eta = a + b \lg i \quad (2.7)$$

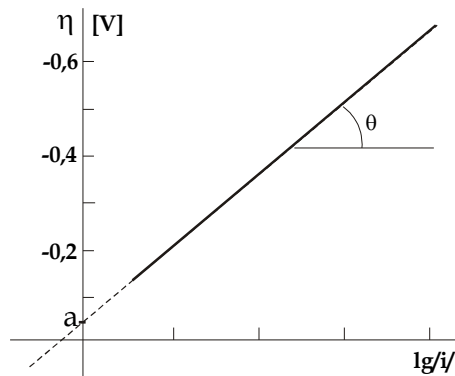


Fig.2.5. Dreapta Tafel [236].

Din partea porțiunii liniare se determină constanta  $b$  (tangenta unghiului  $\theta$ ), după care se calculează coeficientul de transfer  $\alpha$  din relația 2.6:

$$b = \frac{2,303RT}{\alpha zF} \quad (2.8)$$

Din ordonata la origine  $a$  se calculează curentul de schimb  $i_0$ :

$$a = \frac{RT}{\alpha zF} \ln i_0 \quad (2.9)$$

Parametrii cinetici determinați prin această metodă sunt utili pentru caracterizarea globală a proceselor care au loc la oxidarea electrodului perovskitic în cele două medii de electrolit utilizate și oferă indicii asupra procesului de captare și stocare a oxigenului în aceste tipuri de material.

### 2.2.8. Metode crono-electrochimice

În determinările experimentale au fost utilizate: măsurători de potențial în circuit deschis (OPC), voltametrie ciclică (CV), cronoamperometrie (CA), cronocoulometrie (CC) și cronopotențiometrie (CP).

**a) Măsurarea potențialului în circuit deschis** (OPC-Open Circuit Potential): prin această metodă se caracterizează potențialul pentru electrodul de lucru în raport cu electrodul de referință utilizat în determinări, în condițiile în care interfața electrod/electrolit nu este străbătută de curent electric. Curba de stabilizare la potențial în circuit deschis oferă indicii asupra valorii potențialului de echilibru a electrozilor confecționați din materiale perovskitice în cele două medii electrolitice utilizate în determinări.

**b) Cronoamperometrica** (CA-Chrono Amperometry) este o tehnică electrochimică în care potențialul electrodului de lucru este variat după un semnal tip treaptă, curentul faradaic rezultat la electrod este monitorizat funcție de timp. Ca și toate tehnicile cu puls de potențial, cronoamperometria generează un curent mare, care scade exponențial cu timpul, ca orice circuit RC. Curentul obținut (figura 2.6) are două componente: un curent datorat încărcării stratului dublu (figura 2.7) și altul datorat transferului de electroni.

Ecuția cea mai utilă în cronoamperometrie este relația Cottrell (2.10), care descrie curentul observat și înregistrat pe un electrod plan, în orice moment de timp, în urma aplicării unei trepte largi de potențial într-o reacție redox reversibilă (sau la suprapotențial mare) în funcție de  $t^{-1/2}$ .

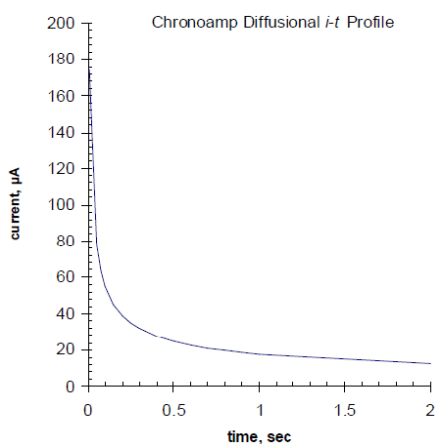


Figura 2.6. Cronoamperograma [239].

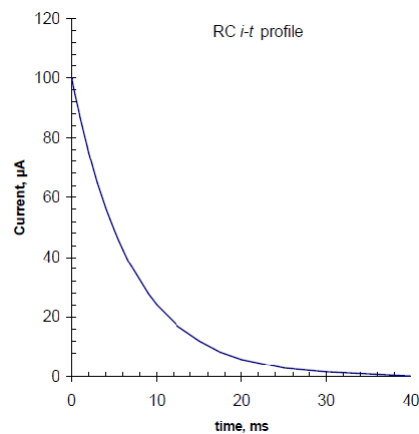


Fig. 2.7. Profilul curentului dublului strat electric [239].

$$i = n F A C_0 D_0^{1/2} \pi^{-1/2} t^{-1/2} \quad [\text{A}] \quad (2.10)$$

unde  $i$  - densitate de curent ( $\text{A}/\text{m}^2$ );  $I$  - curent (A);  $n$  - numărul de electroni implicați în reacția de electrod;  $F$  - constanta Faraday (96,485 C/echivalent),  $A$  - aria electrodului ( $\text{cm}^2$ ),  $C^0$  - concentrația speciei electroactive ( $\text{mol}/\text{cm}^3$ ), și  $D^0$  - constanta de difuzie a speciei electroactive ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

Curentul datorat încărcării dublului strat, contribuie la curentul total observat după aplicarea unei trepte de potențial; prin natura lui acest curent capacitiv ( $i_c$ ) scade proporțional cu  $1/t$  și are valori semnificative numai în perioada inițială (de câteva ms) imediat după aplicarea semnalului treaptă. De obicei, această influență poate fi evitată numai luând în considerare datele  $i-t$  din ultimele 90% din timp. Cronoamperometria poate fi utilizată pentru determinarea constantei de difuzie a speciei electroactive ( $D^0$ ) în cazul în care sunt cunoscute suprafața electrodului, numărul de electroni implicați în reacția de electrod și concentrația speciei electroactive [237-239].

**c) Cronopotențimetria** (CP-Chrono Potentiometry) este metoda electrochimică care constă în măsurarea potențialului funcție de timp, după impunerea unui curent constant; această tehnică a fost utilizată după etapa de

oxidare și/sau reducere a perovskitelor la diferite valori ale potențialului caracteristice pentru procesele care au loc la nivelul interfeței perovskit/electrolit. În general, majoritatea determinărilor de cronopotentiometrie au fost efectuate la  $I = 0$  A, pentru a se observa variația potențialului după determinările cronoamperometrice și măsura în care acesta revine la valoarea inițială de echilibru.

**d) Cronocoulometria** (CC-Chrono Coulometry) este metoda prin care se măsoară cantitatea de electricitate ( $Q$ ) care trece prin interfață în funcție de timp, la potențial constant. Sarcina  $Q$  [ $\text{mC}/\text{cm}^2$ ] se înregistrează în timp ce potențialul electrodului de lucru confecționat din perovskit al cobaltului se menține la o valoare constantă, raportată la potențialul electrodului de referință. Prin această metodă, folosind legile electrolizei, se pot obține indicii referitoare la cantitatea de oxigen stocată în cazul în care potențialul impus electrodului are diferite valori alese astfel încât pe suprafața electrodului să aibă loc un singur proces anodic – procesul de oxidare anodică a perovskitelor cobaltului, reprezentat prin palierul de potențial corespunzător oxidării sau de palierul reprezentat de către curentul limită la care are loc acest proces).

### 2.2.9. Spectroscopie electrochimică de impedanță

Principiul de funcționare al acestei tehnici electrochimice nestaționare se bazează pe suprapunerea unui semnal alternativ de joasă amplitudine care să nu modifice sesizabil proprietățile interfeței, semnal care conține o frecvență de excitație, peste potențialul electrodului și urmărirea răspunsului interfeței la această perturbație [232].

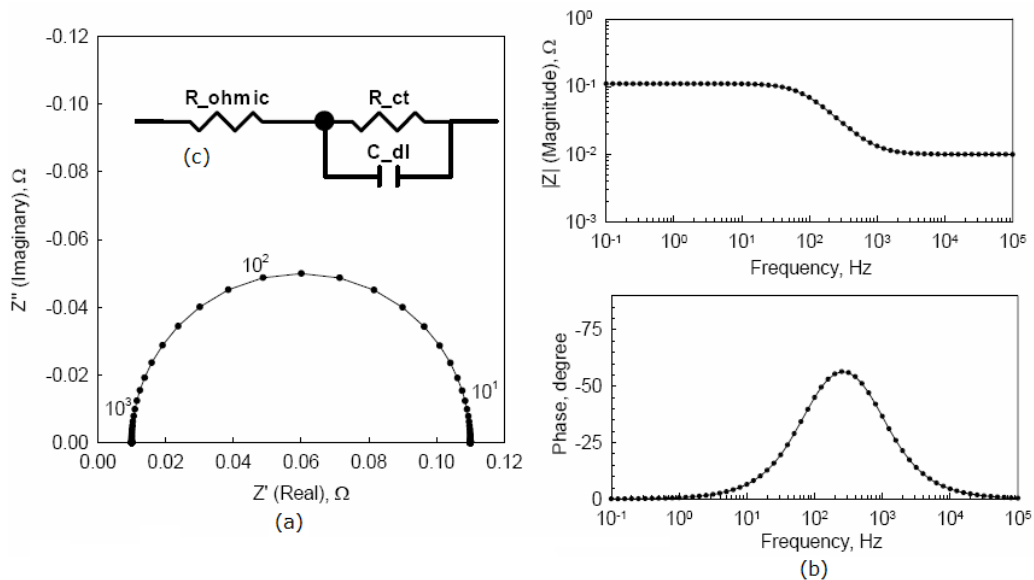


Fig. 2.9. Reprezentarea grafică a spectrelor de impedanță: a - diagrama Nyquist, b - diagramele Bode, c - circuitul electric echivalent [240].

În spectroscopia de impedanță măsurarea valorilor impedanței sistemului în funcție de frecvență are ca rezultat înregistrarea unui spectru de impedanță. Domeniul de frecvențe în care s-au efectuat determinările a fost cuprins între 100 MHz și 100 sau 10 mHz. Valoarea maximă a fost aleasă pentru determinarea rezistenței electrolitului iar cea minimă pentru a cuprinde caracteristicile fenomenelor de la interfața perovskit stratificat al cobaltului/electrolit [234].

Reprezentarea grafică a spectrelor de impedanță se face fie sub forma diagramelor Nyquist, fie ca diagrame Bode (figura 2.9).

Diagrama Nyquist se obține prin reprezentarea părții imaginare a impedanței  $Z_{Im}$  ca funcție de partea reală a impedanței  $Z_{Re}$ , iar forma graficului este caracteristică pentru un anumit proces de la interfață. Diagramele Bode prezintă variația valorii absolute a impedanței sub forma  $|Z|$  sau  $\log |Z|$  și a unghiului de fază (defazajului) în funcție de valoarea frecvenței la care s-a făcut determinarea. Diagramele Bode pot fi reprezentate pe aceeași diagramă sau pe grafice separate.

Reprezentarea spectrelor de impedanță în cazul sistemelor electrochimice presupune asimilarea lor cu un circuit echivalent care să descrie procesele care au loc la nivelul interfeței perovskit/electrolit (figura 2.9 c).

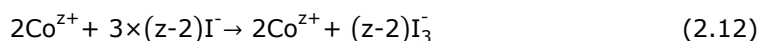
Această metodă de studiu este nedestructivă și prezintă avantajul de a realiza obținerea de informații cantitative despre sistemul electrochimic studiat prin păstrarea acestuia în starea de echilibru.

Pentru realizarea unor determinări experimentale corecte condițiile care trebuie îndeplinite de către sistemul electrochimic sunt: liniaritate, stabilitate și cauzalitate [234].

### 2.2.10. Titrarea iodometrică

Prin această metodă chimică se determină cu exactitate valorile absolute ale conținutului de oxigen și numărul mediu de oxidare al ionilor de cobalt din perovskiții stratificați studiați.

Principiul acestei metode utilizată în determinările experimentale este următorul: aproximativ 25 mg de probă (perovskit al cobaltului de tip 112 și 114) se dizolvă complet în soluție de acid clorhidric și se adaugă exces de iodură de potasiu. În sistem are loc următoarea reacție de oxido-reducere [241,242]:



Deoarece conținutul de oxigen în perovskiții cobaltului este direct proporțional cu starea de oxidare medie a ionilor de cobalt din acești compuși, este posibil să se calculeze cantitatea de iod eliberată în reacția (2.12) printr-o titrare cu tiosulfat de sodiu descrisă de reacția 2.13, utilizând amidon ca indicator. Toate titrările au fost efectuate sub atmosferă protectoare de argon [241,242]:



### 2.3. Celula electrochimică

Determinările experimentale s-au efectuat într-o celulă termostată echipată cu un ansamblu de 3 electrozi după cum urmează:

- Electrode de referință – electrod de Ag/AgCl/KCl sat sau electrod saturat de calomel (ESC) și electrod de Hg/HgO-recomandat a fi utilizați în mediu bazic;



- Contraelectrozi – 2 bare de grafit;
- Electrode de lucru – constituit din perovskitii cobaltului studiați.

## **2.4. Echipament experimental**

Echipamentul de lucru folosit pentru măsurătorile propriu-zise constă din:

- Potențostat/Galvanostat AUTOLAB model 302N (General Purpose Electrochemical Science Software) - echipat cu modul de impedanță electrochimică;
- Potențostat/Galvanostat PARSTAT model 273 (Power Suite Software);
- Potențostat/Galvanostat Biologics SP 150 - echipat cu modul de impedanță electrochimică;
- Microscop electronic de baleiaj (FEI INSPECT S, ZEISS SUPRA 55);
- Difractometru D8 Advance Vario1 Bruker;
- Difractometru X'pert Pro MPD PANalytical Philips;
- Difractometru Rigaku Ultima IV;
- ASAP 2020 M -Micromeritics Instrument Corporation USA, pentru metoda BET.

## **Capitolul 3. STUDII PE PEROVSKIȚI AI COBALTULUI CU STRUCTURA STRATIFICATĂ DE TIP 112**

### **3.1. Studii efectuate pe compusul YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>**

#### **3.1.1. Generalități**

Dintre perovskiții cobaltului, cei cu formula generală LnBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> (Ln = Ho, Dy, Tb, Gd, Nd, Pr, La, și Y) au atras cel mai mult atenția datorită structurii lor speciale, stratificate, detaliată în memoriul teoretic al prezentei teze.

Printre oxizii de cobalt sintetizați, compusul care conține cationul Y<sup>3+</sup> care este un ion non-magnetic este un bun candidat pentru a reliefa proprietățile interne ale cobaltului în structura stratificată a perovskitului. Mai mult decât atât ytriul are unul dintre cei mai mici cationi care poate forma acest compus. Perovskitul YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> se găsește în literatura de specialitate menționat și sub forma simplificată Y-112 sau YBCO.

YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> ( 0 ≤ δ ≤ 1 ) prezintă o fază de tipul 112 ale cărei structuri sunt derivate din perovskiți prin ordonarea unui element rar și a cationilor de bariu în straturi de-a lungul axei cristalografice c, prin îndepărtarea oxigenului exclusiv din stratul de ytriu.

Este de așteptat ca transportul oxigenului în interiorul compusului YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> să aibă loc cu ușurință și să aducă o contribuție semnificativă asupra mișcării continue globale din interiorul compusului.

Datorită proprietăților excelente de conductivitate electrică ale compusului YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> și concentrației ridicate de goluri de oxigen, acest tip de perovskit poate fi folosit ca potențial catod în celule de combustie cu electrolit solid.

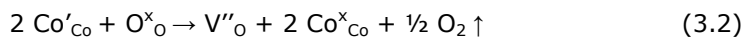
Rezultatele studiilor experimentale efectuate asupra acestui tip de compus indică conductivitate electrică excelentă, chiar și la temperaturi scăzute și atrag atenția asupra potențialului de dezvoltare a acestuia în numeroase aplicații.

În perovskitul Y-112, conductivitatea golurilor electronice este asociată cu prezența cationilor Co<sup>4+</sup>, aceasta fiind indusă termic de reacțiile de disproporționare:



Acest tip de conductivitate indică o comportare de semiconductor la temperaturi scăzute. Totuși la temperaturi apropiate de cea ambientală, se observă reducerea conductivității la creșterea temperaturii, reliefând astfel caracterul metalic al compusului [243].

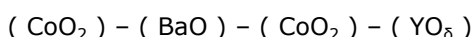
Motivul ar putea fi faptul că scăderea numărului de goluri electronice se datorează eliberării oxigenului din compus la temperaturi mai mari, după cum arată următoarea ecuație [243]:



unde:  $V''_O$  reprezintă locul vacant al unui ion de oxigen, M (Co) - golul interstițial al unui ion metalic, ( $\times$ ) - sarcină neutră, ( $'$ ) - sarcină pozitivă.

În relația de mai sus, crearea vacanțelor de oxigen conduce la reducerea golurilor electronice și la scăderea conductivității [243].

Structura cristalină a acestor oxizi poate fi privită ca o structură cristalină stratificată prin dublarea celulei de bază a structurii standard de perovskit și se prezintă sub o astfel de formă în straturi consecutive:



Aceste straturi sunt dispuse de-a lungul axei cîntrețeaua cristalină ortorombică iar dispunerea planelor determină proprietăți neconvenționale: planele CoO<sub>2</sub> sunt împărțite de straturi intermediare de YO<sub>δ</sub> care joacă rol de donori de sarcină, fie sub formă de electroni, fie sub formă de goluri electronice.

Purtătorii de sarcină pot fi controlați prin variațiile de conținut de oxigen care se pot realiza prin doparea straturilor YO<sub>δ</sub>. La valori diferite ale  $\delta$  se observă moduri diferite de aranjare spațială, așa cum s-a prezentat și în figura 1.15. Numărul de ioni de oxigen din stratul YO<sub>δ</sub> pot să varieze cu ușurință în intervalul  $0 \leq \delta \leq 0.8$  prin modificarea temperaturii.

Valența medie a cobaltului variază de la 2,5 ( $\delta = 0$ ) până la 3,5 ( $\delta = 1$ ), astfel încât, pentru  $\delta = 1$ , în compus sunt prezente speciile Co<sup>3+</sup> și Co<sup>4+</sup> în aceeași proporție, pentru  $\delta = 0$  în compus sunt prezente speciile Co<sup>3+</sup> și Co<sup>2+</sup> în timp ce pentru  $\delta = 0,5$  singura specie prezentă este Co<sup>3+</sup>.

Diversele moduri de aranjare a oxigenului în compus permit formarea unor superstructuri în care atomii de oxigen se aranjează diferit în stratul YO<sub>δ</sub>.

Studii avansate au arătat însă că acest compus prezintă o structură mult mai complexă caracterizată de o permanentă instabilitate de fază, fiind astfel necesare folosirea unor modele multifazice pentru descrierea proprietăților sale fizice.

Din punct de vedere al studiilor electrochimice efectuate pe acest compus și prezentate în continuare s-a dorit prepararea perovskitului YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> cu  $\delta = 0$ , cu un raport al ionilor de Co<sup>3+</sup> și Co<sup>2+</sup> de 1:1, pentru a se putea compara ulterior cu rezultatele obținute pe perovskitiile cobaltului cu structura de tip 114, în care ionii de cobalt se găsesc în cele două stări de oxidare.

### 3.1.2. Prepararea perovskitului YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

Perovskitul YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a fost preparat folosind metoda sintezei în stare solidă prin amestecarea de cantități stoechiometrice din precursorii: Y<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (Aldrich 99,99%), BaCO<sub>3</sub> (Aldrich 99,99%) și CoO<sub>4/3</sub> (99,99% Normapur). După mojarare și omogenizare amestecul de precursori a fost introdus într-un creuzet de platină și supus unui prim tratament termic timp de 12 ore la 600 °C. După încă o mojarare, pudra obținută a fost reintrodusă în creuzetul de platină și a fost supusă unui tratament termic timp de 24 de ore la 900 °C. Produsul final a fost obținut după încă un tratament termic la 1100 °C și răcire bruscă la temperatura ambiantă.

Prepararea electrozilor sub formă de pastile cu suprafața de aproximativ 1 cm<sup>2</sup> s-a realizat prin presare la o presiune de 7 Țar timp de 10 minute, urmată de o sinterizare a acestora timp de 12 ore la 1100 °C și răcire bruscă la temperatura ambiantă.

Puritatea electrozilor de  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  a fost verificată prin difracție de raze X (figura 3.1) cu un aparat Rigaku Ultima IV și comparat cu spectrul compusului existent în baza de date PDF 4+ a International Centre for Diffraction Data (figura 3.2).

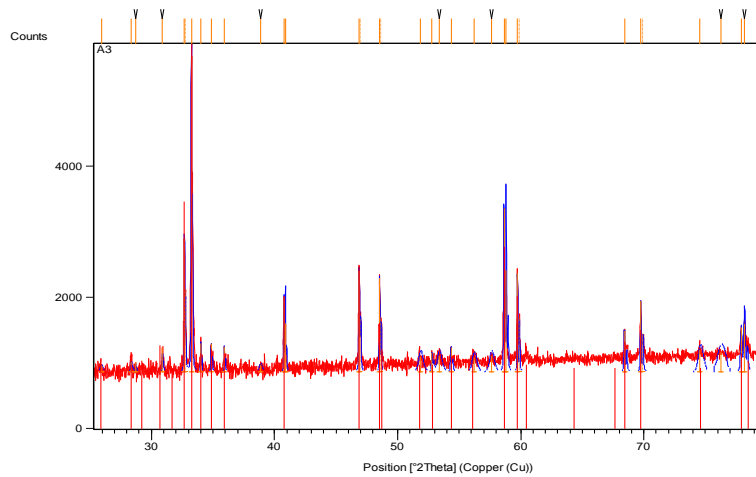


Fig.3.1. Spectru de raze X obținut pentru perovskitul  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$ .

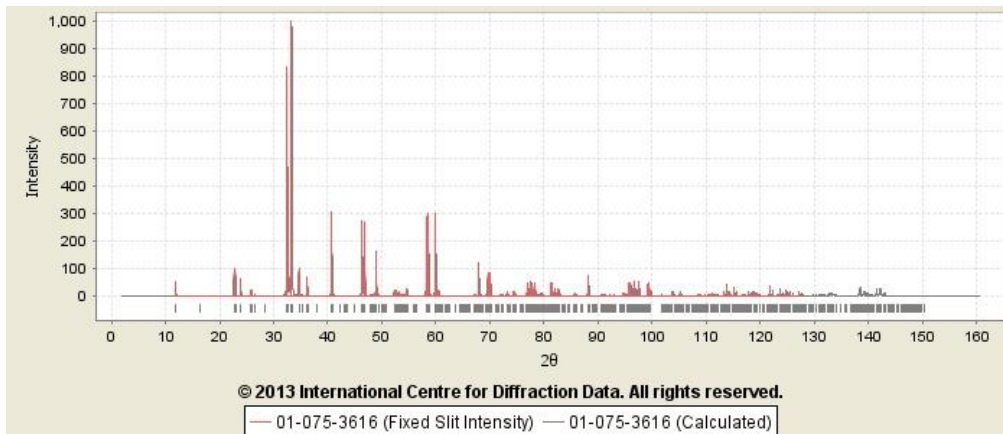
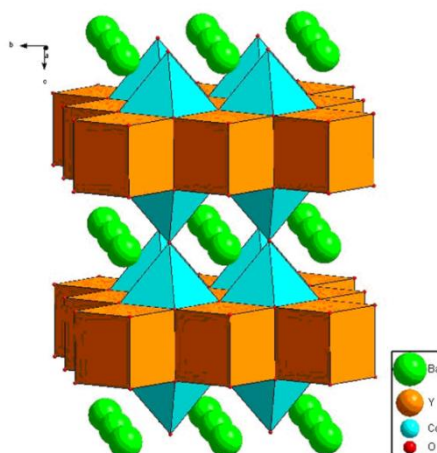


Fig.3.2. Spectru de raze X din baza de date pentru perovskitul  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  (PDF 01-075-3616).

### 3.1.3. Structura $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$

Parametrii atomici și ai celulei cristaline elementare caracteristici compusului  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  utilizat în studiile electrochimice sunt prezentați în tabelul 3.1 [244].

Prin introducerea datelor obținute prin modelul Rietveld de rafinare a structurii cristaline în programul Diamond 3.2, se obține structura compusului  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  prezentată în figura 3.3, a cărei descriere detaliată a fost prezentată la punctul 1.2.4.

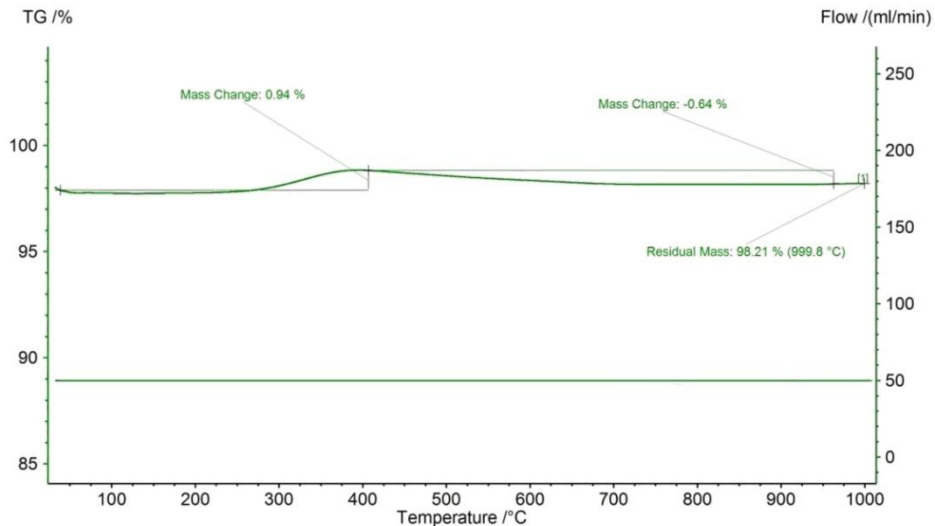
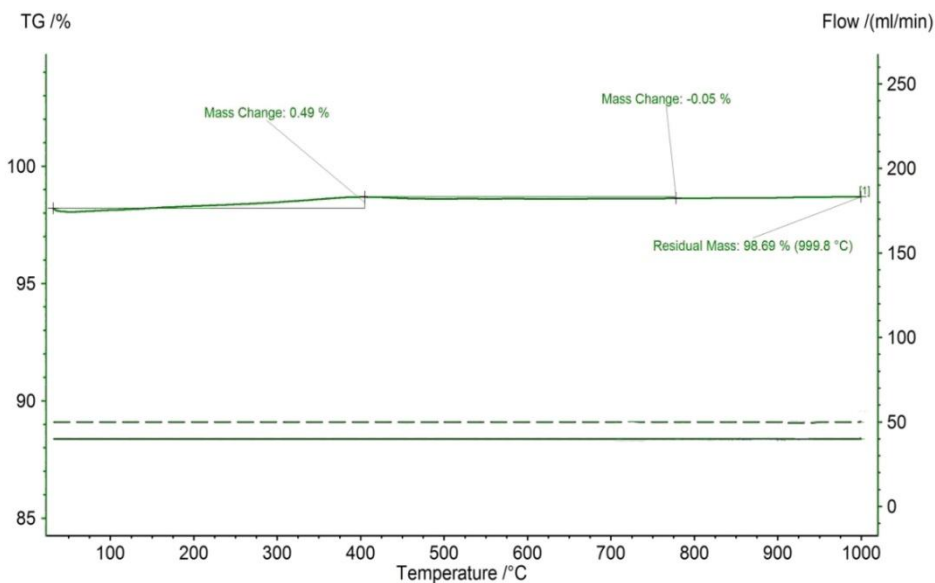
Fig.3.3. Secvența structurală a perovskitului YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.Tabelul 3.1 - Parametrii celulei cristaline elementare ai compusului YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Formula chimică		YBaCo <sub>2</sub> O <sub>5</sub>			
Formula empirică		BaCo <sub>2</sub> O <sub>5</sub> Y			
Denumirea compusului		Yttrium Barium Cobalt Oxide			
Masa moleculară [g/mol]		424,10			
% de masă elemente componente		Ba	Co	O	Y
		32,38	27,79	18,86	20,96
% atomice elemente componente		Ba	Co	O	Y
		11,11	22,22	55,56	11,11
Caracteristicile celulei cristaline elementare	Sistemul de cristalizare	Ortorombic			
	Grupul spațial (simetrie)	<i>Pmma</i> (51)			
	Parametrii rețelei cristaline	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Volum [Å <sup>3</sup> ]
		7,444	7,832	3,880	226,20

### 3.1.4. Studii termogravimetrice

Comportamentul termic al compusului YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a fost investigat în flux de aer și flux de azot, utilizând aparatul NETZSCH TG 209 F1 Libra.

Măsurătorile în flux de aer au fost alese pentru a favoriza adsorbția oxigenului în perovskit și implicit creșterea numărului de oxidare global al ionilor de cobalt din structura acestuia cu consecință directă în creșterea numărului de atomi de oxigen ( $\delta$ ) din YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+ $\delta$</sub> . Măsurătorile termogravimetrice au fost efectuate în intervalul de temperatură 30 - 1000 °C cu o viteză de încălzire de 4 K/min, utilizându-se perovskit sub formă de pulbere cu o masă de aproximativ 11 mg. Curbele TG înregistrate pentru perovskitul studiat sunt prezentate în figura 3.4 în flux de aer, respectiv în figura 3.5 în flux de azot.

Fig. 3.4. Variația masei perovskitului  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  în timpul încălzirii în flux de aer.Fig. 3.5. Variația masei perovskitului  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  în timpul încălzirii în flux de azot.

Din analiza curbei TG se observă că în flux de aer are loc o creștere a masei probei de aproximativ 1% în intervalul 300 - 420°C, ceea ce corespunde unei creșteri de circa 4 g/mol perovskit Y-112, adică creșterea conținutului de oxigen de la  $\delta = 0$  inițial, în proba supusă analizei termice, la  $\delta = 0,25$ . Acest exces de oxigen adsorbit din fluxul de aer în care s-au efectuat determinările este la jumătate din valoarea maximă preconizată ( $\delta = 0,5$ ), rezultate mai bune, cel mai probabil s-ar putea obține fie prin modificarea vitezei de încălzire, dacă tratamentul are loc tot în flux de aer, fie prin efectuarea acestuia în flux de oxigen.

După temperatura de  $420^\circ\text{C}$ , se observă o scădere ușoară a masei probei variația fiind de 0,64% până la  $1000^\circ\text{C}$ , temperatura maximă la care s-a efectuat studiul. Raportată la maximum de oxigen acumulat în perovskit, această pierdere de masă reprezintă o scădere a conținutului de oxigen de maxim  $\delta = -0,17$  ioni/mol, la finalul determinării conținutul de oxigen fiind de 5,08 ioni/mol perovskit Y-112.

Determinarea efectuată în flux de azot are un comportament similar până la temperatura de  $420^\circ\text{C}$ , creșterea masei probei fiind de aproximativ 0,5% ( $\delta = -0,12$  ioni/mol), după această valoare modificările apărute în sistem putând fi considerate practic nesemnificative, la finalul determinării conținutul de oxigen a fost de 5,10 ioni/mol perovskit Y-112.

### 3.1.5. Analiza morfologică prin microscopie electronică de scanning

Comportamentul electrochimic și cinetica proceselor de oxidare/reducere a compusului  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  sunt influențate de morfologia suprafeței, analizată prin microscopie electronică de scanning. S-au efectuat analize SEM pe acest compus imediat după etapa de sinteză, și după efectuarea de studii electrochimice.

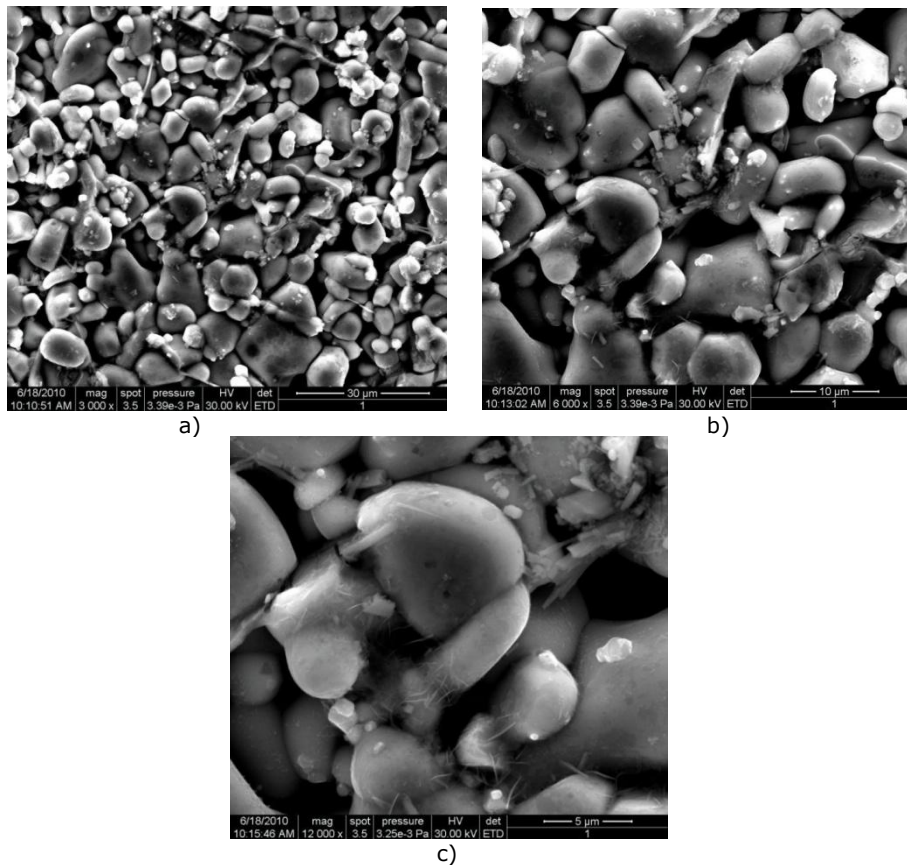


Fig.3.6. Micrografii SEM pe  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  sub formă de pudră după preparare.

În figura 3.6 sunt prezentate micrografiile SEM pentru  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$ , sub formă de pudră după etapa de preparare. Din analiza acestora se poate observa structura

complexă a compusului sintetizat. Se poate afirma că perovskitul are o structură granulară, cu dimensiuni ale grăunților mari. Este confirmată prezența în interiorul granulelor perovskitice a cavităților, care favorizează accesul reactanților.

Din analiza micrografiilor se observă că electrodul are o structură poroasă datorată aglomerărilor de cristalite, ceea ce echivalează cu o suprafață specifică mare.

În figura 3.7 sunt prezentate micrografiile SEM pentru compusul  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  sub formă de pudră după oxidări electrochimice în mediu alcalin ( $\text{KOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ ) și neutru ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ).

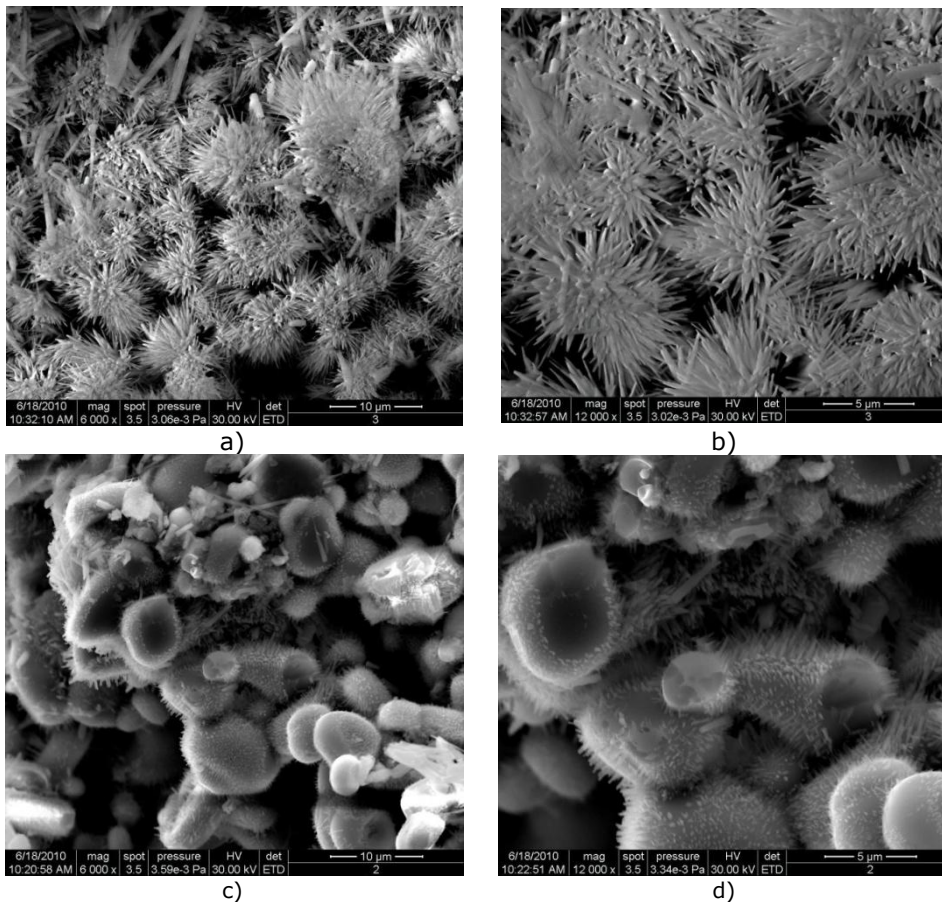


Fig.3.7. Micrografii SEM pe  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  sub formă de pudră, după oxidare electrochimică în mediu alcalin (a,b) și neutru (c,d).

Se observă o modificare semnificativă a morfologiei compusului mai ales după oxidările din mediu alcalin, structura inițială granulară transformându-se în una aciculară specifică hidroxo-carbonatului de sodiu hidratat ( $\text{Co}(\text{CO}_3)_{0,5}(\text{OH}) \cdot 0,11\text{H}_2\text{O}$ ) utilizat pentru oxidarea apei [245].

Simultan cu analizele SEM a fost determinată și compoziția elementală a perovskitului utilizând analiza EDAX; deși este o metodă semicantitativă, aceasta



confirmă compoziția perovskitului sintetizat. Datele obținute în urma efectuării acestei analize sunt prezentate în figura 3.8.

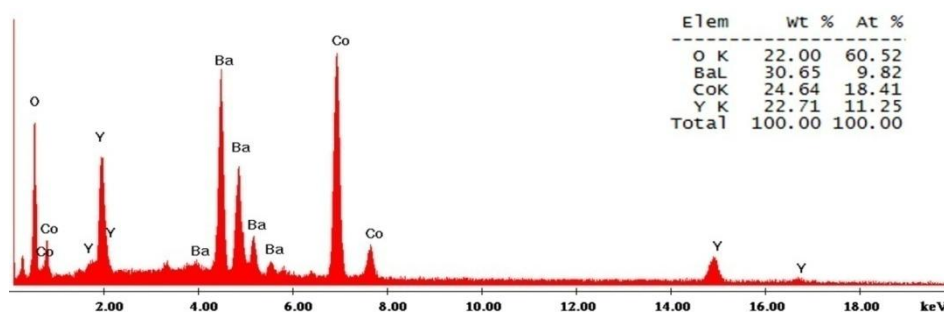


Fig. 3.8. Spectru EDAX pentru compusul YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>

### 3.1.6. Analiza BET

Porozitatea perovskitului YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> a fost determinată utilizând tehnica BET, iar rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 3.2. Perovskitul studiat prezintă o suprafață specifică mare, cu pori și canale care favorizează procesele de adsorbție-desorbție a oxigenului în timpul polarizării electrochimice.

Tabelul 3.2. Suprafața specifică, diametrul porilor și volumul porilor caracteristici compusului YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> determinați prin metoda BET.

Suprafața specifică	3,99 m <sup>2</sup> /g
Diametrul porilor	11.16 nm
Volumul porilor	0.0181 cm <sup>3</sup> /g

### 3.1.7. Studii electrochimice

Studiul comportării electrochimice a compusului YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> s-a efectuat în medii alcaline și neutre urmărindu-se în special posibilitatea de intercalare electrochimică a oxigenului în rețeaua cristalină a acestui perovskit. Metodele electrochimice utilizate în studiile efectuate au fost: voltametrie ciclică și liniară, cronoamperometrie și cronopotențiometrie, respectiv spectroscopie de impedanță electrochimică.

În acest scop a fost utilizat un potențostat/galvanostat Autolab 320N echipat cu modul de impedanță. Celula electrochimică utilizată a fost echipată cu doi contraelectrozi de grafit poziționați simetric față de electrodul de lucru (pastila de YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> cu suprafața activă de 0,2 cm<sup>2</sup>), iar ca electrod de referință s-a folosit electrodul de Ag/AgCl. Soluțiile de electrolit folosite au fost KOH 1 mol L<sup>-1</sup>, preparată din hidroxid de potasiu solid (Fluka p.a.≥85%) - pentru determinările în mediu alcalin și 0.5 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, preparată din sulfat de sodiu solid (Merck p.a.≥95%) - pentru determinările în mediu neutru. Măsurătorile de spectroscopie electrochimică de impedanță au fost realizate utilizând modulul de impedanță al potențostatului SP 150, în intervalul de frecvențe de la 100 kHz la 0,01 Hz și amplitudinea tensiunii alternative de 10 mV. Pentru fiecare spectru au fost înregistrate 60 de puncte, cu o distribuție logaritmică de 10 puncte pe decadă. Modelarea datelor experimentale s-a

efectuat pe un circuit echivalent prin metoda de fitare neliniară complexă Levenberg-Marquardt, utilizând software-ul ZView-Scribner Associates Inc.

### 3.1.7.1. Studii electrochimice în mediu alcalin

#### a) Determinarea potențialului de echilibru

Determinarea potențialului de echilibru (OCP) al electrodului de  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  în soluție de  $\text{KOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  s-a realizat prin cronopotentiometrie la  $I = 0 \text{ A}$  timp de 12 ore. Deși s-a ales o durată de timp atât de lungă pentru stabilirea echilibrului, din considerente referitoare la morfologia electrodului perovskitic, confecționat sub formă de pastilă, permițând astfel pătrunderea fluxului de electrolit în microcanalele prezentate în micrografiile SEM, s-a observat că valoarea potențialului este practic constantă în timp, variația între momentul inițial și cel final al măsurării fiind practic neglijabilă, aproximativ  $5 \text{ mV}/12\text{ore}$ . Valoarea potențialului de echilibru este  $E_{\text{ech}} = -0,335 \text{ V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ . Putem considera că la această valoare a potențialului electrodul își păstrează stoechiometria din etapa de preparare, excesul de oxigen ( $\delta$ ) din compus rămânând 0, iar ionii de cobalt se găsesc în stările de oxidare +2 și +3 în raport de 1:1.

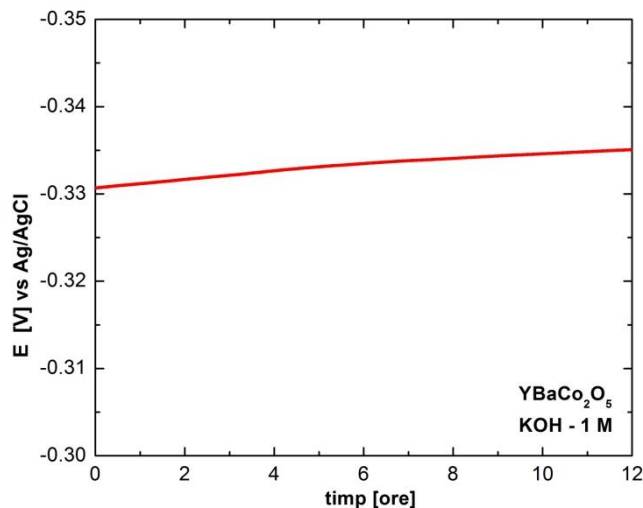


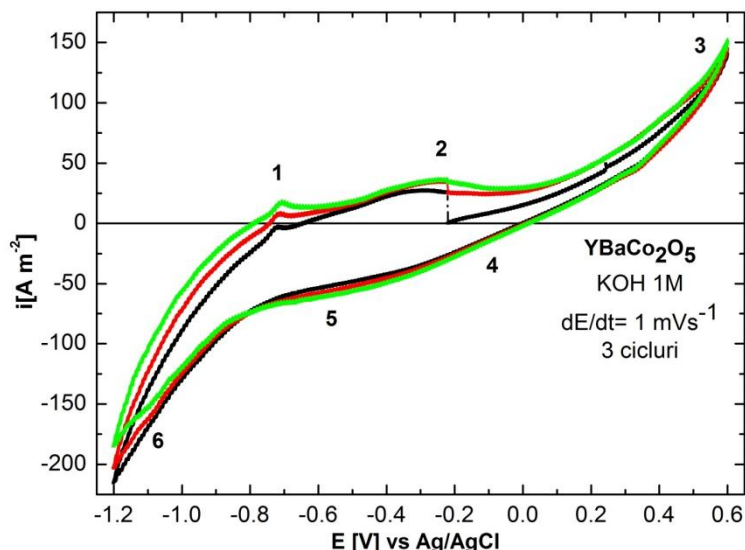
Fig. 3.9. Variația OCP timp de 12 ore în soluție proaspătă de electrolit  $\text{KOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

#### b) Voltametrie ciclică

Pentru a se putea evidenția totalitatea proceselor care au loc la interfața electrod perovskitic  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5 - \text{KOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  s-au trasat voltamograme ciclice la viteze de polarizare mici. În figura 3.10 este prezentată o astfel de voltamograma trasată la viteza de polarizare de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  pornind de la OCP în sens anodic.

Din analiza voltamogramei ciclice se pot observa următoarele puncte semnificative numerotate și în figura 3.10. Pornind de la OCP în sens anodic se observă picul anodic (2) corespunzător oxidării ionilor de  $\text{Co(II)}$  din  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  la  $\text{Co(III)}$ , conform reacției electrochimice:

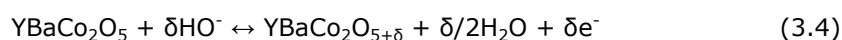


Fig. 3.10. Voltamograme ciclice pe electrod de YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 1 mV s<sup>-1</sup>.

Polarizarea electrodului spre valori mai pozitive ale potențialului de peste 0,25 V/Ag/AgCl favorizează degajarea oxigenului (3) pe suprafața electrodului. Baleierea în sens invers scoate în evidență un curent limită catodic de mică intensitate (4) corespunzător reducerii oxigenului remanent pe suprafața electrodului și între cristalitele de YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. Palierul catodic (5) corespunde reducerii ionilor de Co(III) la Co(II) iar la potențiale mai negative pe suprafața electrodului se desfășoară reacția de degajare a hidrogenului (6).

La scanarea înapoi spre OCP se observă picul (1), destul de pronunțat, la o valoare a potențialului de -0.75 V/Ag/AgCl, caracteristic oxidării hidrogenului adsorbit pe suprafața electrodului.

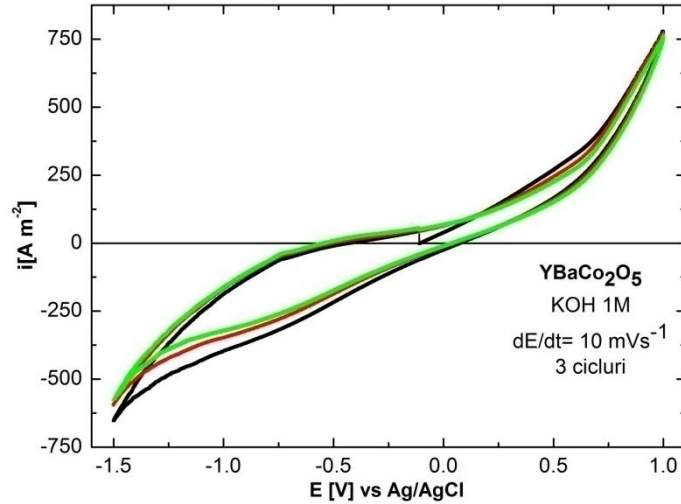
Reacția globală (3.4) care descrie comportarea acestui perovskit în soluție de electrolit alcalin este:



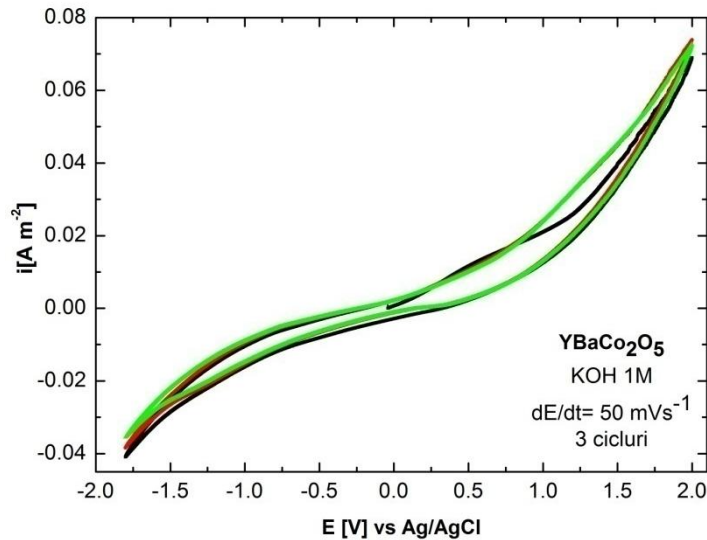
acesteia fiindu-i asociate cele două reacții de degajare anodică a oxigenului (3.5) și degajare catodică a hidrogenului (3.6) în electrolit alcalin:



Prin creșterea vitezei de polarizare la 10 mV s<sup>-1</sup>, în porțiunea anodică a voltamogramei ciclice apar modificări după cum se poate observa și în figura 3.11. Picul anodic corespunzător oxidării Co(II) dispare, fiind înlocuit cu un palier de curent limită corespunzător acestui proces.

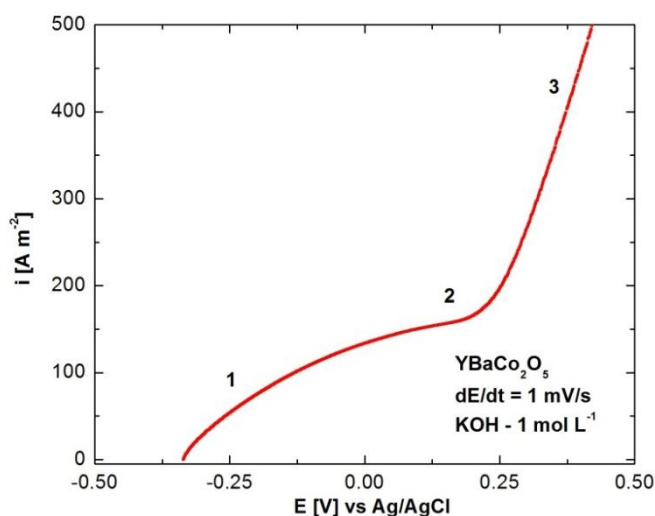
Fig. 3.11. Voltamograme ciclice pe electrod de  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  -  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Când voltamogramele ciclice sunt trasate la o viteză de scanare și mai mare, de exemplu  $50 \text{ mV s}^{-1}$  (figura 3.12), pe partea anodică a curbei ciclice nu mai apare nici un pic și nici un palier de curent caracteristic procesului de oxidare a ionilor de  $\text{Co(II)}$ . Se poate considera că oxidarea perovskitului  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  are loc doar la interfața electrod/electrolit alcalin.

Fig. 3.12. Voltamograme ciclice pe electrod de  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  -  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

### c) Voltametrie liniară

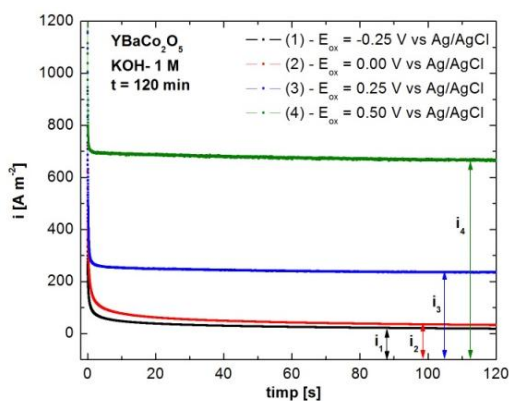
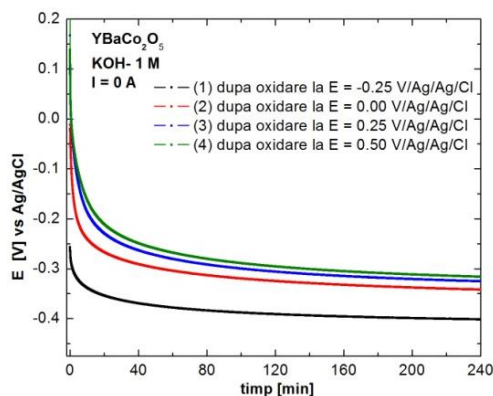
Curbele de polarizare liniară au fost trasate la viteze mici de scanare,  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , la polarizare anodică pornind de la OCP până la potențialul corespunzător unei degajări abundente a oxigenului pe suprafața perovskitului.

Fig. 3.13. Voltamograma liniară pe electrod de  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  -  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .

Reprezentarea grafică a unei asemenea curbe este redată în figura 3.13 și pe care se evidențiază cele 3 etape caracteristice polarizării anodice a perovskitului în electrolit alcalin (oxidarea compusului - 1, intervalul curentului limită - 2 și degajarea oxigenului - 3).

#### d) Studii de cronoamperometrie și cronopotențiometrie în mediu alcalin

Studiile cronoamperometrice și cronopotențiometrice au avut ca bază de pornire voltamograma liniară din figura 3.12. Pe baza curbei de polarizare obținută s-au ales patru valori ale potențialului la care să se efectueze studiile cronoamperometrice: 1 -  $E = -0,25 \text{ V/Ag/AgCl}$  pe palierul de oxidare a compusului  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$ , 2 -  $E = 0,00 \text{ V/Ag/AgCl}$  și 3 -  $E = 0,25 \text{ V/Ag/AgCl}$  pe palierul corespunzător curentului limită și 4 -  $E = 0,50 \text{ V/Ag/AgCl}$  corespunzător procesului de degajare a oxigenului pe suprafața electrodului de Y-112.

Fig. 3.14.a. Cronoamperometrie pe electrod de  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ .Fig. 3.14.b. Cronopotențiometrie la  $I = 0 \text{ A}$  după cronoamperometrie pe electrod de  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ .

Studiile cronoamperometrice corespunzătoare procesului de reducere a compusului  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  au fost efectuate la o valoare a potențialului de  $E = -0,75 \text{ V/Ag/AgCl}$  (4), situată în intervalul de potențial la care are loc doar reducerea compusului fără a începe și procesul concurent de degajare a hidrogenului pe electrod. Oxidarea compusului  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  prin cronoamperometrie a fost urmată de studii de cronopotențiometrie la curent zero.

Studiile cronoamperometrice s-au efectuat la intervale de timp de 15, 30, 60 și 120 de minute pentru etapa de oxidare și de 30, 45 și 60 minute pentru etapa de reducere. Intervalele de timp pentru studiile de cronopotențiometrie la curent zero au fost alese ca dublul timpului în care electrodul a fost supus oxidării, respectiv de patru ori timpul în care electrodul a fost supus reducerii, pentru a se observa cu ce viteză valoarea potențialului revine cât mai aproape de valoarea inițială de echilibru ( $E_{\text{ech}} = -0,335 \text{ V/Ag/AgCl}$ ). Au fost efectuate seturi de câte 4 determinări, corespunzătoare intervalelor de timp alese, o determinare constând în cronoamperometrie la o valoare a potențialului de oxidare/cronopotențiometrie la curent zero urmat de cronoamperometrie la valoarea potențialului de reducere/cronopotențiometrie la curent zero, iar în final electrodul a fost stabilizat la OCP timp de minim 6 ore.

Rezultatele obținute în determinările cronoamperometrice timp de 2 ore și cronopotențiometrice timp de 4 ore, la cele 4 valori ale potențialelor la care s-a lucrat, sunt prezentate sub formă grafică în figurile 3.14 a și b. De asemenea, sunt prezentate, în tabelul 3.3, valorile obținute pentru un set de determinări la cele 4 valori ale timpilor de lucru.

Tabelul 3.3. Date de cronoamperometrie și cronopotențiometrie pe electrod de  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  în soluție de  $\text{KOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

$E$ [V]/ Ag/AgCl	Cronoamperometrie				Cronopotențiometrie			
	$i_{\text{final}}$ [ $\text{A m}^{-2}$ ]				$E_{\text{final}}$ [V]/Ag/AgCl			
	t = 15 min	t = 30 min	t = 60 min	t = 120 min	t = 30 min	t = 60 min	t = 120 min	t = 240 min
- 0,25	41,92	33,27	35,56	18,53	-0,363	-0,378	-0,391	-0,401
0,00	67,67	53,94	42,49	32,81	-0,281	-0,304	-0,325	-0,342
0,25	250,34	247,00	239,97	234,56	-0,250	-0,280	-0,306	-0,325
0,50	688,76	682,34	674,38	665,84	-0,234	-0,268	-0,296	-0,316
	t = 15 min	t = 30 min	t = 45 min	t = 60 min	t = 30 min	t = 60 min	t = 120 min	t = 180 min
- 0,75	-97,14	-77,22	-66,21	-60,15	-0,525	-0,504	-0,487	-0,480

Din analiza datelor prezentate mai sus putem concluziona următoarele: la valori ale potențialelor de -0,25, respectiv 0,00 V/Ag/AgCl are loc doar oxidarea perovskitului, procesul fiind mai eficient la valoarea potențialului corespunzătoare intervalului de curent limită determinat din voltamograma liniară din figura 3.13. Deși din aceeași voltamogramă reiese că valoarea potențialului de 0,25V/Ag/AgCl se găsește în intervalul care descrie palierul de curent limită al procesului de oxidare a ionilor  $\text{Co(II)}$  la  $\text{Co(III)}$ , atât datele de cronoamperometrie cuplate cu cele de cronopotențiometrie, cât și forma grafică a cronoamperogramei, arată că la aceasta valoarea are loc concomitent cu procesul de oxidare și procesul de degajare a oxigenului, la fel ca și în cazul determinărilor efectuate la +0,50 V/Ag/AgCl.

Datele de cronopotențiometrie indică influența favorabilă a degajării oxigenului pe perovskit, potențialul în circuit deschis, înregistrate după oxidarea la valorile potențialului de +0,25 și +0,50 V/Ag/AgCl, arătând o polarizare spre valori

mai pozitive ale electrodului, ceea ce corespunde cu o cantitate mai mare de oxigen acceptată în structură în etapa de oxidare electrochimică.

Datele de cronoamperometrie, respectiv cronopotențiometrie, corespunzătoare procesului de reducere subliniază faptul că, la această valoare a potențialului, procesul de cedare a oxigenului, prin reducerea ionilor de  $\text{Co(III)}$  din structura cristalină a Y-112, decurge cu o viteză mai mare decât procesul de oxidare cuplat, aspecte evidențiate pe voltamogramele ciclice prezentate anterior, unde se poate observa că densitatea de curent corespunzătoare picului de oxidare a  $\text{Co(II)}$  are valoarea de aprox.  $40 \text{ A m}^{-2}$ , iar cea corespunzătoare palierului de reducere a  $\text{Co(III)}$  este de aprox.  $75 \text{ A m}^{-2}$  (figura 3.10).

Concomitent cu datele de cronoamperometrie au fost înregistrate și date de cronocoulometrie pentru sistemul  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5 / \text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ , măsurând cu exactitate cantitatea de electricitate consumată în procesul de oxidare a electrodului perovskitic, la valorile potențialelor de  $-0,25 \text{ V}$  și  $0,00 \text{ V/Ag/AgCl}$  atunci când în sistem singurul proces care are loc este oxidarea ionilor de  $\text{Co(II)}$ ; cu ajutorul legilor electrolizei, se poate calcula variația excesului de oxigen ( $\delta$ ) introdus în structura cristalină în funcție de timp, în procesul de oxidare electrochimică a compusului. Aceste valori sunt prezentate sub formă grafică în figura 15a, iar în figura 15b este prezentată variația  $\delta$  funcție de timp în procesul de reducere la  $E = 0,50 \text{ V/Ag/AgCl}$ .

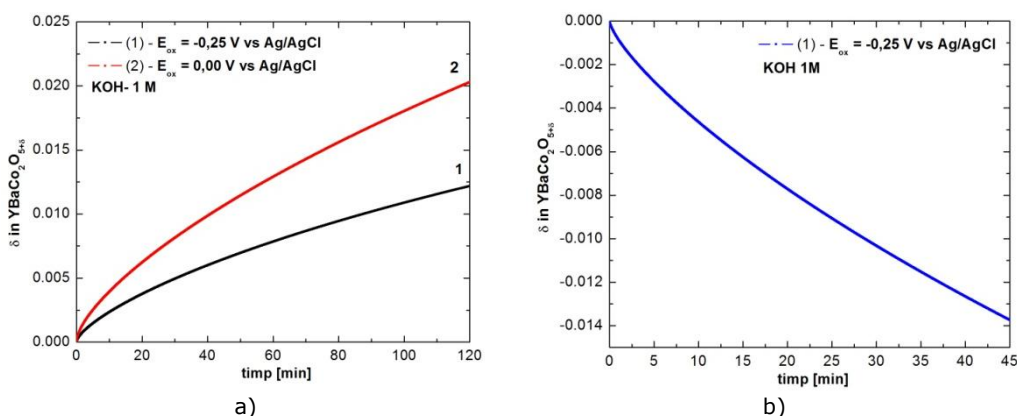


Fig. 15. Variația conținutului de oxigen  $\delta$  în timpul oxidării (a), respectiv reducerii (b) compusului  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  la potențial constant.

Tabelul 3.4. Variația  $\delta$  în  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  la oxidarea în soluție de  $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ .

$E$ [V/Ag/AgCl]	$\delta$					
	$t$ [min]					
	15	30	45	60	90	120
-0,25	0,003	0,005	0,007	0,008	0,010	0,012
0,00	0,005	0,008	0,011	0,013	0,017	0,020
-0,75	-0,006	-0,010	-0,014			

Se observă că în cazul oxidării compusului la  $E_{\text{ox}} = -0,25 \text{ V/Ag/AgCl}$  creșterea  $\delta$  după un timp de 120 de minute este de 0,012 atomi oxigen/celulă elementară iar la  $E_{\text{ox}} = 0,00 \text{ V/Ag/AgCl}$  această valoare ajunge la 0,02 ioni de oxigen/celulă elementară. Dacă comparăm valorile  $\delta$  după 45 minute pentru oxidarea electrochimică a compusului la  $E_{\text{ox}} = 0,00 \text{ V/Ag/AgCl}$   $\delta_{0,00\text{V}} = 0,011$ , respectiv pentru reducerea electrochimică a compusului la  $E_{\text{Red}} = -0,75 \text{ V/Ag/AgCl}$

$\delta_{-0,75V} = -0.014$  atomi oxigen/celulă elementară, observăm că procesul de cedare a excesului de oxigen din structura cristalină a compusului Y-112 în mediu alcalin decurge cu viteză mai mare decât procesul de acceptare a acestuia prin oxidare electrochimică. Valorile mici ale lui  $\delta$  obținute după 120 de minute de oxidare electrochimică prin comparație cu ale perovskitului Y-114 arată că acest proces este unul lent fiind dependent de potențialul de polarizare al electrodului și de morfologia suprafeței.

Din datele obținute în studiile cronoamperometrice și cronocoulometrice și din determinările variației excesului de oxigen introdus în perovskit prin oxidare electrochimică, prezentate în tabelul 3.4. se poate calcula, utilizând programul Origin, prin fitare polinomială sau prin extrapolare, timpul necesar oxidării complete perovskitului prin metode electrochimice, știind că valoarea maximă a cantității de oxigen introdusă în perovskit poate fi  $\delta = 0,5$  ioni oxigen/mol Y-112, până la valoarea de +3 a numărului mediu de oxidare al tuturor ionilor de cobalt din structura cristalină. Similar, se poate calcula și timpul necesar eliberării excesului maxim de oxigen ( $\delta = 0,5$ ) cu revenire la stoechiometria inițială. Valorile duratelor de timp necesare pentru oxidarea compusului Y-112 la valori ale lui  $\delta$  de  $\delta_{max}/2$  și  $\delta_{max}$  în mediu alcalin sunt prezentate în tabelul 3.5.

Tabelul 3.5 Duratele de timp necesare oxidării compusului  $YBaCo_2O_{5+\delta}$  prin metode electrochimice la diferite valori ale excesului de oxigen  $\delta$ .

Oxidare/Reducere electrochimică	t [ore] $\delta = 0,25$	t [ore] $\delta_{max} = 0,5$
$E_{Ox} = -0,25$ V	62,5	133
$E_{Ox} = 0,00$ V	31	65,5
Numărul de oxidare mediu al ionilor de cobalt	2,75	3
Formula stoechiometrică	$YBaCo_2O_{5,25}$	$YBaCo_2O_{5,5}$
$E_{Red} = -0,75$ V	19,4	38,5
Numărul de oxidare mediu al ionilor de cobalt	2,75	2,5
Formula stoechiometrică	$YBaCo_2O_{5,25}$	$YBaCo_2O_5$

Reversibilitatea proceselor de oxidare-reducere electrochimică a perovskitului Y-112 și implicit capacitatea sa de cedare-acceptare a unei anumite cantități de oxigen în structura cristalină până la  $\delta = 0,5$  poate fi demonstrată prin cicluri succesive de polarizare anodică și catodică la interval de timp constant. Astfel s-au înregistrat 2 seturi de câte 5 cronoamperograme la  $E_{Ox} = 0,00$  V/Ag/AgCl și  $E_{Red} = -0,75$  V/Ag/AgCl timp de câte 5, respectiv 10 minute. Reprezentarea grafică obținută este prezentată în figura 3.16a și b.

Se observă comportamentul reversibil al perovskitului Y-112 în mediu alcalin și din calcule cantitatea de oxigen acceptată ( $\delta_{Ox}$ ) de  $2,47 \times 10^{-3}$  ioni/mol perovskit în timp de 5 minute, respectiv  $3,85 \times 10^{-3}$  ioni/mol perovskit în timp de 10 minute și cantitatea de oxigen cedată ( $\delta_{Red}$ ) de  $2,78 \times 10^{-3}$  ioni/mol perovskit în timp de 5 minute, respectiv  $4,15 \times 10^{-3}$  ioni/mol perovskit în timp de 10 minute. Se observă că valorile  $\delta_{Ox}$  și  $\delta_{Red}$  sunt aproximativ egale, ușoara diferență între cantitatea cedată și cea acceptată datorându-se fie unui exces de oxigen existent în electrod din oxidările electrochimice anterioare, fie maleabilității structurii perovskitice de tip 112, care permite păstrarea structurii stratificate specifice acestei clase și în condițiile unui mic deficit de oxigen. Această diferență se poate anula prin alegerea



unor valori ale potențialelor de oxidare și reducere electrochimică a Y-112 la care  $\delta_{Ox}$  și  $\delta_{Red}$  vor fi egale.

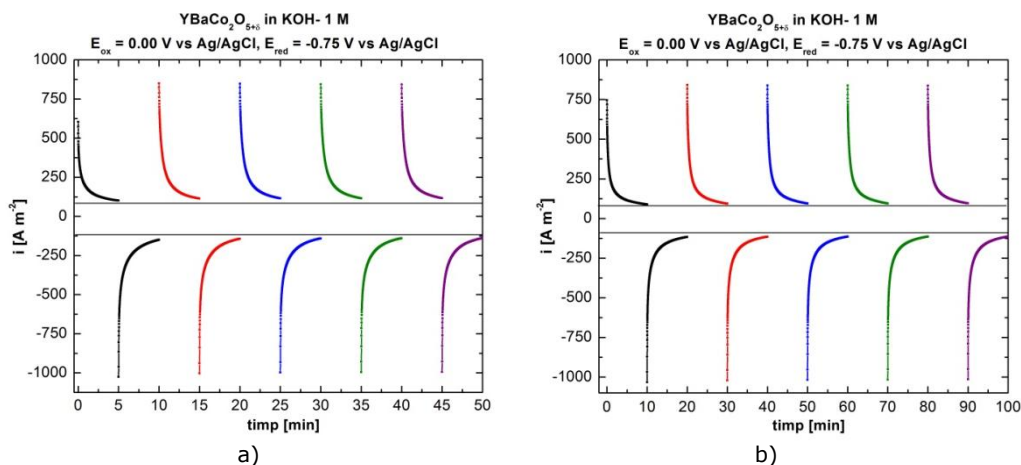


Fig. 3.16. Cicluri de cronoamperograme pentru oxidarea-reducerea perovskitului Y-112 timp de 5 min (a), respectiv 10 min (b).

Acest comportament reversibil la oxidare-reducere electrochimică în mediu alcalin este caracteristic tuturor perovskitului studiați în această teză, fie că aceștia fac parte din cei cu structura stratificată de tip 112, fie cu structura de tip 114.

Pe baza datelor prezentate mai sus, a fost propus un mecanism electrochimic pentru procesul de oxidare globală a oxidului mixt YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>. În conformitate cu acest mecanism, apare un gradient de activitate al oxigenului între stratul superficial și masa oxidului mixt la polarizarea anodică a electrodului. Acest fapt conduce la difuzia oxigenului în cristalul YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> simultan cu oxidarea ionilor Co(II) în stratul superficial.

Oxidarea ionilor Co (II) de pe suprafața electrodului și difuzia oxigenului de la suprafața electrodului este echivalentă cu apariția unei încărcări superficiale, compensată prin difuzia ionilor de hidroxil din soluție spre suprafața electrodului. Prezența ionilor hidroxil adiacenți pe suprafața electrodului conduce la formarea de ioni de oxigen prin eliminarea apei. Ionii de oxigen nou formați vor difuza în interiorul electrodului. Datele de spectroscopie de impedanță electrochimică demonstrează că viteza de difuzie a oxigenului în structura perovskitului este mult mai mică decât viteza de transfer de sarcină și decât difuzia ionilor hidroxil din interiorul soluției la interfață.

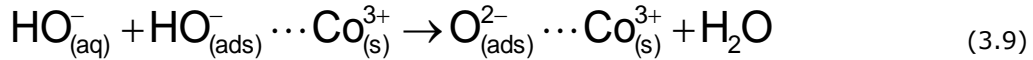
Mecanismul electrochimic de oxidare la nivelul global al perovskitului are loc în două etape diferite. În prima parte, ionii superficiali de Co(II) sunt oxidați la Co(III), conform reacției:



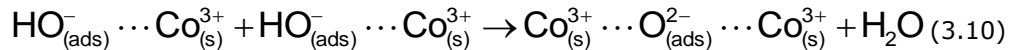
Un efect al acestei reacții este faptul că la interfață apare un exces de sarcini superficiale pozitive. Încărcarea interfacială este compensată de ionii hidroxil care interacționează cu ioni de Co<sup>3+</sup>:



La densități de curent mai mici, concentrația ionilor de hidroxil adsorbiți la interfață este foarte mică, astfel încât interacțiunea dintre doi ioni hidroxil adsorbiți nu este probabilă, chiar dacă ionii adsorbiți de  $\text{HO}^-$  migrează spre suprafața anodului. Mai sunt fezabile interacțiuni între ioni  $\text{HO}^-$  adsorbiți și ionii  $\text{HO}^-$  care difuzează din soluție pe suprafața electrodului:



Când densitatea de curent crește, concentrația ionilor  $\text{HO}^-$  adsorbiți crește proporțional cu densitatea de curent, astfel încât formarea ionilor  $\text{O}^{2-}$  poate avea loc, de asemenea, prin interacțiuni între doi ioni adsorbiți de  $\text{HO}^-$ :



În conformitate cu mecanismul propus, oxidarea ionilor  $\text{Co(II)}$  pe suprafața electrodului la polarizare anodică aproape de OCP este controlată de reacția de transfer de sarcină. La potențiale mai pozitive, oxidarea ionilor de  $\text{Co(II)}$  și difuzia ionilor de oxigen în masa electrodului este controlată de difuzia electrolitului.

#### e) Studii de spectroscopie de impedanță electrochimică pe $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$ în mediu alcalin

Spectrele de impedanță electrochimică înregistrate pentru electrodul  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  în timpul oxidării la valori ale potențialului corespunzătoare palierului de oxidare a  $\text{Co(II)}$  la  $\text{Co(III)}$  -  $E = -0,25 \text{ V/Ag/AgCl}$ , respectiv palierului curentului limită  $E = 0,00 \text{ V/Ag/AgCl}$  și în timpul reducerii  $E = -0,75 \text{ V/Ag/AgCl}$ . Spectrele au fost înregistrate la frecvențe cuprinse între 100 kHz și 10 mHz și descriu comportarea perovskitului Y-112 la oxidare în mediu alcalin.

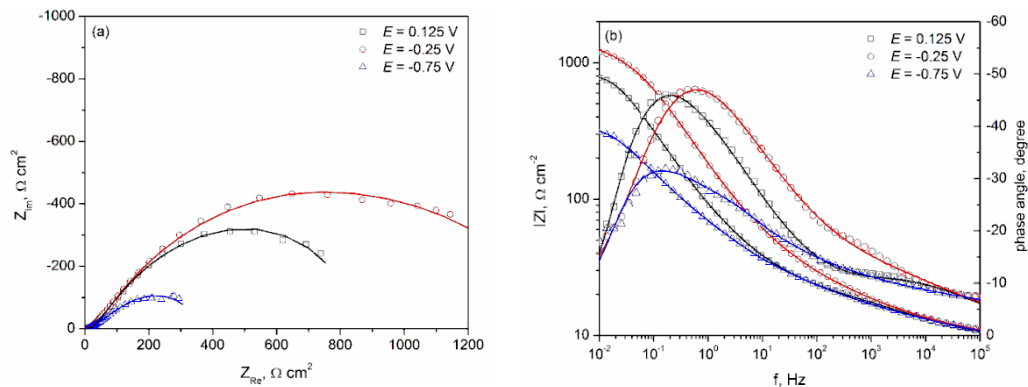


Fig. 3.17. Diagramele Nyquist (a) și Bode (b) înregistrate la oxidarea și reducerea electrodului de  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  în soluție de  $\text{KOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ ; Datele experimentale sunt reprezentate prin simboluri deschise iar rezultatele fitării printr-o linie continuă.

În figura 3.17 sunt prezentate spectrele de impedanță electrochimică înregistrate pe electrod  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  în timpul proceselor de oxidare și reducere în  $\text{KOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Principalele caracteristici ale reprezentării grafice complexe a impedanței sunt prezența unei linii ușor curbate în domeniul frecvențelor înalte, urmată de linie

diagonală cu o pantă de 45° și un semicerc mare în domeniul de frecvențe joase, care domină întreg spectrul. Diagramele Bode obținute în timpul oxidării, la 0,125 V și reducerii la -0,25 V au o pantă de 0,5 și o valoare a unghiului de fază de 45° în domeniul de frecvență cuprins între 10 și 0,1 Hz, ceea ce indică un proces de difuziune controlată.

Datele de impedanță electrochimică au fost modelate cu ajutorul unui circuit electric echivalent redat în figura 3.18. Acesta constă într-o conexiune în serie a rezistenței ohmice ( $R_{ohm}$ ), cu un element de Gerischer ( $Ge$ ) și cu o conexiune în paralel a unui element Warburg ( $W$ ) cu o rezistență ( $R$ ), în serie cu un condensator ( $C$ ). Rezistența ohmică include rezistența necompensată a electrolitului și o parte din rezistența electrodului de YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

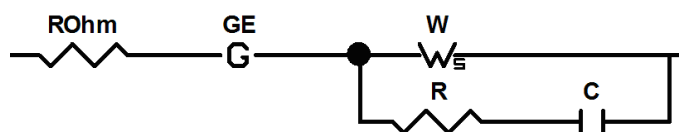


Fig. 3.18. Circuitul electric echivalent pentru modelarea proceselor de inserare/eliberare a oxigenului în electrodul de YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>.

Apariția elementului Gerischer a fost asociată cu sistemele care implică un proces de difuziune cuplat la o reacție chimică. În forma sa cea mai simplă, impedanța unui element Gerischer este dată de ecuația:

$$Z_{GE} = Z_0 / (k + j\omega)^{1/2} \quad (3.11)$$

unde  $Z_0$  este magnitudinea impedanței la  $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$  și  $k$  un parametru ce descrie constanta de viteză a reacției chimice.

Impedanța elementului Warburg în cazul unei grosimi finite a stratului de difuzie  $\delta$  este dată de relația:

$$Z_w = (R_w(j\omega\tau_D)^{-\phi}) \text{ctg}(j\omega\tau_D)^\phi \quad (3.12)$$

unde:  $R_w$  este rezistența la difuziune,  $\tau_D$  - constanta de timp a difuziunii dată de  $\tau_D = \delta^2/D$ , cu  $\delta$  - grosimea stratului de difuziune și  $D$  - coeficientul de difuziune și  $\phi$  - un exponent între 0 și 1.

Tabelul 3.6. Valorile experimentale ale elementelor circuitului echivalent în timpul oxidării/reducerii YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> în mediu alcalin.

Parametrul	$E = 0,125 \text{ V}$	$E = -0,25 \text{ V}$	$E = -0,75 \text{ V}$
$R_{ohm} [\Omega]$	9,1 (1,6 %)	8,9 (2,0 %)	8,1 (1,6 %)
$Z_0 [\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{1/2}]$	$5,67 \times 10^{-3}$ (0,9 %)	$2,92 \times 10^{-3}$ (1,3 %)	$9,02 \times 10^{-3}$ (1,8 %)
$k [\text{s}]$	0,36 (10,2 %)	0,32 (18,9 %)	7,40 (6,2 %)
$R_w [\Omega \text{ cm}^2]$	530 (3,5 %)	872 (4,0 %)	394 (2,1 %)
$\tau_D [\text{s}]$	0,36 (35,3 %)	26,38 (29,9 %)	44,19 (9,5 %)
$\phi$	0,45 (3,9 %)	0,36 (3,2 %)	0,28 (1,0 %)
$R [\Omega \text{ cm}^2]$	10,42 (3,7 %)	12,88 (5,2 %)	24,56 (2,4 %)
$C [\text{F cm}^{-2}]$	$1,20 \times 10^{-2}$ (5,6 %)	$2,83 \times 10^{-3}$ (7,6 %)	$4,69 \times 10^{-3}$ (3,8 %)
$\chi^2$	$3,3 \times 10^{-4}$	$5,0 \times 10^{-4}$	$4,2 \times 10^{-4}$

Această variantă a elementului Warburg se termină într-o rezistență finită. La frecvențe joase, partea reală a impedanței Warburg apropie  $R_w$ , și partea imaginară duce la zero. Parametrii circuitului electric echivalent obținuți prin fitarea datelor de impedanță experimentale sunt prezentate în tabelul 3.6, împreună cu erorile relative ale acestora.

Impedanța de tip Gerischer a fost raportată pentru un număr de conductori micști, care pot fi folosiți ca materiale anodice sau catodice în pile de combustie cu oxid solid și este în general atribuită difuziei în masa electrodului și cineticii reacției de la suprafața acestuia.

Valorile constantei de viteză  $k$  și constantei de timp a difuziunii  $\tau_D$  obținute pentru oxidarea Y-112 în mediu alcalin, indică faptul că, procesul global este controlat atât de reacția chimică cât și de difuzie. În timpul reducerii, difuzia ionilor de oxigen din interiorul electrodului solid este etapa determinantă de viteză. De asemenea, pe baza valorilor constantei de timp a difuziei se poate estima că, la valorile potențialelor  $E_{Ox} = 0,125$  V și  $E_{Red} = -0,75$  V inserția oxigenului în timpul oxidării are loc mai rapid decât eliberarea oxigenului în timpul reducerii.

### 3.1.7.2. Studii electrochimice în mediu neutru

#### a) Determinarea potențialului de echilibru

Determinarea potențialului de echilibru al electrodului de  $YBaCo_2O_5$  în soluție de  $Na_2SO_4$   $0,5$  mol  $L^{-1}$  s-a determinat prin cronopotentiometrie la  $I = 0$  A timp de 12 ore. Similar cu determinarea potențialului de echilibru în mediu alcalin, timpul necesar stabilirii echilibrului a fost atât de lung datorită morfologiei electrodului de Y-112.

Potențialul de echilibru al electrodului, după trecerea celor 12 ore la  $I = 0$  A a fost  $E_{ech} = 0,098$  V/Ag/AgCl, iar diferența de potențial între momentul inițial al introducerii electrodului în soluție și cel final a fost de 11 mV. Putem considera că la OCP potențialul electrodului este stabil și că la această valoare a potențialului de electrod ionii de cobalt se găsesc în stările de oxidare +2 și +3, în raport molar 1:1 și  $\delta = 0$  în  $YBaCo_2O_{5+\delta}$ , așa cum a fost obținut în etapa de preparare.

#### b) Voltametrie ciclică

Similar cu determinările efectuate în mediu alcalin pentru studiul comportării electrochimice în mediu neutru s-au trasat voltamograme ciclice la diferite viteze de polarizare cuprinse între 500 și  $0,5$  mV  $s^{-1}$  în soluție de  $Na_2SO_4$   $0,5$  mol  $L^{-1}$ .

Datorită complexității structurale și morfologice a perovskitului Y-112, forma voltamogramelor ciclice prezintă dependență semnificativă de condițiile în care au fost trasate, un parametru decisiv fiind reprezentat de viteza de polarizare. De asemenea, pentru că în timpul oxidării electrochimice a oxidului mixt Y-112 numai ionii de Co(II) sunt oxidați în jurul valorii potențialului anodic de  $1,82$  V/Ag/AgCl, s-a ales ca domeniul în care au fost înregistrate voltamogramele să fie cuprins între  $-2,0$  și  $2,5$  V. Viteza de polarizare, la care pentru voltamogramele trasate s-au evidențiat domeniile de potențial caracteristice proceselor care au loc la interfață, a fost cuprinsă între  $1$  și  $50$  mV  $s^{-1}$ .

Voltamogramele ciclice obținute pentru electrodul de  $YBaCo_2O_5$  începând de la  $-2,0$  V/Ag/AgCl sunt prezentate în figura 3.19 și au fost înregistrate în  $Na_2SO_4$   $0,5$  mol  $L^{-1}$  cu o viteză de polarizare de  $50$  mV  $s^{-1}$ , după o prepolarizare catodică prealabilă la  $-2,0$  V/Ag/AgCl, timp de 600 secunde. Acest potențial a fost obținut din studii preliminare, când toate procesele electrochimice secundare care au loc la suprafața electrodului și, de asemenea, oxigenul adsorbit superficial au fost eliminate prin prepolarizare catodică a electrodului de lucru.

Analizând voltamogramele prezentate în figura 3.19 se poate observa că la scanarea de la -2,0 V în sens anodic, încă de la primul ciclu, apare un pic (1) asociat procesului electrochimic de oxidare a hidrogenului adsorbit în rețeaua de oxid mixt sau superficial adsorbit pe durata prepolarizării. Când potențialul devine mai pozitiv, se înregistrează un palier (2) care poate fi corelat cu reacția de oxidare a ionilor de cobalt(II) ( $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}} + \text{e}^-$ ).

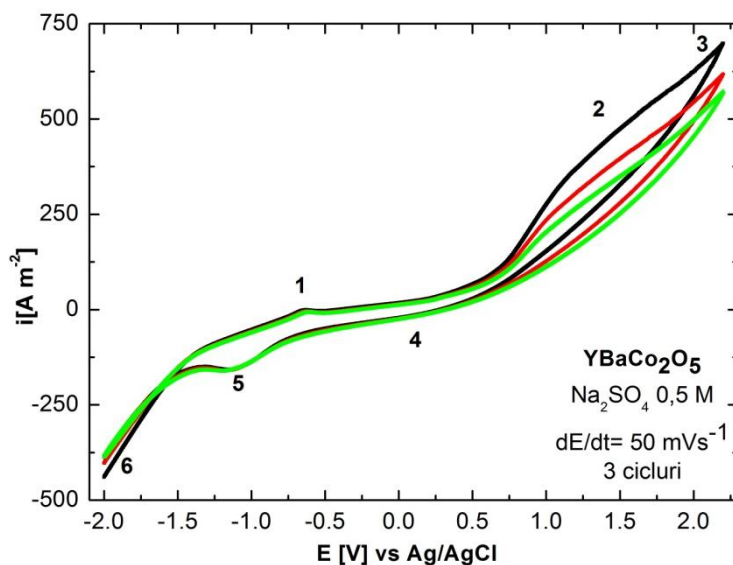
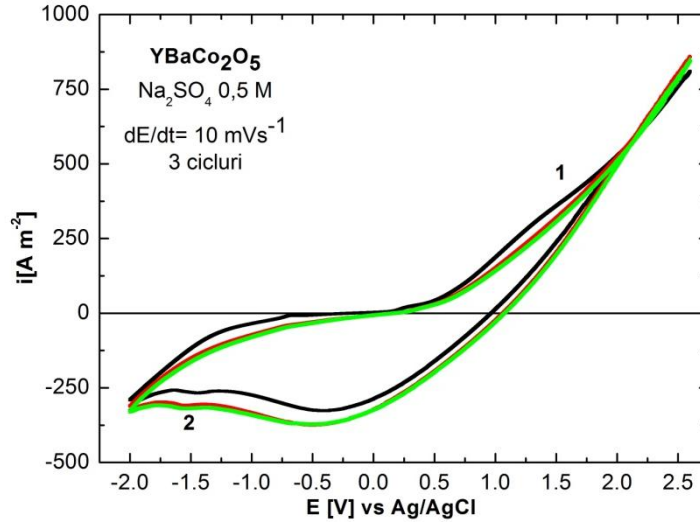


Fig. 3.19. Voltamograme ciclice pe electrod de  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  -  $50 \text{ mV s}^{-1}$ .

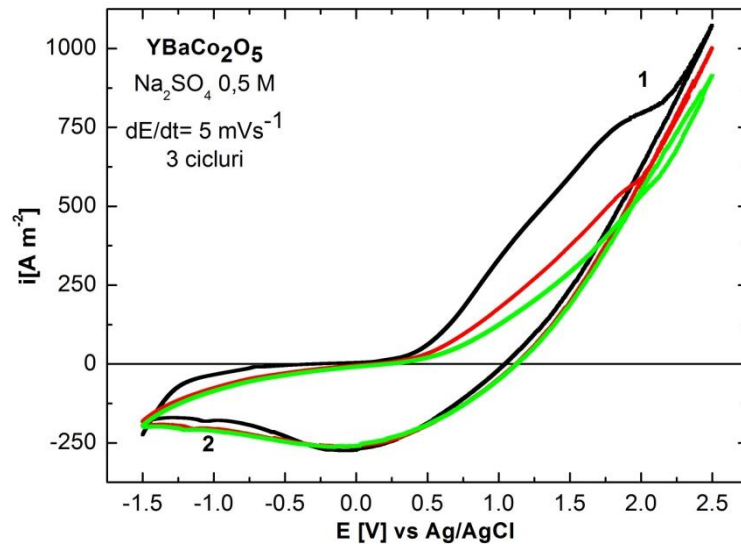
Oxidarea anodică a ionilor de Co(II) la Co(III) constă de fapt în inserarea de ioni  $\text{O}^{2-}$  în rețeaua cristalină a oxidului mixt. De asemenea, în voltamogramele prezentate în figura 3.19 se poate observa că la această viteză mai mare de polarizare, oxidarea ionilor de Co(II) apare simultan cu degajarea oxigenului pe suprafața electrodului. În aceste condiții, se poate considera că oxidarea electrochimică de oxid mixt Y-112 are loc numai superficial. Ca urmare, primul strat de oxid mixt devine mai compact și în acest fel este restricționată difuzia ionilor de oxigen în interiorul electrodului. Prezența acestui strat compact favorizează procesul de degajare a oxigenului pe suprafața electrodului. La potențial mai pozitiv, de peste 2,0 V/Ag/AgCl, creșterea curentului (3) este asociată numai cu reacția de degajare a oxigenului.

La scanarea în sens invers a potențialului pe voltamograma ciclică, se înregistrează un curent catodic de intensitate scăzută (4), corelat cu reducerea oxigenului remanent de la suprafața electrodului, în porii electrodului și în spațiile interstițiale dintre cristalitele de Y-112. Când potențialul electrodului devine mai negativ, în jurul -1.1 V/Ag/AgCl, apare un pic catodic (5) datorat reducerii ionilor Co(III). La potențial mai negativ, creșterea curentului (6) este determinat de reacția de degajare a hidrogenului.

La scăderea vitezei de scanare, de exemplu la  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , forma voltamogramei ciclice nu se schimbă prea mult, după cum se poate observa din figura 3.20. De asemenea, se poate observa că procesul de oxidare a  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  la  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  (1) are loc simultan cu reacția de degajare a oxigenului, în timp ce picul (2) este asociat cu reducerea ionilor de Co(III) din structura oxid mixt.

Fig. 3.20. Voltamograme ciclice pe electrod de  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  -  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Când voltamogramele ciclice au fost înregistrate la o viteză mult mai mică de polarizare, în primul ciclu poate fi observat un palier de curent limită anodic (1) și acesta fiind caracteristic oxidării ionilor de  $\text{Co(II)}$  la ioni  $\text{Co(III)}$ . În voltamogramele trasate la o viteză de polarizare de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , acest palier nu poate fi observat decât în primul ciclu de scanare. Acest comportament poate fi explicat prin faptul că, prin oxidare ionii  $\text{Co(II)}$  de la interfața electrod/electrolit, are loc o compactizare care îngreunează pătrunderea fluxului de electrolit în masa electrodului și implicit scade viteza reacției de oxidare a ionilor de  $\text{Co(II)}$ .

Fig. 3.21. Voltamograme ciclice pe electrod de  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  -  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Atunci când viteza de polarizare scade la 1 mV s<sup>-1</sup>, cantitatea de electricitate care traversează interfața în timpul polarizării este crescută. Din această cauză, pe curba ciclică din figura 3.22 se poate observa un palier distinct (1) caracteristic oxidării anodice a ionilor de Co(II).

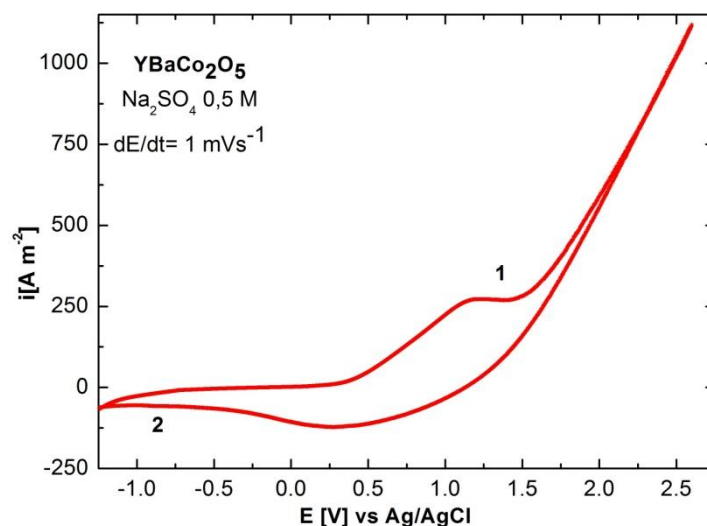
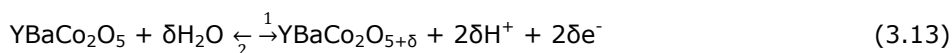


Fig. 3.22. Voltamograma ciclică pe electrod de YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - 1mV s<sup>-1</sup>.

Din analiza voltamogramei din figura 3.22 se observă că valorile densităților de curent corespunzătoare procesului de oxidare a ionilor de Co(II) sunt aproape duble față de cele ale procesului de reducere a ionilor de Co(III) formați, ceea ce arată că în electrolit neutru este favorizat procesul de oxidare electrochimică a perovskitului Y-112.

Comportarea electrochimică a compusului în mediu neutru este descrisă de reacția globală:



care descrie procesul anodic de oxidare în sensul 1 al reacției, respectiv procesul catodic de reducere a acestuia în sens invers 2. Reacției globale îi sunt asociate cele două reacții de degajare anodică a oxigenului (5) și degajare catodică a hidrogenului (6) în electrolit neutru:



Voltamograma prezentată în figura 3.22a fost folosită ca punct de plecare pentru studiile cronoamperometrice efectuate pe acest perovskit.

Astfel, studiile cronoamperometrice pe acest compus în mediu de electrolit neutru s-au efectuat la valori ale potențialului electrodului de 0,50 și 1,00 V/Ag/AgCl, corespunzătoare palierului de oxidare al compusului, la valoarea de 1,25 V/Ag/AgCl, corespunzătoare palierului de curent limită și la valoarea de

1,50 V/Ag/AgCl, corespunzătoare procesului de degajare a oxigenului pe suprafața electrodului.

La fel ca și în mediu alcalin, studiile cronoamperometrice au fost urmate de studii cronopotențiometrice la curent zero, în condiții și durate de timp similare. Nu s-au efectuat determinări cronoamperometrice în domeniul de potențial corespunzător reducerii ionilor de Co(III) formați în timpul oxidării compusului. S-au urmărit doar comportamentul la oxidare a compusului și capacitatea sa de stocare a oxigenului prin metode electrochimice.

Rezultatele obținute în studiile cronoamperometrice efectuate pe perovskitul  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  în  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$  sunt prezentate sub formă grafică în figura 3.23a pentru oxidarea electrochimică a compusului timp de 120 minute la cele 4 valori ale potențialelor de lucru, iar în figura 3.23b sunt prezentate variațiile potențialului electrodului de perovskit în circuit deschis după etapa de oxidare. De asemenea, în tabelul 3.7 sunt prezentate rezultatele obținute pentru un set complet de determinări.

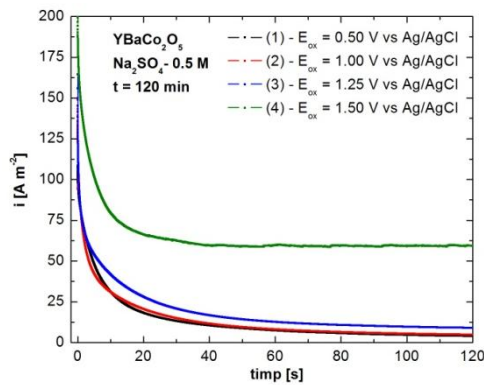


Fig. 3.23a. Cronoamperometrie pe electrod de  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ .

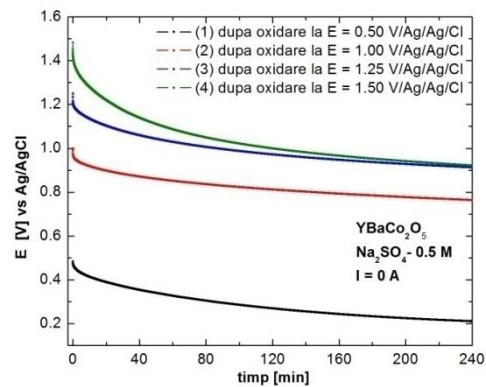


Fig. 3.23b. Cronopotențiometrie la  $I = 0$  A după cronoamperometrie pe electrod de  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ .

Tabelul 3.7. Date de cronoamperometrie și cronopotențiometrie pe electrod de  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  în soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ .

$E$ [V]/ Ag/AgCl	Cronoamperometrie				Cronopotențiometrie			
	$i_{\text{final}}$ [ $\text{A m}^{-2}$ ]				$E_{\text{final}}$ [V] vs Ag/AgCl			
	$t = 15$ min	$t = 30$ min	$t = 60$ min	$t = 120$ min	$t = 30$ min	$t = 60$ min	$t = 120$ min	$t = 240$ min
0,50	22,86	13,23	7,44	3,98	0,370	0,327	0,270	0,210
1,00	24,96	14,94	8,13	4,85	0,883	0,851	0,812	0,763
1,25	33,76	20,81	12,65	8,98	1,080	1,029	0,972	0,913
1,50	70,60	62,54	59,86	59,31	1,175	1,087	1,000	0,921

Așa cum era de așteptat, din analiza rezultatelor se observă că oxidarea compusului și implicit cantitatea de oxigen ( $\delta$ ) acceptată în structura cristalină a electrodului perovskitic depinde de valoarea potențialului electrodului de lucru. Deși în determinările cronoamperometrice se observă că dacă oxidarea este condusă la valoarea potențialului la care are loc degajarea oxigenului valoarea densității de curent este mult mai mare comparativ cu valorile densităților de curent obținute în cazul oxidării la valori ale potențialului caracteristice palierului (1) din curba 3.22, datele de cronopotențiometrie cuplate cu procesul de oxidare arată că, spre



deosebire de rezultatele obținute în mediu alcalin, degajarea oxigenului pe suprafața electrodului de lucru nu influențează semnificativ procesul de oxidare a perovskitului, excesul de oxigen introdus ( $\delta$ ) în compus fiind comparabil cu cel introdus atunci când oxidarea este condusă la potențialul corespunzător curentului limită, aceasta rezultând din faptul că după un timp de 4 ore la OCP, potențialul electrodului de după oxidarea timp de 2 ore la 1,50 V/Ag/AgCl fiind aproximativ egală cu valoarea acestuia de după oxidarea la 1,25 V/Ag/AgCl. Acest comportament nu ar justifica cheltuielile energetice suplimentare aferente conducerii procesului la potențialul corespunzător degajării oxigenului pe suprafața electrodului de lucru. Explicația acestui fenomen ar fi compactizarea suprafeței electrodului de lucru care ar îngreuna accesul oxigenului gazos în interiorul perovskitului.

Date de cronocoulometrie pentru sistemul YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, măsurate la valori ale potențialelor la care în sistem singurul proces care are loc este oxidarea ionilor de Co(II), au permis determinarea excesului de oxigen ( $\delta$ ) introdus în structura cristalină în funcție de timp, în procesul de oxidare electrochimică a compusului. Aceste valori sunt prezentate în tabelul 3.8.

Tabel 3.8. Variația  $\delta$  în YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+ $\delta$</sub>  la oxidarea în soluție de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

$E$ [V/Ag/AgCl]	$\delta \times 10^3$			
	$t$ [min]			
	15	30	60	120
0,50	2,07	3,09	4,11	5,10
1,00	2,20	3,23	4,31	5,41
1,25	2,61	4,09	5,54	7,60

Se observă că valorile  $\delta$  sunt mici, ceea ce arată că procesul de oxidare electrochimică a compusului decurge lent. De asemenea, deși valorile obținute în cazul oxidării compusului YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+ $\delta$</sub>  în mediu neutru sunt mai mici comparativ cu cele obținute în mediu alcalin, de exemplu, pentru oxidarea electrochimică timp de 120 min la valoarea potențialului corespunzătoare palierului de curent limită se obține  $\delta_{ox} = 20 \times 10^{-3}$  în KOH 1 mol L<sup>-1</sup> și  $\delta_{ox} = 7,60 \times 10^{-3}$  în Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, putem considera electrolitul neutru ca o alternativă a celui alcalin pentru oxidarea acestui compus, mai ales în aplicații unde nu se poate utiliza electrolit alcalin.

Tabelul 3.9 Duratele de timp necesare oxidării compusului YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+ $\delta$</sub>  prin metode electrochimice la diferite valori ale excesului de oxigen  $\delta$ .

Oxidare electrochimică	$t$ [ore] $\delta = 0,25$	$t$ [ore] $\delta_{max} = 0,5$
$E_{ox} = 0,50$ V	305	610
$E_{ox} = 1,00$ V	250	505
$E_{ox} = 1,25$ V	135	275
Numărul de oxidare mediu al ionilor de cobalt	2,75	3
Formula stoichiometrică	YBaCo <sub>2</sub> O <sub>5,25</sub>	YBaCo <sub>2</sub> O <sub>5,5</sub>

Similar cu rezultatele obținute în mediu alcalin, din datele obținute în studiile cronoamperometrice și cronocoulometrice, din calculele excesului de oxigen introdus în perovskit prin oxidare electrochimică s-a calculat timpul necesar oxidării complete a perovskitului prin metode electrochimice, știind că valoarea maximă a cantității de oxigen introdusă în perovskit poate fi  $\delta = 0,5$  ioni oxigen/mol perovskit. Valorile

duratelor de timp necesare pentru oxidarea compusului Y-112 la valori ale lui  $\delta$  de  $\delta_{max}/2$  și  $\delta_{max}$  în mediu neutru sunt prezentate în tabelul 3.9.

În cazul utilizării unui electrod oxidat electrochimic prin cronoamperometrie, la polarizarea pornind de la OCP în sens anodic până la valoarea de +2.70V/Ag/AgCl, este posibil ca ionii de Co(III) de la interfața electrod/electrolit să se oxideze până la Co(IV) (2). Trebuie menționat că la acest număr de oxidare, ionii de cobalt nu sunt stabili, reducându-se cu ușurință la scanarea în sens invers a domeniului de potențial, cel mai probabil procesul de reducere (2') suprapunându-se cu reducerea oxigenului adsorbit pe suprafața electrodului. Voltamograma din figura 3.24 evidențiază acest comportament al perovskitului oxidat  $YBaCo_2O_{5+\delta}$ .

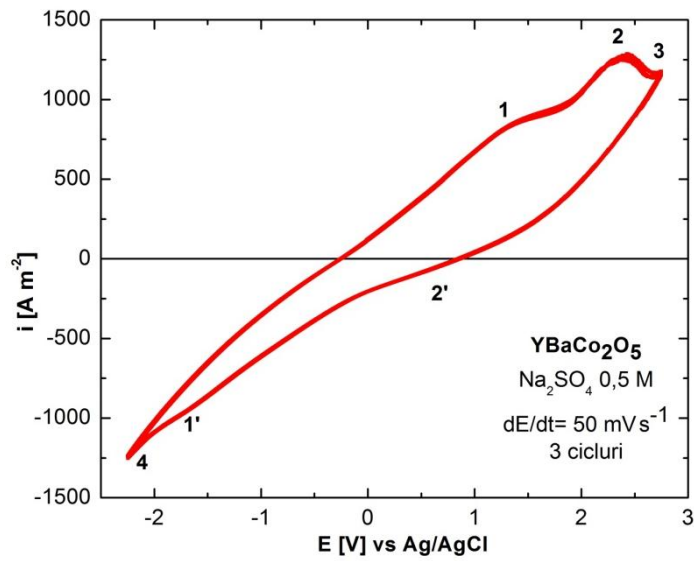


Fig. 3.24. Voltamograme ciclice pe electrod de  $YBaCo_2O_5$  - 50 mV s<sup>-1</sup>.

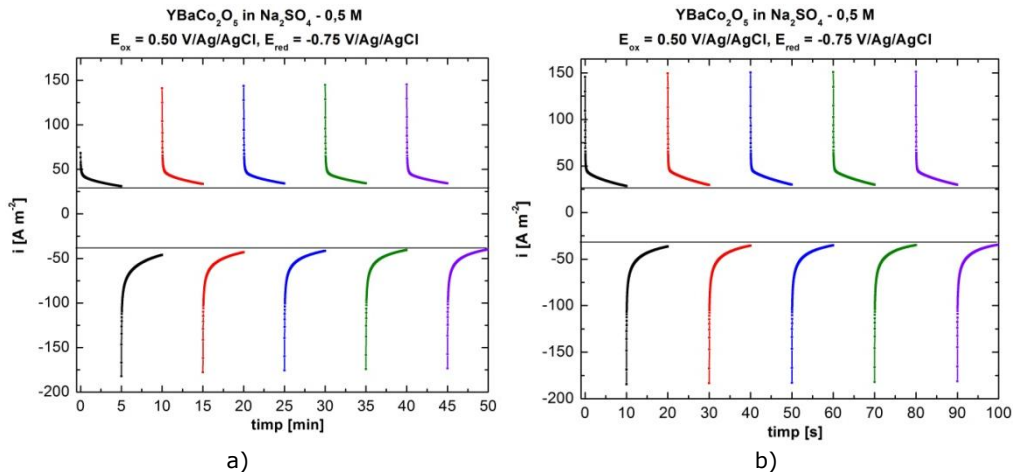


Fig. 3.25. Cicluri de cronoamperograme pentru oxidarea-reducerea perovskitului Y-112, timp de 5 min (a), respectiv 10 min (b).

Reversibilitatea proceselor de oxidare-reducere electrochimică a perovskitului Y-112 demonstrează proprietatea neobișnuită a perovskiților stratificați ai cobaltului de acceptare-cedare a unei anumite cantități de oxigen în structura cristalină până la  $\delta = 0,5$ , fără ca aceasta să fie distrusă.

Similar modului cum aceasta a fost evidențiată în mediu alcalin, se demonstrează reversibilitatea și în electrolit neutru, prin cicluri succesive de polarizare anodică și catodică la interval de timp constant, înregistrându-se 2 seturi de câte 5 cronoamperograme la  $E_{Ox} = 0,50$  V/Ag/AgCl și  $E_{Red} = -0,75$  V/Ag/AgCl timp de câte 5, respectiv 10 minute. Reprezentarea grafică obținută este prezentată în figura 24a și b. Se observă comportamentul reversibil al perovskitului Y-112 în mediu neutru iar din calcule se determină cantitatea de oxigen acceptată ( $\delta_{Ox}$ )  $6,72 \times 10^{-4}$  ioni/mol perovskit în timp de 5 minute, respectiv  $1,24 \times 10^{-3}$  ioni/mol perovskit în timp de 10 minute și cantitatea de oxigen cedată ( $\delta_{Red}$ )  $9,10 \times 10^{-4}$  ioni/mol perovskit în timp de 5 minute, respectiv  $1,55 \times 10^{-3}$  ioni/mol perovskit în timp de 10 minute. Diferența între cantitatea cedată și cea acceptată se datorează unui exces de oxigen existent în electrod din oxidările electrochimice anterioare. Această diferență se poate anula prin alegerea unor valori ale potențialelor de oxidare și reducere electrochimică a Y-112 în mediu neutru la care  $\delta_{Ox}$  și  $\delta_{Red}$  vor fi egale.

Acest comportament reversibil la oxidare-reducere electrochimică în mediu neutru este caracteristic tuturor perovskiților studiați în această teză, fie că aceștia fac parte din cei cu structura stratificată de tip 112, fie cu structura stratificată de tip 114.

### 3.2. Substituția ionilor de Y<sup>3+</sup> cu ioni de Ca<sup>2+</sup> cu formarea perovskitului CaBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>

În studiul de literatură au fost prezentate posibilitățile de substituție și dopare care pot avea loc în structura perovskiților cobaltului cu structura stratificată de tip 112. Dacă în studiile efectuate până acum s-a pus accentul pe modificările structurale care apar atunci când au loc substituții de ioni în această clasă de compuși și pe influența acestora asupra proprietăților electrice și magnetice, în ceea ce urmează se va studia modul în care substituția ionului trivalent, Y<sup>3+</sup> cu un ion bivalent, alcalino-pământos, Ca<sup>2+</sup>, va influența atât comportamentul electrochimic al perovskitului de tip 112 în cele două medii electrolitice, alcalin și neutru, cât și capacitatea de acceptare/cedare a oxigenului în și din structura perovskitică.

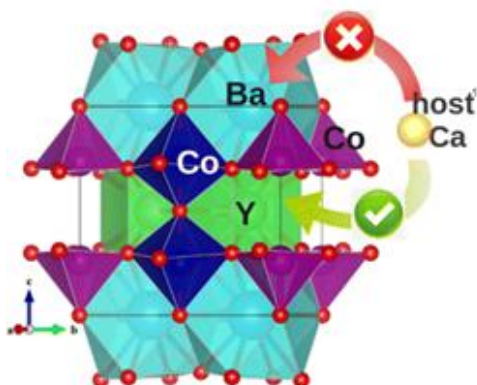


Fig.3.26. Substituția ionilor Y<sup>3+</sup> cu ioni Ca<sup>2+</sup> în structura stratificată a YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub> [244].

În literatura de specialitate există un număr limitat de studii referitoare la compuși de tipul  $Y_{1-x}Ca_xBaCo_2O_{5+\delta}$ , unde  $0 < \delta \leq 0,5$  [244,245] și un singur studiu pentru compusul cu  $\delta = 1$ , cu formula stoichiometrică  $CaBaCo_2O_{5+\delta}$  [246], studiile realizate de către G. Aurelio și colab. în 2013 prezintă în mod evident, în figura 3.26 că ionii  $Ca^{2+}$  introduși în perovskit substituie ionii  $Y^{3+}$  și nu pe cei de  $Ba^{2+}$ .

Perovskitul  $CaBaCo_2O_5$  a fost preparat similar  $YBaCo_2O_5$ , folosind metoda sintezei în stare solidă, înlocuind precursorul  $Y_2O_3$  cu  $CaCO_3$  și respectarea tuturor tratamentelor termice efectuate pentru obținerea compusului Y-112 [247]. Similar cu prescurtarea Y-112 pentru perovskitul  $YBaCo_2O_5$  se va folosi Ca-112 pentru perovskitul  $CaBaCo_2O_5$ .

Spectrul de raze X al compusului preparat este prezentat în figura 3.27. Datele preliminare confirmă obținerea compusului Ca-112 în formă pură, iar în prezent se lucrează la indexarea compusului în bazele de date.

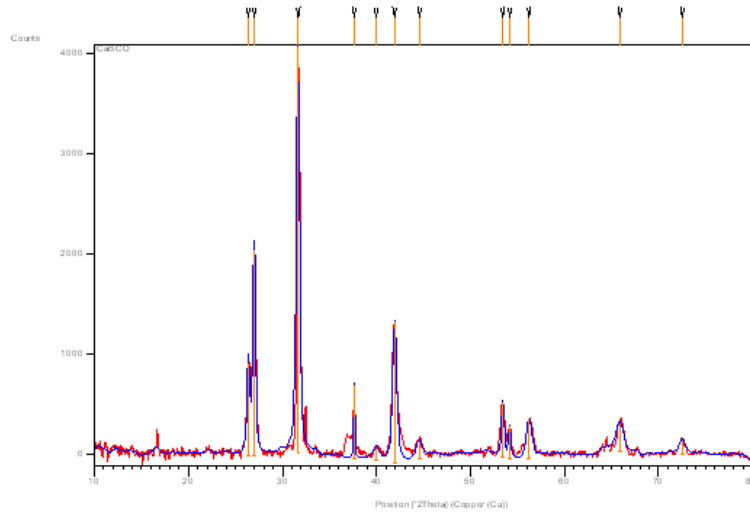


Fig. 3.27. Spectrul de raze X pentru  $CaBaCo_2O_5$  obținut prin reacție în stare solidă la  $1100^\circ C$ .

De asemenea, obținerea compusului a fost confirmată și de analiza EDAX efectuată după etapa de sinterizare a electrozilor, rezultatele fiind prezentate în figura 3.28. Aceste analize oferă informații aproximative cu privire la compoziția compușilor de tip perovskit, fiind dependente în special de uniformitatea compoziției și omogenitatea compusului.

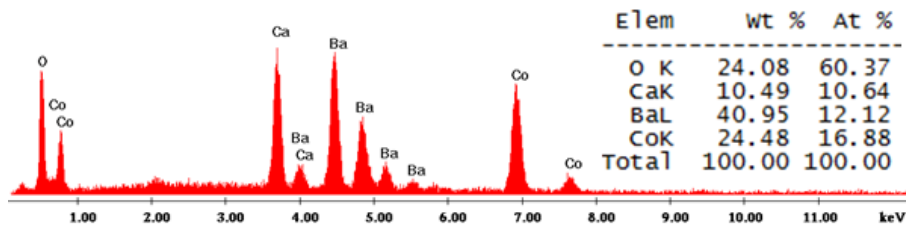
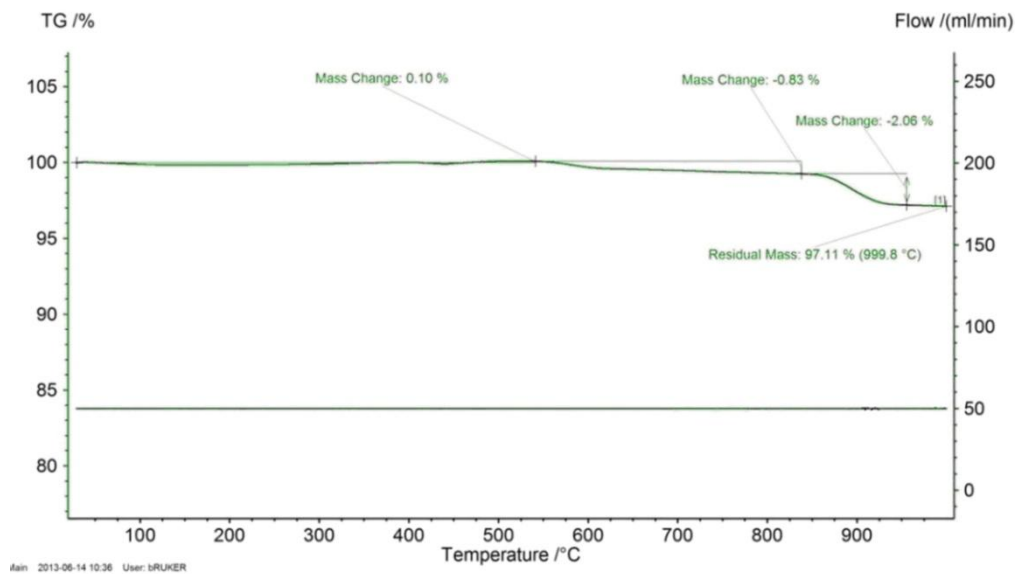
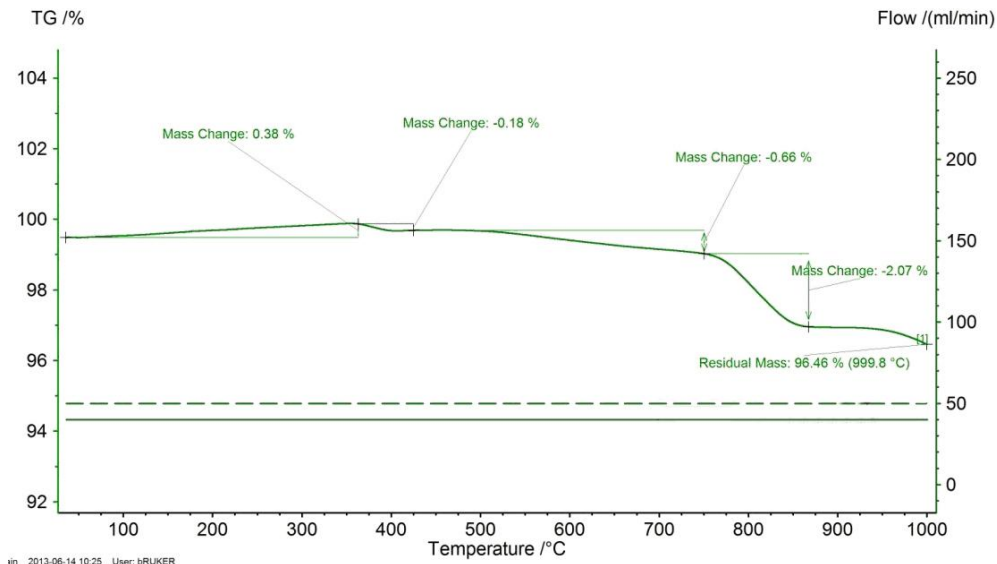


Fig. 3.28. Spectru EDAX pentru compusul  $CaBaCo_2O_5$ .

Compusul preparat Ca-112 a fost supus studiilor termogravimetrice, în condiții similare celor utilizare în studiile termice pe compusul Y-112, iar

termogramele obținute sunt prezentate în figura 3.29 în flux de aer și în figura 3.30 în flux de azot.



În timpul tratamentelor termice compusul Ca-112 poate accepta sau ceda oxigen, modificându-și numărul de oxidare mediu al ionilor de cobalt din structură, acesta putând varia așa cum s-a arătat în descrierea compusului Y-112, între +2 și +4, formula stoichiometrică generală fiind  $CaBaCo_2O_{5\pm\delta}$ . În tabelul 3.10 sunt

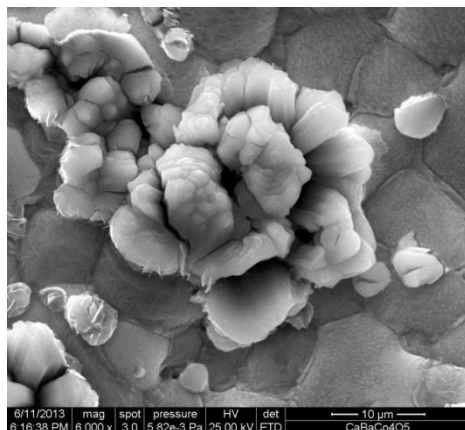
prezentate variațiile masei compusului și a excesului/deficitului de oxigen  $\delta$  în funcție de temperatură în cele două medii gazoase în care s-au efectuat studiile termogravimetrice.

Tabelul 3.10. Valorile  $\Delta m$  și  $\delta$  în funcție de temperatură în intervalul 30-1000°C.

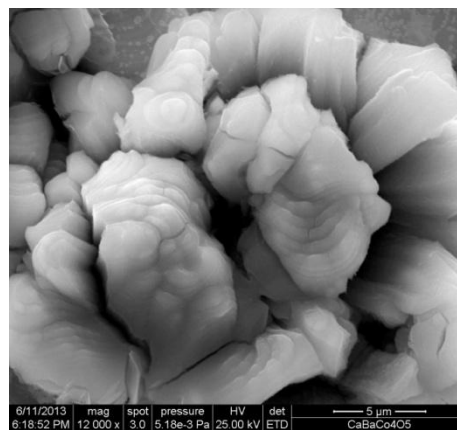
Flux de gaz	Interval temperatură [°C]	$\Delta m$ [%]	$\delta$ în $\text{CaBaCo}_2\text{O}_{5\pm\delta}$
Aer	30-350	0.38	+ 0.10
	350-425	-0.18	+ 0.05
	425-750	-0.66	- 0.10
	750-850	-2.07	- 0.59
Azot	30-550	0.10	+ 0.02
	550-830	-0.83	- 0.17
	830-950	-2.06	- 0.65

Comportamentul termic al compusului Ca-112 în flux de aer este specific perovskiților cobaltului, mai ales până la temperatura de aproximativ 800°C, deși cantitatea de oxigen acceptată în compus până la 350°C este foarte mică +0.1 ioni  $\text{O}^{2-}$ /mol, probabil datorită faptului că în Ca-112 ionii de cobalt se găsesc la cifra de oxidare +3, structura inițială caracteristică perovskitului Y-112 fiind distorsionată, mult mai compactă, iar oxidarea acestora la +4 se realizează mai greu. Cantitatea de oxigen cedată în intervalul 350-750°C este comparabilă cu cea acceptată, și nu produce modificări majore în structura inițială, ci doar cel mai probabil are loc o rearanjare a legăturilor în structura cristalină. La temperaturi de peste 750°C, eliberarea bruscă a 0.59 atomi oxigen/mol poate conduce la distrugerea structurii stratificate de tip 112 și formarea altor oxizi ai elementelor din sistem. În flux de azot procesul de cedare a oxigenului decurge cu viteză mai mare încă de la temperatura de 550°C [247].

Morfologia suprafeței electrodului, studiată prin microscopie electronică de scanning pe acest compus s-a efectuat imediat după etapa de sinterizare a electrozilor și după efectuarea de studii electrochimice.



a)



b)

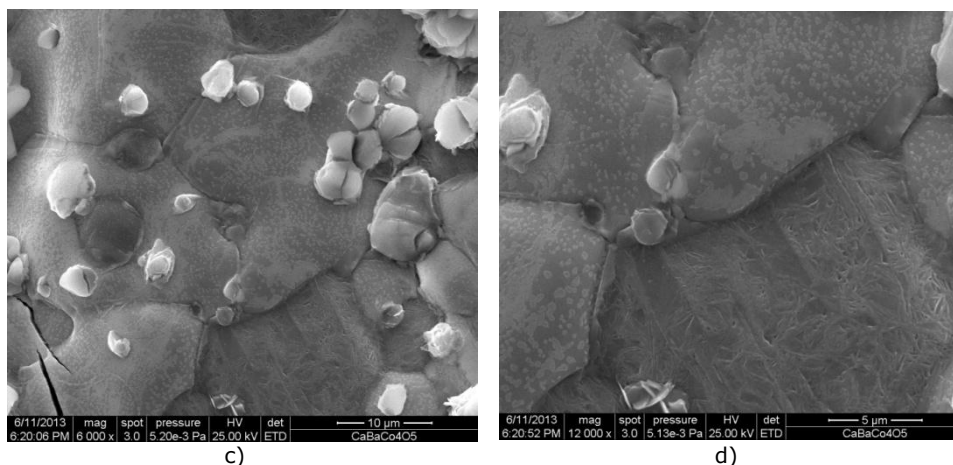


Fig.3.31. Micrografii SEM pe  $CaBaCo_2O_{5+\delta}$  după preparare (a,b) și după studii electrochimice (c,d).

În figura 3.31 sunt prezentate micrografiile SEM pentru  $YBaCo_2O_5$  sub formă de pudră după etapa de preparare. Din analiza acestora se poate observa structura complexă a compusului sintetizat.

Se poate afirma ca perovskitul are o structură compactă cu puține canale, existente în excrescențele din figura 3.31 a și b, care să favorizeze accesul reactanților.

De asemenea, imaginile SEM de după oxidarea electrochimică are o compactizare avansată, aproape totală a suprafeței electrodului, care ar permite desfășurarea proceselor electrochimice anodice în special la nivelul interfeței electrod/electrolit și mult mai greu în masa electrodului.

Determinările efectuate prin metoda BET arată că în cazul perovskitului  $CaBaCo_2O_5$  valorile suprafeței specifice și a volumului porilor sunt o treime din cele corespunzătoare compusului  $YBaCo_2O_5$  ceea ce confirmă compactizarea observată în studiile SEM. Rezultatele acestor determinări sunt prezentate în tabelul 3.11.

Tabelul 3.11. Suprafața specifică, diametrul porilor și volumul porilor caracteristici compusului  $YBaCo_2O_5$  determinați prin metoda BET.

Suprafața specifică	1.37 m <sup>2</sup> /g
Diametrul porilor	10.9 nm
Volumul porilor	0.00507 cm <sup>3</sup> /g

Studiul comportării electrochimice a compusului  $CaBaCo_2O_5$  s-a efectuat în medii alcaline și neutre, urmărindu-se modul cum substituirea ionilor de  $Y^{3+}$  cu  $Ca^{2+}$  influențează atât procesele care au loc la electrod, la polarizare anodică și catodică, cât și procesul de intercalare electrochimică a oxigenului în rețeaua cristalină a acestui perovskit. Metodele electrochimice utilizate în aceste studii au fost: voltametrie ciclică și liniară, cronoamperometrie și cronopotențiometrie.

Ca și în cazul electrodului confecționat din Y-112, echilibrul electrod Ca-112 - electrolit este cvasistaționar, valoarea potențialului de echilibru modificându-se după fiecare determinare în funcție de variația conținutului de oxigen din compus ( $\delta$ ), prezentând valori mai negative decât aceasta atunci când avem deficit de

oxigen ( $5-\delta$ ) sau exces de oxigen ( $5+\delta$ ), față de etapa de preparare. Valorile potențialului de echilibru (OCP) determinate prin cronopotențiometrie la  $I = 0$  A timp de 12 ore au fost  $E_{\text{ech}} = -0,168$  V/Ag/AgCl în soluție de KOH 1 mol L<sup>-1</sup> și  $E_{\text{ech}} = 0,255$  V/Ag/AgCl în soluție de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, deplasate cu aproximativ 200 mV spre valori mai pozitive față de valorile similare obținute pentru electrodul de Y-112. Putem considera că la aceste valori ale potențialului electrodul își păstrează stoechiometria din etapa de preparare, excesul de oxigen ( $\delta$ ) din compus rămânând 0, iar ionii de cobalt au numărul de oxidare +3.

Studiile voltametrice preliminare au arătat că atât în mediu alcalin, cât și neutru, într-un domeniu larg de potențial cuprins între +2,5 și -2 V/Ag/AgCl, electrodul de Ca-112 se comportă ca un material suport, singurele procese care au loc sunt cele de degajare a oxigenului și hidrogenului pe suprafața electrodului. Compusul Ca-112 nu participă la reacțiile de electrod, păstrându-și stoechiometria inițială din etapa de preparare [247]. Acest comportament se poate explica atât prin morfologia suprafeței prezentată anterior, cât și prin faptul că la polarizare anodică, ionii de Co<sup>3+</sup> din perovskit se oxidează foarte greu și numai în anumite condiții la Co<sup>4+</sup>, iar la polarizare catodică cantitatea de electricitate care traversează interfața nu este suficient de mare încât să inițieze procesul de reducere al acestora la ioni de Co<sup>2+</sup>.

Astfel, s-a demonstrat necesitatea unei etape inițiale de activare a suprafeței electrodului, prin prepolarizare catodică la potențialul de -1,00V/Ag/AgCl pentru reducerea unei părți din ionii de Co<sup>3+</sup>.

În mediu de electrolit neutru, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, după activarea suprafeței la viteza de polarizare de 50 mV s<sup>-1</sup> se reușește separarea picurilor corespunzătoare proceselor care au loc la interfața CaBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub> - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>. Pe voltamograma ciclică prezentată în figura 3.32a, trasată pornind de la OPC se constată că, la polarizarea anodică a interfeței, apare picul anodic (1) atribuit oxidării Co<sup>II</sup> → Co<sup>III</sup> + e<sup>-</sup>, ioni de Co<sup>II</sup> formați în etapa de activare, urmat de un palier de curent limită (2) și la potențiale mai pozitive de reacția de degajare a oxigenului (3).

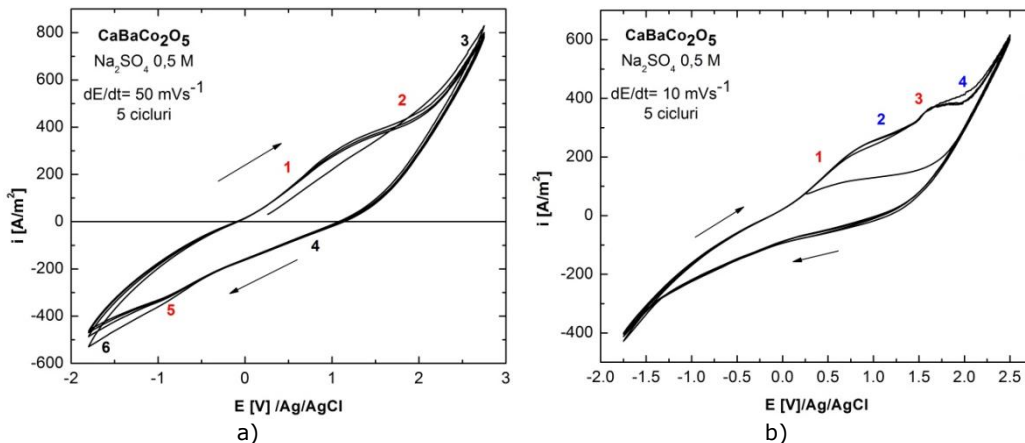


Fig.3.32. Voltamograme ciclice pe electrod de CaBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, la viteze de polarizare: 50 mV s<sup>-1</sup> (a) și 10 mV s<sup>-1</sup> (b).



La parcurgerea domeniului de potențial în sens invers, se înregistrează un curent catodic de foarte mică intensitate (4), datorat reducerii oxigenului remanent pe suprafața electrodului de lucru. La deplasarea potențialului electrodului de lucru spre valori și mai negative, se înregistrează picul catodic pronunțat (5), asociat procesului de reducere  $Co^{III} + e^- \rightarrow Co^{II}$ . La valori mai negative, începe degajarea hidrogenului pe suprafața electrodului de lucru (6).

În figura 3.32b, pe palierul anodic se evidențiază apariția palierului de oxidare 3 și a palierului curentului limită 4, acestea putând fi atribuite fie procesului de oxidare  $Co^{III} \rightarrow Co^{IV} + e^-$ , fie pot fi datorate tot oxidării  $Co^{II} \rightarrow Co^{III} + e^-$  din interiorul compusului, suprafața electrodului fiind complet oxidată.

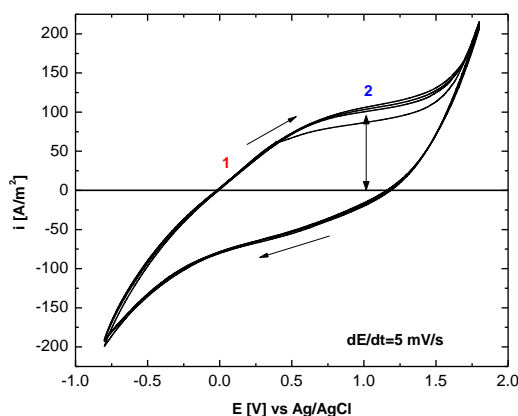


Fig.3.33. Voltamogramă ciclică pe electrod de  $CaBaCo_2O_5$ -  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Pe voltamogramele ciclice prezentate în figura 3.33, la viteze de polarizare de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  sunt evidențiate palierurile de oxidare (1) a ionilor  $Co(II)$  la  $Co(III)$  și palierul de curent corespunzător curentului limită caracteristic acestui proces (2).

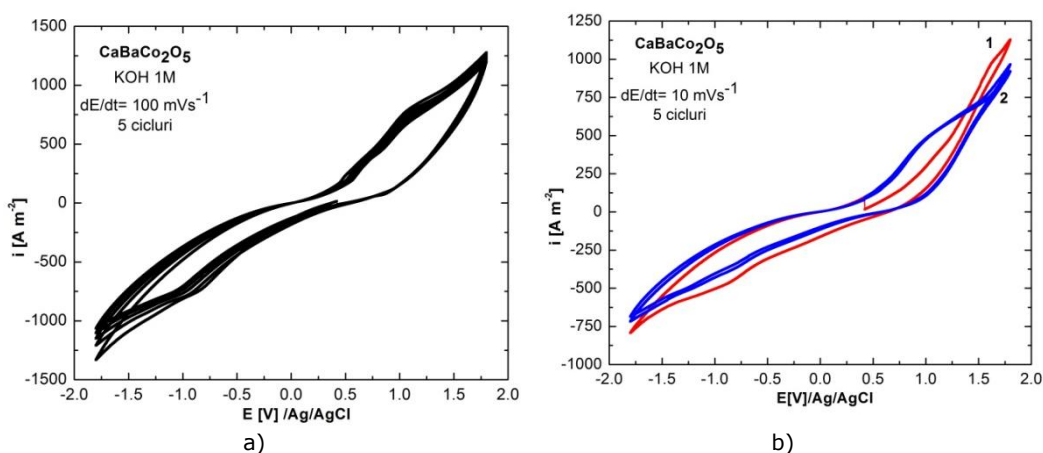


Fig.3.34. Voltamograme ciclice pe electrod de  $CaBaCo_2O_5$  la viteze de polarizare:  $100 \text{ mV s}^{-1}$  (a) și  $10 \text{ mV s}^{-1}$  (b).

În mediu alcalin forma voltamogramelor este similară. În figura 3.34a sunt prezentate voltamograme ciclice trasate la viteza de polarizare de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , iar în

figura 3.34b sunt prezentate comparativ voltamogramele ciclice dinainte de etapa de activare (1) și de după etapa de activare (2), trasate la  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Voltamogramele trasate la viteze de scanare de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  prezentate în figura 3.35, arată că, prin comparare cu voltamogramele similare trasate în mediu neutru (figura 3.33), domeniul de potențial în care compusul Ca-112 se oxidează în mediu alcalin este mai îngust, fiind cuprins în intervalul 0,25 - 1,50 V/Ag/AgCl față de 0,00 - 1,60 V/Ag/AgCl, ceea ce reprezintă un comportament atipic al unui perovskit al cobaltului.

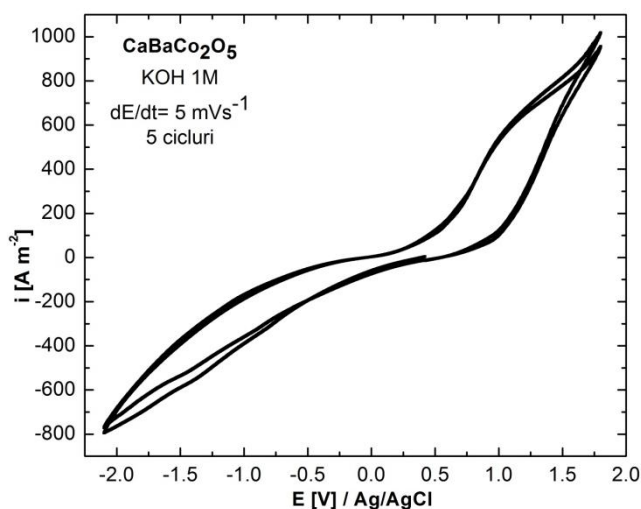


Fig.3.35. Voltamograme ciclice pe electrod de  $\text{CaBaCo}_2\text{O}_5$ -  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Similar cu studiile cronoamperometrice și cronocoulometrice efectuate pe compusul Y-112, și în acest caz s-au ales câte două valori semnificative pentru procesul de oxidare electrochimică, una corespunzând palierului de oxidare și a doua palierului de curent limită, iar din datele de cronocoulometrie s-a calculat variația în timp a cantității de oxigen ( $\delta$ ) introdus în structura cristalină a compusului Ca-112. Trebuie specificat că înainte de fiecare oxidare, compusul a fost prepolarizat la potențialul corespunzător reducerii unei cantități de ioni de  $\text{Co}^{3+}$  suficiente, astfel încât pe durata oxidării să nu se depășească cantitatea de oxigen existentă în stoechiometria inițială a compusului. S-a urmărit doar variația în timp a capacității de acceptare a oxigenului de către compus. Valorile potențialelor la care s-au efectuat determinările, precum și variația  $\delta$  sunt prezentate în tabelul 12. Valorile  $\delta$  sunt raportate la 1 mol perovskit Ca-112.

Tabel 3.12. Variația  $\delta$  în procesul de oxidarea electrochimică a  $\text{CaBaCo}_2\text{O}_{5-\delta}$ .

Electrolit	$E$ [V/Ag/AgCl]	$\delta \times 10^3$			
		$t$ [min]			
		15	30	60	120
KOH $1 \text{ mol L}^{-1}$	0,75	1,10	1,74	2,32	2,60
	1,25	2,28	2,96	3,76	4,32
$\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,5 \text{ mol L}^{-1}$	0,50	0,48	0,79	1,11	1,34
	1,00	1,02	1,36	1,88	2,25

### 3.2. Substituția ionilor de $Y^{3+}$ cu ioni $Ca^{2+}$ cu formarea $CaBaCo_2O_{5+\delta}$ 101

---

Valorile obținute în tabelul 3.12 arată că perovskitul Ca-112 are proprietatea de acceptare/cedare a oxigenului în structura cristalină caracteristică perovskitelor stratificați ai cobaltului și, deși oxidarea electrochimică a acestuia decurge mai lent decât cea a compusului Y-112, cantitatea de oxigen  $\delta$  captată în structura cristalină fiind mai mică în același interval de timp, perovskitul studiat se poate utiliza în toate domeniile în care perovskitiile cu structura de tip 112 și 114 își găsesc aplicabilitate. Se observă, de asemenea, că valorile  $\delta$  obținute în determinările efectuate în mediu neutru sunt mai mici comparativ cu cele obținute în mediu alcalin, această diferență fiind o caracteristică a perovskitelor stratificați.

## Capitolul 4. STUDII PE PEROVSKIȚI AI COBALTULUI CU STRUCTURA STRATIFICATĂ DE TIP 114

### 4.1. Studii efectuate pe compusul $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$

#### 4.1.1. Preparare

Compusul  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ , denumit și Y-114 (masa molară  $573,96 \text{ g mol}^{-1}$ ) a fost obținut folosind două metode de sinteză: metoda reacției în stare solidă și metoda sol-gel, în conformitate cu datele existente în literatura de specialitate [117,119,127,211].

##### A. Preparare prin metoda reacției în stare solidă

Metoda are la bază amestecarea precursorilor  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  și  $\text{CoO}_{1,36}$  în raport stoechiometric al metalelor componente, urmată de tratamente termice. După o mojarare inițială amestecul este introdus într-un creuzet de platină și supus unui tratament termic (în atmosfera de aer) timp de 12 ore la temperatura de  $900^\circ\text{C}$ , urmată de o răcire la temperatura ambiantă. Amestecul solid obținut este supus mojarării și este reintrodus în creuzetul de platină, fiind supus unui tratament termic la  $1100^\circ\text{C}$  timp de 10 ore și răcirea bruscă a probei la temperatura ambiantă. Creșterea temperaturii până la valoarea de  $1100^\circ\text{C}$  se realizează în decurs de 6 ore cu o viteză de aproximativ  $3^\circ\text{C}/\text{min}$ . Pudra obținută este compusul Y-114.

Pentru obținerea electrozilor de lucru utilizați ulterior în determinările electrochimice, pulberea obținută se presează în discuri cu o suprafață de aproximativ  $1 \text{ cm}^2$ , supuse unei etape suplimentare de sinterizare la temperatura de  $1100^\circ\text{C}$  timp de 12 ore.

##### B. Preparare prin metoda sol-gel

Metoda sol-gel are la bază precursorii  $\text{Y}_2\text{O}_3$ ,  $\text{BaCO}_3$  și Co metalic sub formă de pudră. Cantitățile necesare preparării respectă raportul stoechiometric al metalelor din compusul Y-114, urmărindu-se obținerea de cantități cuprinse între 1 și 10 g produs final. În prima etapă pudra de cobalt metalic se introduce în soluție de acid azotic 2N sub agitare continuă la o temperatură de  $60 - 65^\circ\text{C}$ . Separat, într-o soluție de acid citric ( $1,19 \text{ g} / 50 \text{ mL}$ ) se introduce precursorul  $\text{Y}_2\text{O}_3$  sub agitare continuă la o temperatură de  $50 - 60^\circ\text{C}$ . Se amestecă cele două soluții obținute și se adaugă  $\text{BaCO}_3$  sub agitare continuă la o temperatură de aproximativ  $50^\circ\text{C}$ . Formarea gelului are loc la  $100 - 110^\circ\text{C}$  sub agitare continuă. Prin creșterea bruscă a temperaturii la  $250 - 300^\circ\text{C}$  se obține o pudră formată din oxizi ai metalelor componente. După mojarare, aceasta este introdusă într-un creuzet de platină și este supusă unui tratament termic în flux de aer, timp de 2 ore într-un cuptor la temperatura de  $600^\circ\text{C}$ . Amestecul de oxizi obținut se mojarează și se presează sub formă de discuri cu o suprafață de aproximativ  $1 \text{ cm}^2$  după care aceștia sunt supuși tratamentului termic final timp de 24 de ore în flux de aer la temperatura de

1000°C. Astfel se obțin electrozii de Y-114 utilizați în determinările prezentate în continuare.

Spectrele de raze X ale compusului Y-114 obținut prin cele două metode sunt prezentate comparativ în figura 4.1. Se poate observa că sunt identice consecința asupra compusului final preparat fiind doar de natură morfologică, așa cum s-a prezentat în capitolul 2 al prezentei teze, unde au fost descrise detaliat avantajele celor două metode.

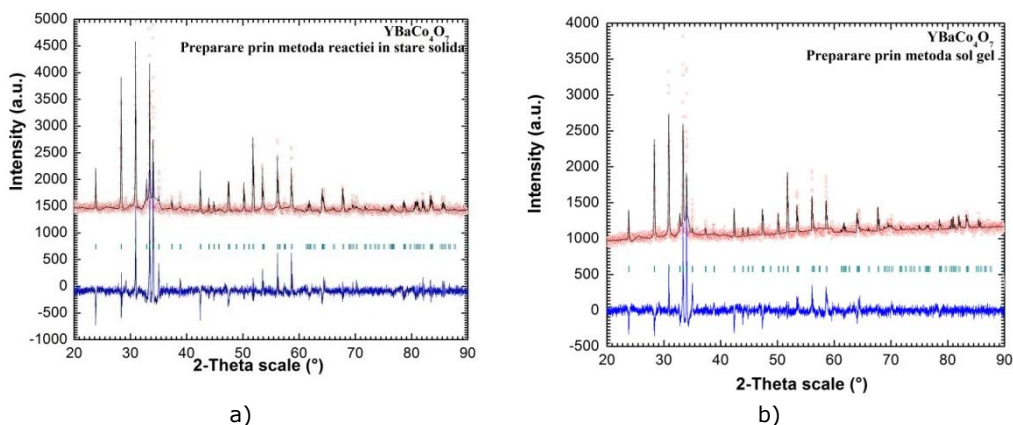


Fig.4.1. Spectrele de raze X al perovskitului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  preparat prin cele două metode: a) reacție în stare solidă, b) sinteza sol-gel.

#### 4.1.2. Caracterizarea structurală prin difractometrie de raze X

Spectrul de raze X al compusului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  (PDF Number 00-056-0385) a fost indexat de către Valldor, M., Dept. of Inorganic Chemistry, Arrhenius Laboratory, Stockholm Univ., Sweden, Private Communication în 2005 și este prezentat în figura 4.2, iar spectrul de raze X obținut pentru compusul preparat în laborator și utilizat în determinările experimentale este prezentat în figura 4.3 după rafinare cu ajutorul programului FoolProof, fiind specificați și parametrii geometrici ai rețelei cristaline.

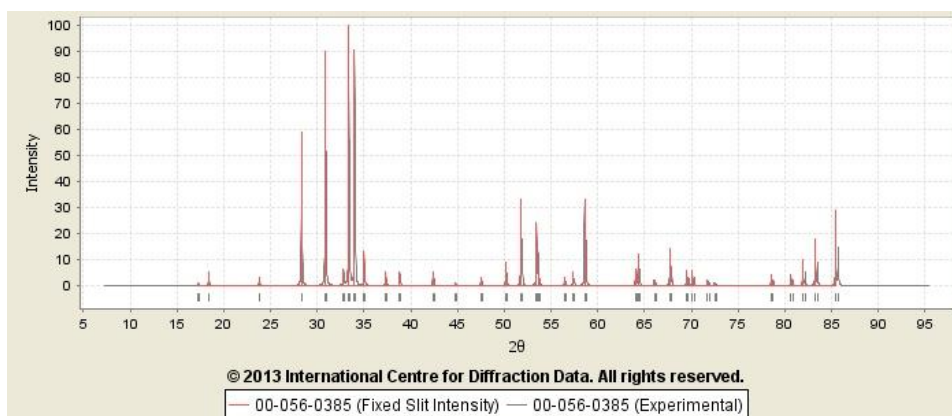


Fig.4.2. Spectrul de raze X al compusului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  (PDF Number 00-056-0385).

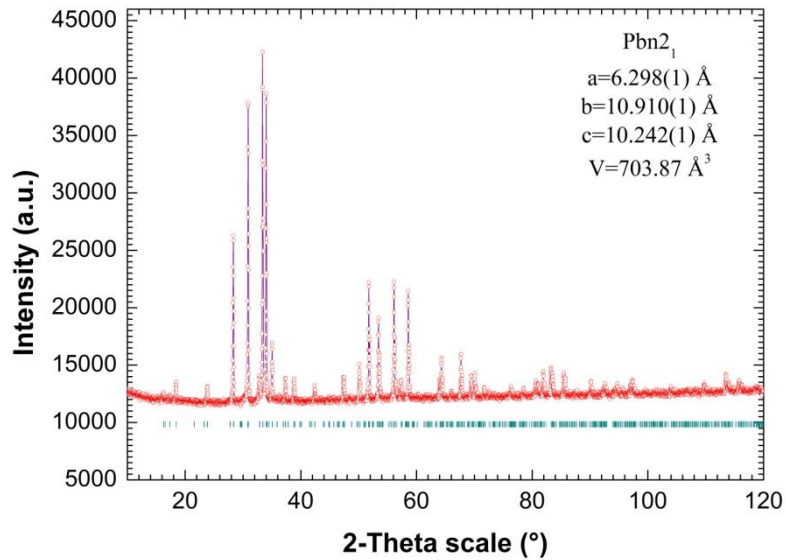


Fig.4.3. Spectru de raze X al perovskitului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ ; Inserat: parametrii celulei elementare.

Structura cristalină a perovskitului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  a fost explicată detaliat în capitolul 1 al acestei teze. În figura 4.4. a și b este prezentată structura cristalină stratificată a perovskitului în două modalități de vedere spațială după axa cristalografică  $b$  (Fig.4.4.a), respectiv  $a$  (Fig.4.4.b).

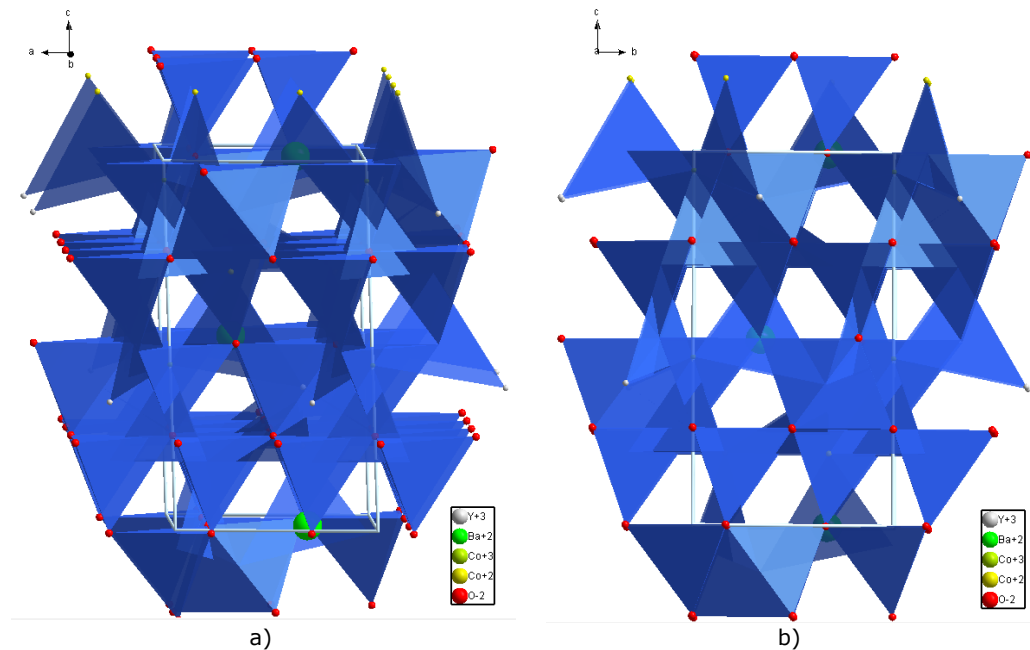


Fig.4.4. Secvențe structurale a perovskitului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  după etapa de preparare.

### 4.1.3 Analiza BET

Porozitatea perovskitului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  a fost determinată utilizând tehnica BET, iar rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.1.

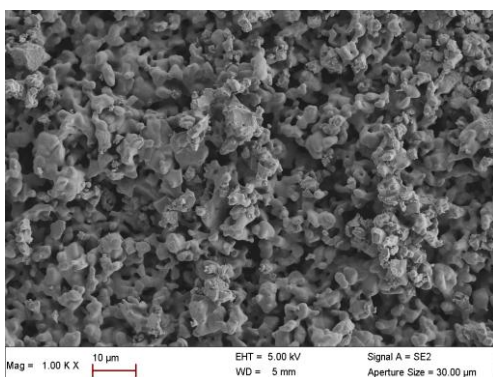
Tabelul 4.1. Suprafața specifică, diametrul porilor și volumul porilor caracteristici compusului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  determinați prin metoda BET.

Suprafața specifică	0.311 $\text{m}^2/\text{g}$
Diametrul porilor	11.06 nm
Volumul porilor	0.000786 $\text{cm}^3/\text{g}$

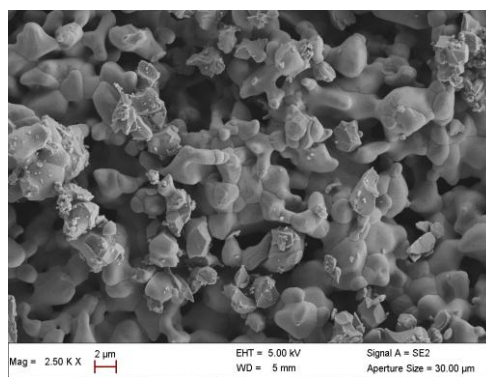
### 4.1.4. Caracterizare morfologică prin microscopie electronică de scanning

Un factor care influențează cinetica procesului de oxidare este morfologia suprafeței, care a fost analizată prin microscopie electronică de scanning.

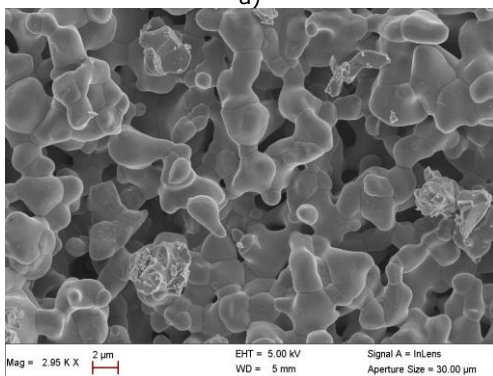
În figura 4.5 sunt prezentate micrografiile SEM pentru electrodul sub formă de pastilă din  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  utilizat în studiile electrochimice. Din analiza micrografiilor se observă că electrodul are o structură poroasă datorată aglomerărilor de cristalite, ceea ce echivalează cu o suprafață specifică mare.



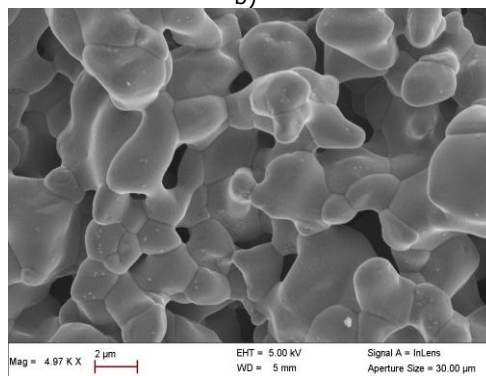
a)



b)



c)



d)

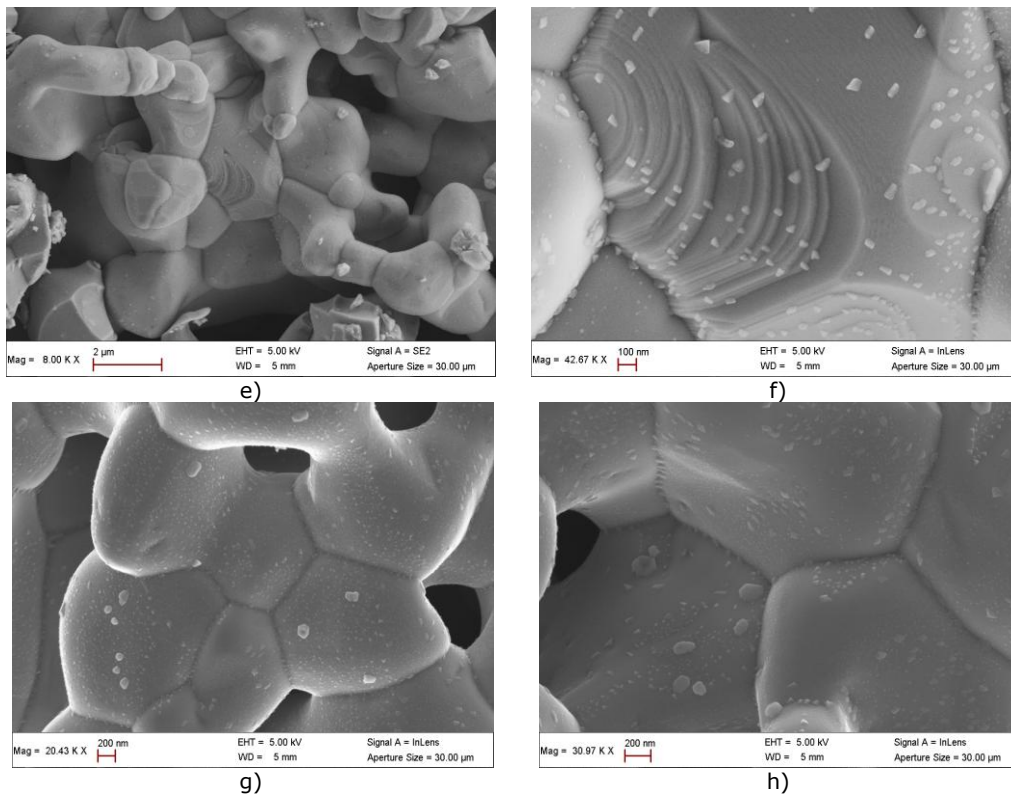


Figura 4.5. Micrografii SEM ale compusului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  după preparare.

**Formula perovskitului:  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$**

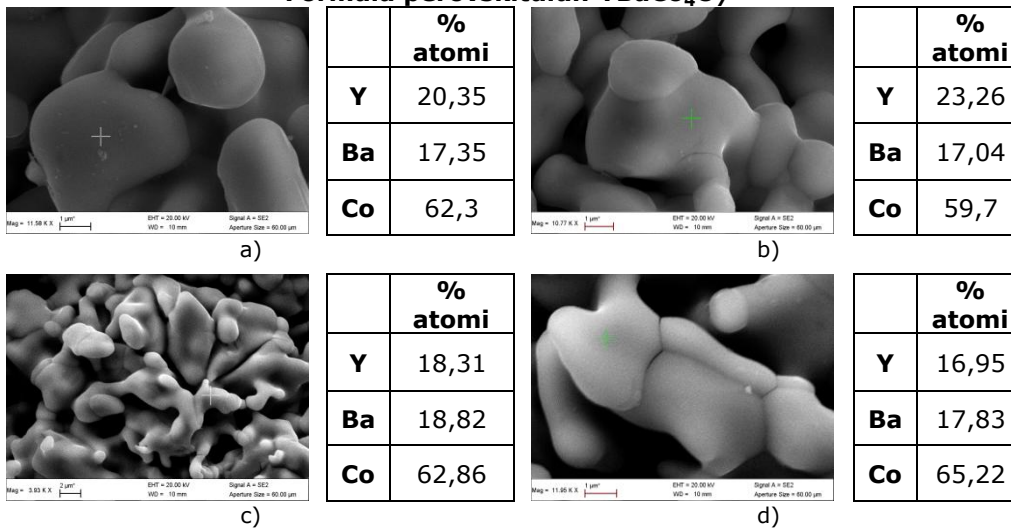


Fig.6. Analize EDAX în 4 puncte pe electrodul de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  utilizat în studiile electrochimice.



De asemenea, se poate observa că există un număr mare de pori în interiorul electrodului ceramic, fapt ce confirmă suprafața specifică mare și conduce la existența canalelor care favorizează absorbția/desorbția oxigenului și creează o concentrație mare de ioni superficiali activi.

Analiza EDAX s-a efectuat în 4 puncte ale electrodului confecționat din perovskitul  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ . Rezultatele obținute sunt prezentate în figura 4.6.

Procentele atomice medii ale celor 3 metale din compoziția perovskitului obținute în analizele EDAX în cele 4 puncte ale electrodului sunt prezentate în tabelul 4.2. Se observă că și prin această metodă este confirmată compoziția perovskitului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  utilizat în studiile electrochimice.

Tabelul 4.2. Procentele medii ale atomilor metalelor din compoziția chimică a Y-114.

<b>Formula perovskitului: <math>\text{YBaCo}_4\text{O}_7</math></b>			
Tip atom:	<b>Y</b>	<b>Ba</b>	<b>Co</b>
% atomi (valoare medie):	19,72	17,76	62,52

#### 4.1.5 Studii termogravimetrice

Comportamentul termic al compusului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  a fost investigat în flux de oxigen pentru a se studia capacitatea de acceptare/cedare a oxigenului în structura acestui perovskit. Fluxul de oxigen gazos a fost ales pentru a favoriza adsorbția oxigenului în perovskit și implicit creșterea numărului de oxidare global al ionilor de cobalt din structura acestuia cu consecință directă în creșterea numărului de atomi de oxigen ( $\delta$ ) din  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ . Măsurătorile termogravimetrice au fost efectuate în intervalul de temperatură 30 - 1000°C cu o viteză de încălzire de 5 K/min, utilizându-se perovskit sub formă de pudră cu o cantitate de aproximativ 25 - 30 mg. În figura 4.7 este prezentată curba TG înregistrată pentru perovskitul  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  în flux de oxigen.

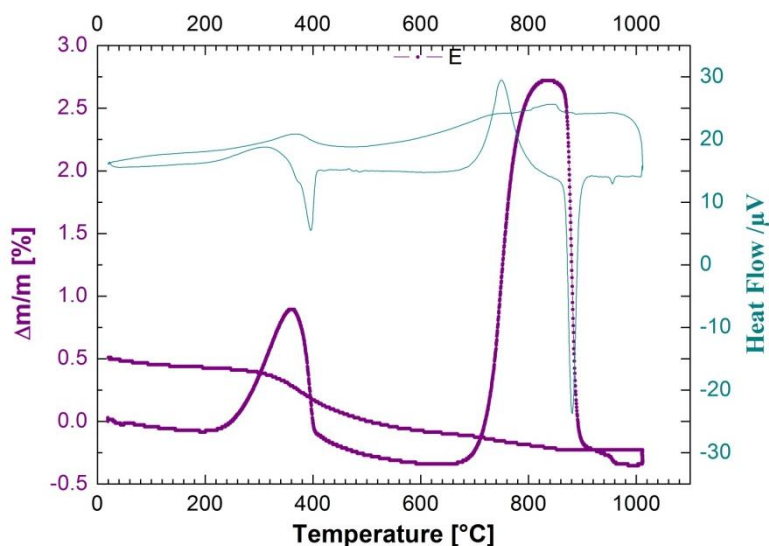
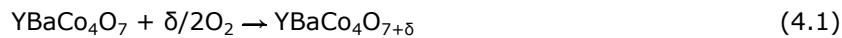


Fig.4.7. Variația masei  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  în timpul încălzirii cu o viteză de 5 K/min în flux de oxigen.

Din analiza curbei TG se observă că pentru descrierea comportamentului la încălzire a perovskitului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  în flux de oxigen există două paliere de temperatură semnificative. Creșterile, respectiv pierderile de masă sunt datorate acceptării, respectiv cedării de oxigen în și din perovskit. Procentele de masă pot fi transformate în atomi de oxigen ( $\delta$ ), știind că un atom de oxigen reprezintă 2,78% din masa molară a perovskitului studiat. În primul interval cuprins între 240 și 400°C are loc o creștere a masei oxidului mixt de aproximativ 1%, până la 360°C, ca urmare a adsorbției oxigenului din fluxul gazos în structura perovskitică (conform reacției 4.1) având loc ușoare distorsiuni ale structurii cristaline a compusului, comportament ce definește capacitatea de acceptare a oxigenului de către compușii perovskitici ai cobaltului cu structura de tip 114.



Acest proces este urmat imediat, în intervalul îngust de temperatură între 360 și 400°C, de cedarea atât a întregii cantități de oxigen introdusă în perovskit în intervalul anterior cât și a unei cantități de oxigen suplimentare din stoechiometria inițială a compusului ca urmare, cel mai probabil, a compactizării rețelei cristaline.

Pierderea de masă prin cedarea oxigenului continuă lent până la temperatura de 660°C ajungând până la valoarea de -0,25%.

Al doilea interval de temperatură semnificativ în descrierea comportamentului termic al acestui perovskit este cuprins între 660 și 900°C, când până la temperatura de 820°C are loc o acumulare puternică de oxigen din fluxul gazos în structura perovskitului, cu o creștere a masei compusului de aproximativ 2,75% ceea ce corespunde unui maxim a valorii  $\delta = 1$ . Deși s-ar crede că am obține o încărcare maximă a perovskitului cu oxigen, cu oxidarea tuturor ionilor de cobalt din structura cristalină la Co(III), studiile de difracție de raze X arată că la aceste valori ale temperaturii există pericolul distrugerii rețelei perovskitice a compusului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  cu formarea precursorilor sau a altor oxizi ai metalelor componente.

Acesta este și motivul pentru care studiile termice următoare s-au efectuat până la acest interval de temperatură.

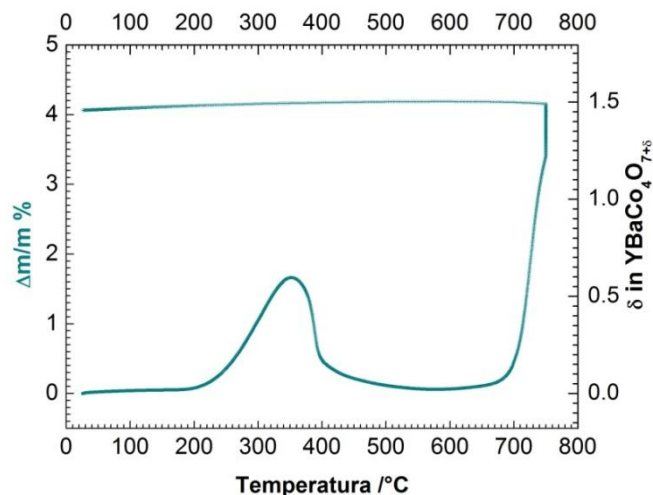


Fig.4.8. Variația masei  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  și a cantității de oxigen acceptată/cedată în timpul încălzirii cu o viteză de 2 K/min în flux de oxigen.

În figura 4.8 este prezentată termograma efectuată în intervalul de temperatură 30 - 750°C cu o viteză de încălzire de 2 K/min efectuată în flux de oxigen gazos, fiind reprezentate atât variațiile de masă cât și a cantității de oxigen  $\delta$ , acceptată și/sau cedată în structura perovskitică a compusului. Se observă că, în acest flux gazos, viteza de încălzire influențează cantitatea de oxigen acceptată în structura cristalină a compusului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ , creșterea de masă a compusului în intervalul 240 și 360°C fiind în acest caz de 1,7% comparativ cu aproximativ 1% în cazul încălzirii cu o viteză de 5 K/min. Această creștere corespunde unui exces de oxigen  $\delta$  acceptat în structura compusului de 0,6 ioni  $\text{O}^{2-}$ /celulă elementară.

Această dependență a cantității de oxigen acceptată în perovskit în funcție de viteza de încălzire, precum și delimitarea intervalului optim în care se poate pune în evidență capacitatea maximă de acceptare de oxigen de către compusul studiat, au condus la efectuarea de studii termogravimetrice în intervalul de temperatură 30 - 310°C cu o viteză de încălzire de 1 K/min, reprezentarea grafică a comportamentului termic al compusului în acest caz fiind redată în figura 4.9.

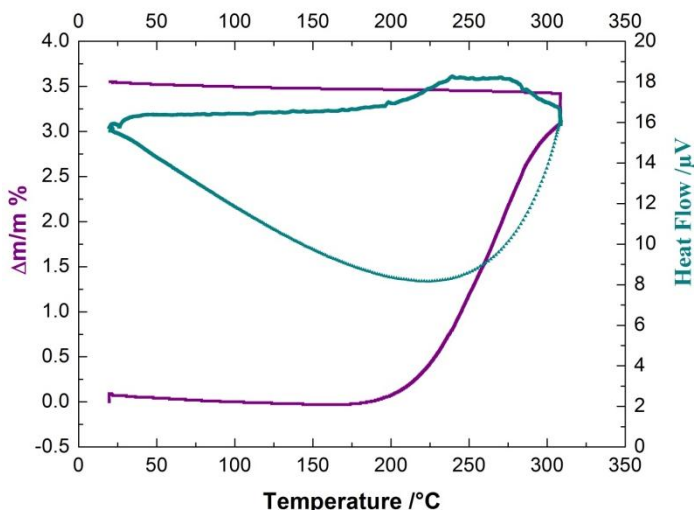


Fig.4.9. Variația masei  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  în timpul încălzirii cu o viteză de 1 K/min în flux de oxigen.

Din analiza termogramei se observă că la această viteză de încălzire în flux de oxigen gazos, are loc creșterea masei perovskitului în intervalul de temperatură între 185 și 310°C. Calculele pe baza variației masei probei arată o schimbare a stoechiometriei perovskitului de la  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  (existentă până la temperatura de 185°C) la  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{8,3}$  (la temperatura de 310°C), deci o valoare a excesului de oxigen  $\delta$  de 1,3 ioni  $\text{O}^{2-}$ /celulă elementară.

#### 4.1.6. Studii electrochimice în mediu alcalin

##### Conșiderații generale:

Din punctul de vedere al studiilor electrochimice efectuate și prezentate în acest capitol este relevant să menționăm că în celula elementară a compusului se găsesc cationi de  $\text{Co}^{2+}$  și  $\text{Co}^{3+}$  în raport de 3:1. Aceștia imprimă compusului un caracter preponderent ionic [138,248,249]. De asemenea, trebuie specificat că în cazul compusului Y-114 comportarea electrochimică se datorează conductivității

mixte ionice și electronice [211], fiind predominantă cea electronică de tip p, contribuția ionilor de  $O^{2-}$  la transportul sarcinilor electrice fiind sub 0,02 % [250].

Până în prezent, atât capacitatea de oxidare a compusului Y-114, cât și reversibilitatea procesului de oxidare/reducere au fost studiate prin metode termogravimetrice efectuate sub un flux de oxigen și au fost obținute capacități de oxidare a compusului de până la  $YBaCo_4O_{7+\delta}$  unde  $\delta = 1,30 \div 1,54$  [211,248-251].

#### a) Determinarea potențialului de echilibru

Potențialul de echilibru (OCP) al electrodului de  $YBaCo_4O_7$  în soluție de KOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$  s-a determinat prin cronopotențiometrie la  $I = 0 \text{ A}$  timp de 12 ore. Timpul necesar stabilirii echilibrului a fost ales atât de lung datorită morfologiei electrodului perovskitic, confecționat sub formă de pastilă, care permite pătrunderea fluxului de electrolit în microcanalele prezentate în micrografiile SEM.

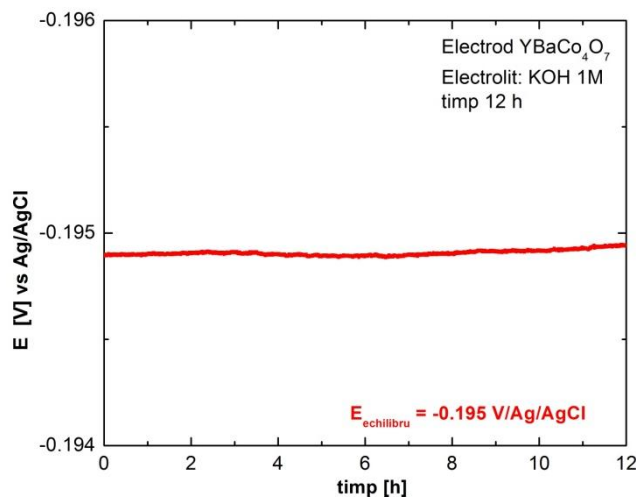


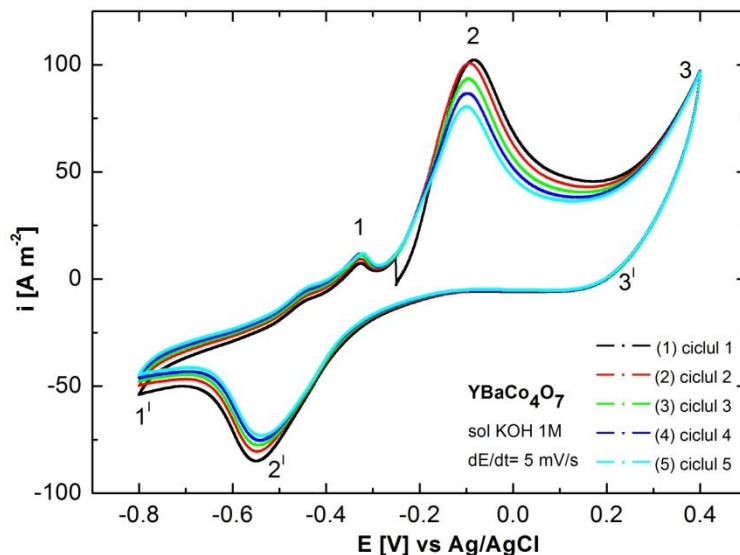
Fig.4.10. Variația OCP în timp.

Potențialul de echilibru al electrodului (figura 4.10), după trecerea celor 12 ore, la  $I = 0 \text{ A}$  a fost de  $E_{ech} = -0,195 \text{ V/Ag/AgCl}$ , observându-se că valoarea OCP rămâne constantă, în timp diferența de potențial între momentul inițial al introducerii electrodului în soluție și cel final a fost de 0,5 mV.

De asemenea, putem considera că la această valoare a potențialului de electrod, ionii de cobalt se găsesc în stările de oxidare detaliate anterior și  $\delta = 0$  în  $YBaCo_4O_{7+\delta}$ .

#### b) Voltametrie ciclică

Încercările preliminare au arătat că viteza de polarizare la care se obține separarea picurilor corespunzătoare proceselor care au loc la interfața  $YBaCo_4O_7 - KOH 1 \text{ mol L}^{-1}$  este de aproximativ  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . Din voltamogramele redată în figura 4.11 (5 cicluri), trasate pornind de la potențialul în circuit deschis (OCP) se constată că, la polarizarea anodică a interfeței  $YBaCo_4O_7 - KOH 1 \text{ mol L}^{-1}$ , apare un pic anodic (2) la o valoare a potențialului de aproximativ  $-0,10 \text{ V/Ag/AgCl}$  atribuit oxidării  $Co^{II} \rightarrow Co^{III} + e^-$ . La potențiale mai pozitive devine vizibilă ramura care corespunde reacției de degajare a oxigenului (3).

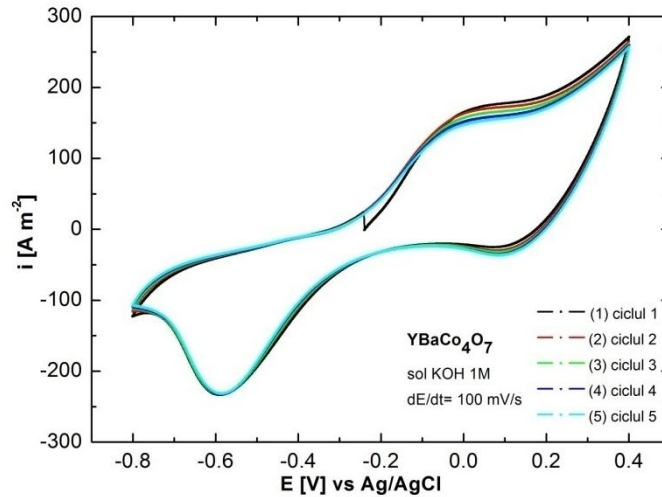
Fig.4.11. Voltamograme ciclice pe electrod de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  -  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

La parcurgerea domeniului de potențial în sens invers, se înregistrează un curent catodic limită de mică intensitate (palierul 3'), datorat reducerii oxigenului remanent pe suprafața electrodului de lucru, inclusiv în porozități și în spațiile libere dintre cristalitele de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ . La deplasarea potențialului electrodului de lucru spre valori mai negative, se înregistrează un pic catodic pronunțat (2') la o valoare a potențialului de  $-0,55 \text{ V/Ag/AgCl}$  asociat procesului de reducere  $\text{Co}^{\text{III}} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ . La valori și mai negative, începe degajarea hidrogenului adsorbit pe suprafața electrodului de lucru.

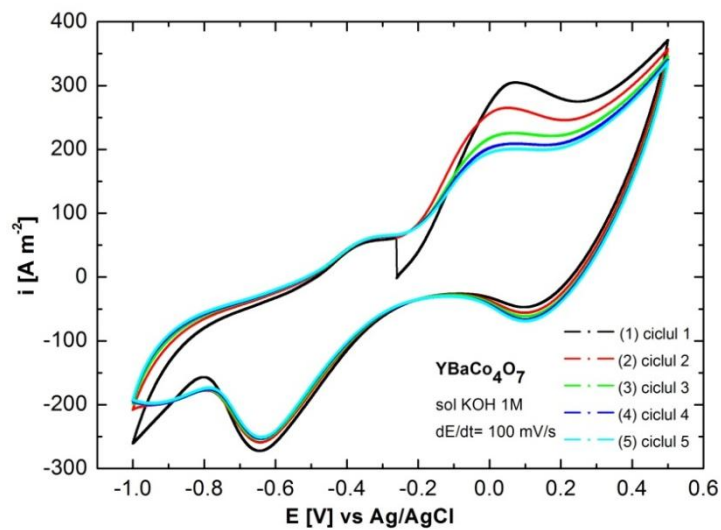
Scanarea potențialului de lucru în sens anodic până la OCP conduce la obținerea picului (1) la o valoare a potențialului de aproximativ  $-0,32 \text{ V/Ag/AgCl}$ , datorat procesului de oxidare a hidrogenului adsorbit pe suprafața electrodului de lucru.

Dacă voltamogramele ciclice se trasează la o viteză de polarizare mult mai mare, de exemplu la  $100 \text{ mV s}^{-1}$  (figura 4.12), se constată că, în locul picului anodic (2) din figura 12, se obține un palier net, la o valoare a densității de curent aproape dublă prin comparație cu înălțimea picului din figura 4.11.

Pornind de la OCP, la polarizare anodică rapidă (figura 4.12), cantitatea de electricitate care traversează interfața  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7 - \text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$  nu este suficient de mare pentru a oxida toate particulele de  $\text{Co(II)}$  de la interfața oxid-soluție, motiv pentru care se obține un curent limită datorat difuziei ionilor de  $\text{OH}^-$  spre anod, unde participă la reacția de electrod conform cu mecanismul propus la finalul acestor studii. Difuzia este cu atât mai rapidă cu cât concentrația ionilor  $\text{OH}^-$  din soluție este mai mare. La polarizare anodică lentă, cantitatea de electricitate care traversează interfața este suficientă pentru a consuma cvasi-total particulele de  $\text{Co(II)}$  superficiale, astfel încât procesul devine controlat de difuzia oxigenului ( $\text{O}^{2-}$ ) în stratul de oxid, motiv pentru care se obține un pic pronunțat.

Fig.4.12. Voltamograme ciclice pe electrod de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  -  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Procesele care au loc la interfața electrod/electrolit bazic sunt influențate atât de limita de potențial corespunzătoare polarizării anodice, cât și de limita de potențial catodic, acest aspect fiind vizibil în reprezentarea grafică a voltamogramelor din figura 4.13.

Fig.4.13. Voltamograme ciclice pe electrod de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  -  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Creșterea intervalului de potențial la valoarea de  $-1,00 \text{ V/Ag/AgCl}$  în domeniul catodic, respectiv la  $0,50 \text{ V/Ag/AgCl}$  în domeniul anodic are ca efect creșterea densității de curent corespunzătoare palierului limită de oxidare a ionilor de  $\text{Co(II)}$  de la valoarea de  $170 \text{ A m}^{-2}$  (figura 4.12) la valoarea de  $200 \text{ A m}^{-2}$ , ca urmare a creșterii vitezei procesului de oxidare, observându-se totodată și o scădere a acestei valori în funcție de numărul de cicluri parcurse.

Influența domeniului de potențial în care se înregistrează voltamogramele ciclice este mai vizibilă în reprezentările grafice reprezentate în figura 4.14a și b, la o viteză de polarizare de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . Dacă intervalul de polarizare este cuprins între  $-1,50$  și  $1,00 \text{ V/Ag/AgCl}$  (figura 4.14a) pornind de la OCP se observă că în sistem are loc reducerea ionilor de  $\text{Co(II)}$  din perovskit la  $\text{Co}$  metalic, la polarizare catodică la valori mai negative de  $-1,30 \text{ V/Ag/AgCl}$ . În ciclul 1 al voltamogramei se observă apariția palierului de curent catodic care descrie acest proces de reducere, notat cu (1'), iar începând cu al doilea ciclu acest proces are loc concomitent cu degajarea hidrogenului pe suprafața perovskitului. Începând cu ciclul al doilea al voltamogramei se observă apariția picului anodic (1) atribuit procesului de oxidare a  $\text{Co}$  metalic la  $\text{Co(II)}$ . Apariția acestui proces în sistemul electrochimic are efecte negative, putând conduce la distrugerea rețelei perovskitice.

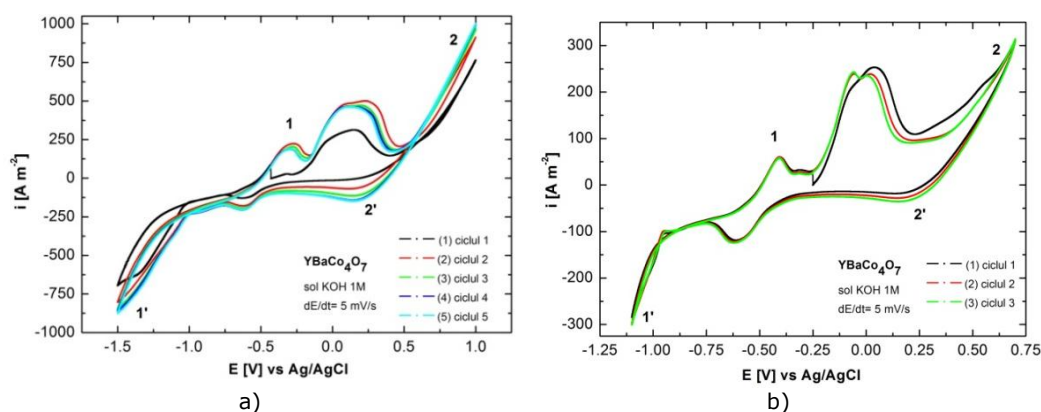


Fig.4.14. Voltamograme ciclice pe  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ :

(a) - interval de polarizare între  $-1,50$  și  $1,00 \text{ V/Ag/AgCl}$ ; (b)  $-1,10$  și  $0,60 \text{ V/Ag/AgCl}$ .

De asemenea, se observă că valoarea curentului catodic datorat reducerii oxigenului remanent pe suprafața electrodului de lucru ( $2'$ ), inclusiv în porozități și în spațiile libere dintre cristalitele de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  crește de la aproximativ  $5 \text{ A m}^{-2}$  până la valoarea de  $150 \text{ A m}^{-2}$ . Această creștere este o consecință a polarizării anodice avansate cu o degajare pronunțată a oxigenului pe suprafața electrodului de lucru, care facilitează procesul de oxidare a perovskitului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  prin înglobarea unei cantități mai mari de oxigen în structura să cristalină, fapt demonstrat și de studiile termice efectuate în flux de oxigen gazos, prezentate anterior. Valoarea mare a densității de curent a palierului ( $2'$ ) arată faptul că din fluxul gazos de oxigen degajat anodic numai o mică parte este acceptată în structura perovskitului.

Îngustarea intervalului de polarizare până la  $-1,10 \text{ V/Ag/AgCl}$  în sens catodic, respectiv  $0,60 \text{ V/Ag/AgCl}$  în sens anodic (figura 4.14b) are ca efect reducerea picului caracteristic oxidării  $\text{Co(0)}$  la  $\text{Co(II)}$ .

### c) Voltametrie liniară

Curbele de polarizare liniară au fost trasate la viteze mici de scanare de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  la polarizare anodică pornind de la OCP pentru a evidenția procesele care au loc la interfața  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7 / \text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ . Limita polarizării anodice a fost aleasă la început cea corespunzătoare începerii procesului de degajare a oxigenului pe suprafața perovskitului (figura 4.15a), dar ulterior s-au efectuat determinări până la  $E = 3,00 \text{ V/Ag/AgCl}$  (figura 4.15b).

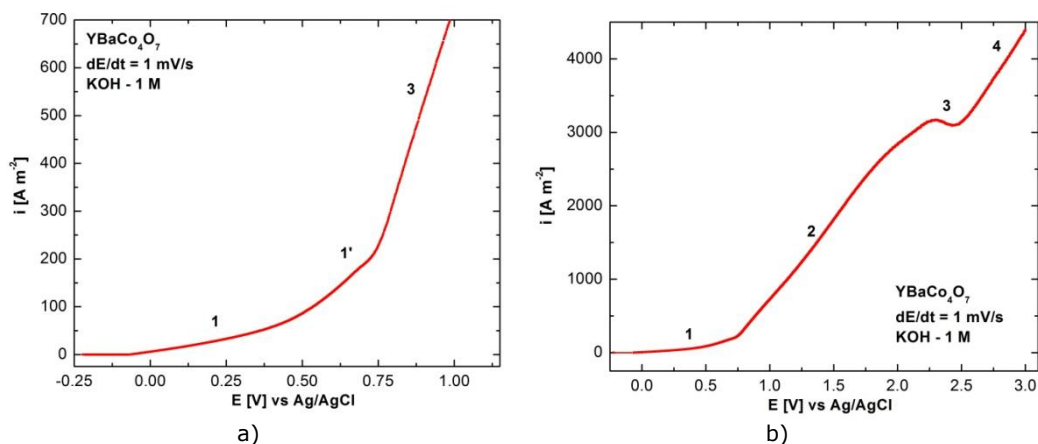


Fig. 4.15. Voltamograme liniare pe electrod de YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, până la valori ale potențialului anodic de: (a) 1,00 V/Ag/AgCl și (b) 3,00 V/Ag/AgCl.

În voltamograma liniară prezentată în figura 4.15b se observă apariția unui curent limită la o valoare a potențialului de aproximativ 2,50 V/Ag/AgCl. Literatura de specialitate prezintă în cazul perovskiților cobaltului, date referitoare la posibilitatea de existență a ionilor de Co(IV) în structura cristalină a acestora. În acest caz, putem afirma că palierul de curent limită caracterizează oxidarea ionilor de Co(III) din structura electrodului perovskitic la ioni de Co(IV), precizând că acești ioni nu sunt stabili și se reduc foarte ușor la un număr de oxidare mult mai stabil, cum ar fi +3. Electrocul a rămas intact, din punct de vedere vizual nu au apărut în sistem semne caracteristice distrugerii acestuia, cum s-au observat la polarizarea catodică avansată, astfel încât se poate afirma că prin metode electrochimice elasticitatea structurii perovskitului permite, cel puțin pentru o durată scurtă de timp, înglobarea unei cantități de oxigen în structura cristalină mai mare de 1,5 ioni/celulă elementară (valoare maximă pentru numărul de oxidare al tuturor ionilor de cobalt din perovskit de +3).

#### d) Cronoamperometrie și cronopotențiometrie

Studiile cronoamperometrice și cronopotențiometrice au avut ca bază de pornire voltamograma liniară trasată la viteza de polarizare de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  - figura 4.15b pentru acest compus. Din analiza acestei curbe de polarizare s-au ales trei valori ale potențialului la care să se efectueze studiile cronoamperometrice; dintre acestea, două valori corespund etapei de oxidare a compusului: 1 -  $E = 0,20 \text{ V/Ag/AgCl}$ , respectiv 2 -  $E = 0,50 \text{ V/Ag/AgCl}$  și 3 -  $E = 1,00 \text{ V/Ag/AgCl}$  corespunzătoare procesului de degajare a oxigenului pe suprafața electrodului de YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub>.

Oxidarea compusului YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> prin cronoamperometrie a fost urmată de studii de cronopotențiometrie la curent zero.

Studiile cronoamperometrice s-au efectuat pentru intervale de timp de 15, 30, 60 și 90 de minute pentru etapa de oxidare și de 30 minute pentru etapa de reducere. Intervalele de timp pentru studiile de cronopotențiometrie la curent zero au fost alese ca dublul timpului în care electrocul a fost supus oxidării, respectiv de patru ori timpul în care electrocul a fost supus reducerii, pentru a se observa cu ce viteză valoarea potențialului revine cât mai aproape de valoarea inițială de echilibru



#### 4.1. Studii efectuate pe compusul $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ 115

( $E_{\text{ech}} = -0,195 \text{ V/Ag/AgCl}$ ). Au fost efectuate seturi de câte 4 determinări, corespunzătoare intervalelor de timp alese, o determinare constând în cronoamperometrie la o valoare a potențialului de oxidare/cronopotențiometrie la curent zero urmat de cronoamperometrie la valoarea potențialului de reducere/cronopotențiometrie la curent zero, iar în final electrodul a fost stabilizat la OCP timp de minim 6 ore.

Rezultatele obținute în măsurătorile cronoamperometrice și cronopotențiometrice sunt prezentate sub formă grafică în figurile 4.16 a și b, determinările cronoamperometrice timp de 60 de minute urmate de determinările cronoamperometrice timp de 120 minute, la cele 3 valori ale potențialelor la care s-a lucrat. De asemenea, sunt prezentate, în tabelul 4.3, valorile obținute pentru un set de determinări la cele 4 valori ale timpilor de lucru.

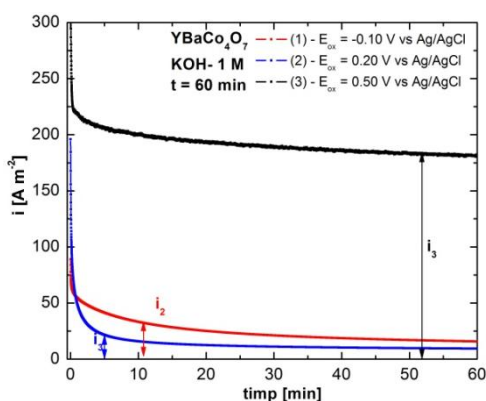


Fig. 4.16a. Cronoamperometrie pe electrod de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ .

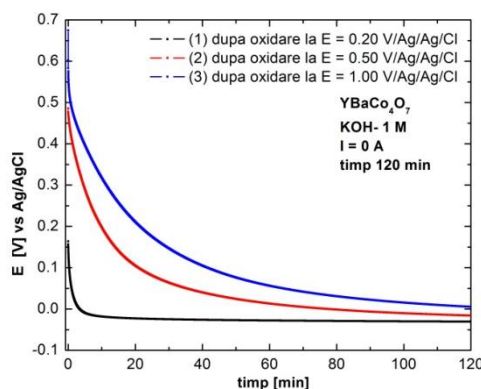


Fig. 4.16b. Cronopotențiometrie la  $I = 0 \text{ A}$  după cronoamperometrie pe electrod de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ .

Tabelul 4.3. Date de cronoamperometrie și cronopotențiometrie pe electrod de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  în soluție de  $\text{KOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Cronoamperometrie						
$E$ [V]/Ag/AgCl		$i_{\text{final}}$ [ $\text{A m}^{-2}$ ]				
		$t$ [min]				
		15	30	45	60	90
0,20		13,68	12,71	10,01	9,37	7,91
0,50		86,16	40,74	21,82	15,75	10,76
1,00		197,32	188,38	184,38	181,22	179,04
Cronopotențiometrie după oxidare						
$I$ [A]	$E_{\text{ox}}$ [V]	$E_{\text{final}}$ [V]/Ag/AgCl				
		$t$ [min]				
		30	60	90	120	180
0	0,20	-0,036	-0,032	-0,031	-0,030	-0,030
	0,50	0,064	0,013	-0,006	-0,016	-0,014
	1,00	0,145	0,056	0,022	0,033	0,005

Din analiza datelor prezentate mai sus putem concluziona următoarele: la valori ale potențialelor de +0,20, respectiv +0,50 V/Ag/AgCl are loc doar oxidarea perovskitului, iar dacă măsurările cronoamperometrice sunt efectuate la

+1,00 V/Ag/AgCl, valoare corespunzătoare degajării oxigenului pe suprafața electrodului perovskitic, forma curbei 3 din figura 4.16a arată că degajarea gazului are loc concomitent cu oxidarea compusului, consecința fiind creșterea densității de curent cu aproximativ  $175 \text{ A m}^{-2}$  (după un timp de 60 de minute de oxidare). Acest fenomen este confirmat și de datele de cronopotentiometrie, observându-se că după etapa de oxidare la  $E = 1 \text{ V}$  electrodul de perovskit are o valoare a potențialului mai pozitivă comparativ cu valoarea acestuia după oxidarea la  $E = 0,50 \text{ V}$ , ceea ce indică un grad de oxidare mai ridicat și implicit o cantitate mai mare de oxigen adsorbită în compus.

Concomitent cu datele de cronoamperometrie au fost înregistrate și date de cronocoulometrie pentru sistemul  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7 / \text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ , măsurând cu exactitate cantitatea de electricitate consumată în procesul de oxidare a electrodului perovskitic, la valorile potențialelor de  $0,20 \text{ V}$  și  $0,50 \text{ V/Ag/AgCl}$ , atunci când în sistem singurul proces care are loc este oxidarea ionilor de  $\text{Co(II)}$ ; cu ajutorul legilor electrolizei, se poate calcula variația excesului de oxigen ( $\delta$ ) introdus în structura cristalină în funcție de timp, în procesul de oxidare electrochimică a compusului. Variația  $\delta$  în funcție de timp este prezentată sub formă grafică în figura 4.17, iar în tabelul 4.4 sunt prezentate valorile  $\delta$  la diferite intervale de timp ale procesului de oxidare.

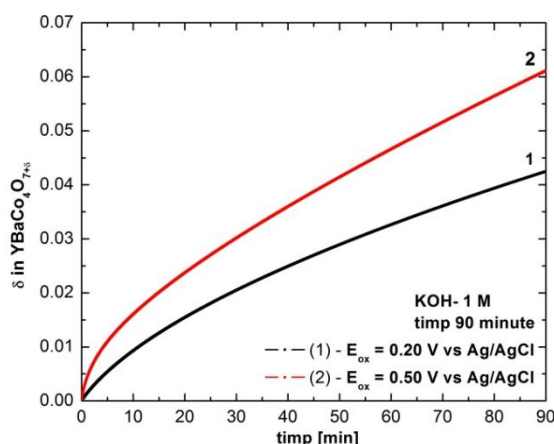


Fig.4.17. Variația conținutului de oxigen  $\delta$  în timpul oxidării  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ .

Tabelul 4.4. Variația  $\delta$  în  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  la oxidarea compusului în  $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ .

$E$ [V/Ag/AgCl]	$\delta$			
	$t$ [min]			
	15	30	60	90
0,20	0,013	0,020	0,033	0,042
0,50	0,020	0,030	0,047	0,061

Din datele obținute în studiile cronoamperometrice și cronocoulometrice din calculele excesului de oxigen introdus în perovskit prin oxidare electrochimică se poate calcula, utilizând programul Origin, prin fitare polinomială sau prin extrapolare, timpul necesar oxidării complete a perovskitului prin metode electrochimice, știind că valoarea maximă a cantității de oxigen introdusă în perovskit poate fi  $\delta = 1,5$  ioni oxigen/mol perovskit.

Valorile duratelor de timp necesare pentru oxidarea compusului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  la diferite valori ale potențialului până la  $\delta_{max}$  în mediu bazic sunt prezentate în tabelul 4.5.

Tabelul 4.5. Duratele de timp necesare oxidării compusului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  prin metode electrochimice în mediu bazic, la diferite valori ale excesului de oxigen  $\delta$ .

Oxidare electrochimică	$t$ [ore] $\delta = 0,25$	$t$ [ore] $\delta = 0,50$	$t$ [ore] $\delta = 0,75$	$t$ [ore] $\delta = 1,00$	$t$ [ore] $\delta = 1,25$	$t$ [ore] $\delta_{max} = 1,50$
$E_{ox} = 0,25$ V	12,9	26,5	40,5	54	67,5	82
$E_{ox} = 0,65$ V	8,2	17,2	26,1	35,1	44,5	53
Numărul de oxidare mediu al ionilor de cobalt	2,375	2,5	2,625	2,75	2,875	3
Formula stoichiometrică	$\text{YBaCo}_4\text{O}_{7,25}$	$\text{YBaCo}_4\text{O}_{7,5}$	$\text{YBaCo}_4\text{O}_{7,75}$	$\text{YBaCo}_4\text{O}_8$	$\text{YBaCo}_4\text{O}_{8,25}$	$\text{YBaCo}_4\text{O}_{8,5}$

### e) Spectroscopie de impedanță electrochimică

Măsurătorile de spectroscopie de impedanță electrochimică au fost realizate utilizând modulul FRA al potențostatului Autolab 302N, în intervalul de frecvențe cuprins între 0,001 Hz și 100 kHz, iar amplitudinea tensiunii alternative a fost de 10 mV. Pentru fiecare spectru au fost înregistrate 60 de puncte, cu o distribuție logaritmică de 10 puncte pe decadă. Datele experimentale au fost modelate cu ajutorul unui circuit electric echivalent prin metoda Levenberg - Marquardt de fitare neliniară complexă prin metoda celor mai mici pătrate, utilizând programul ZView - Scribner Associates Inc.

Spectrele de impedanță electrochimică au fost înregistrate pentru electrodul  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  în timpul oxidării electrochimice la o valoare a potențialului de  $E = 0,2$  V/Ag/AgCl și sunt prezentate în figura 4.18.

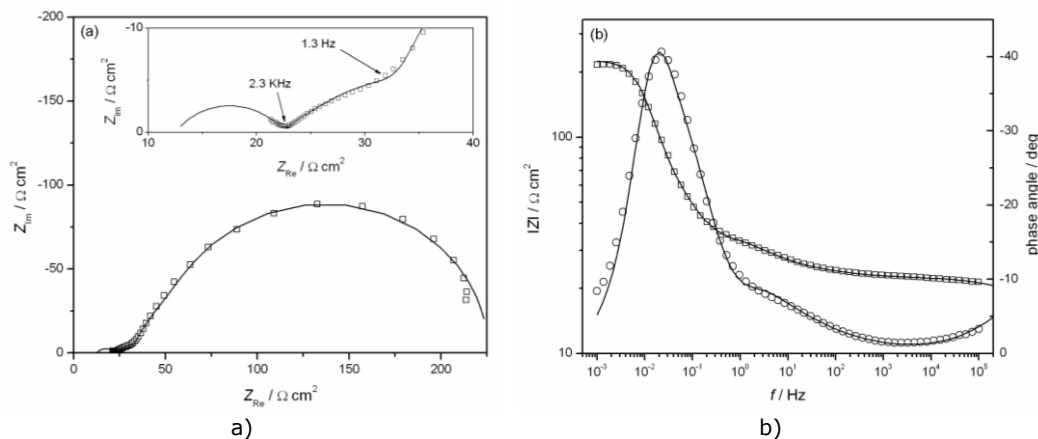


Fig. 4.18. Diagramele Nyquist (a) și Bode (b) înregistrate la oxidarea electrodului de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  în soluție de  $\text{KOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ ; inserat: focalizare pe domeniile de frecvență înaltă și medie; Datele experimentale sunt reprezentate prin simboluri deschise iar rezultatele fitării printr-o linie continuă.

La interfața electrod/electrolit procesele care au loc în timpul oxidării sunt complexe și se reflectă și asupra reprezentării grafice a acestora, motiv pentru care

determinările au fost împărțite în trei domenii corespunzătoare frecvențelor înalte, medii și joase. La frecvențe înalte, cuprinse între 100 kHz și 2,3 KHz se poate observa începutul unui semicerc incomplet, care poate fi atribuit unui proces de transfer de sarcină. La frecvențe intermediare, între 2,3 kHz și 1,3 Hz reprezentarea grafică obținută este de forma unei linii ușor curbate, caracteristică unui element Gerischer, iar în domeniul frecvențelor joase, între 1,3 Hz și 1 mHz, se observă existența unui semicerc bine definit.

Circuitul echivalent folosit pentru modelarea datelor experimentale de spectroscopie de impedanță electrochimică este prezentat în figura 4.19, iar forma acestuia a fost derivată dintr-un model similar propus pentru inserția ionilor de  $Mg^{2+}$  în faza Chevrel a compușilor de tip  $M_xMo_6S_8$  [252]. Spre deosebire de modelul propus de Levi și colab. în modelul caracteristic studiului comportamentului perovskitului Y-114 la oxidare electrochimică în mediu alcalin, în circuitul echivalent, conductivitatea electronică și ionică nu au putut fi descrise prin componente independente, deoarece este cunoscut faptul că, în cazul acestor perovskiți stratificați, conductivitatea ionică are doar o mică contribuție la conductivitatea globală a acestor compuși.

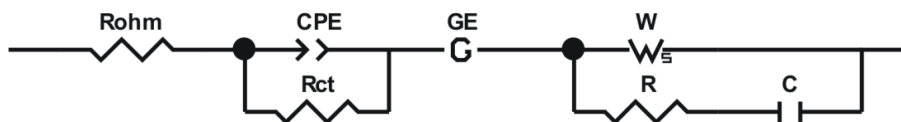


Fig. 4.19. Circuitul electric echivalent pentru modelarea proceselor de inserare/eliberare a oxigenului în electrodul de  $YBaCo_4O_7$ .

Modelul propus în figura 4.19 cuprinde o conexiune în serie a rezistenței ohmice ( $R_{Ohm}$ ) cu un ansamblu format din capacitatea dublului strat ( $CPE$ ) și rezistența la transfer de sarcină ( $R_{ct}$ ) legate în paralel, urmată de un element Gerischer ( $GE$ ) și o conexiune în paralel a unui element de difuzie Warburg ( $W$ ) și o rezistență ( $R$ ), în serie cu un condensator ( $C$ ). Rezistența ohmică reprezintă o rezistență în serie, având în componență rezistența necompensată a soluției și o componentă datorată rezistenței electrodului  $YBaCo_4O_7$ . Capacitatea dublului strat este de obicei înlocuită cu un element de fază constantă ( $CPE$ ) pentru a modela mici abateri de la comportarea ideală datorită rugozității suprafeței electrodului. Impedanța unui element  $CPE$  este descrisă de ecuația:

$$Z_{CPE} = 1/T(j\omega)^n \quad (4.2)$$

în care  $T$  este un parametru legat de capacitatea dublului strat,  $n$  - un exponent între 0 și 1 care descrie unghiul de fază constant caracteristic pentru  $CPE$ ,  $\omega$  - frecvența unghiulară.

Elementul Gerischer a fost utilizat, pentru a modela sistemele electrochimice, în care reacția electrochimică este urmată sau precedată de o reacție chimică [253]. Prezența unui element de Gerischer a fost observată inițial în cazul electroliților solizi cu conductivitate mixtă [254] și, de asemenea, în timpul inserției ionilor de  $Mg^{2+}$  în faza Chevrel a compușilor de tip  $M_xMo_6S_8$  [252] fiind caracteristic pentru sisteme care implică un proces de difuziune cuplat cu o reacție chimică. În forma sa cea mai simplă impedanța caracteristică unui element Gerischer este dată de ecuația:

$$Z_{GE} = Z_0 / (k + j\omega)^{1/2} \quad (4.3)$$

unde  $Z_0$  este magnitudinea impedanței la  $\omega = 1 \text{ rad s}^{-1}$  și  $k$  un parametru ce descrie constanta de viteză a reacției chimice.

Impedanța elementului Warburg în cazul unei grosimi finite a stratului de difuzie  $\delta$  este dată de relația:

$$Z_w = (R_w(j\omega\tau_D)^{-\phi}) \tan(j\omega\tau_D)^\phi \quad (4.4)$$

unde:  $R_w$  este rezistența la difuziune,  $\tau_D$  este constanta de timp a difuziunii dată de  $\tau_D = \delta^2/D$ , cu  $\delta$  – grosimea stratului de difuziune și  $D$  – coeficientul de difuziune și  $\phi$  – un exponent între 0 și 1.

Această versiune a elementului Warburg se termină într-o rezistență finită, adică la frecvențe foarte joase partea reală a impedanței Warburg se apropie de  $R_w$  și partea imaginară tinde către zero.

Datele experimentale de impedanță pentru etapa de oxidare studiată au fost fitate folosind circuitul echivalent descris anterior. Rezultatele obținute sunt redată printr-o linie continuă în figura 4.18 și valorile corespunzătoare ale elementelor circuitului electric împreună cu erorile lor standard sunt prezentate în tabelul 4.6. Cu toate acestea, trebuie remarcat faptul că parametrii cinetici determinați au valori aparente, deoarece în timpul achiziției spectrelor de impedanță interfața YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> / soluție de electrolit nu este staționară.

Tabelul 4.6. Valorile experimentale ale elementelor circuitului echivalent în timpul oxidării YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> în mediu alcalin.

Parametrul	Valoarea
$R_{Ohm} [\Omega \text{ cm}^2]$	12,5 (fixat)
$T [\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}]$	$7,28 \times 10^{-6} \pm 0,71 \times 10^{-6}$
$n$	0,6 (fixat)
$R_{ct} [\Omega \text{ cm}^2]$	$10,0 \pm 0,1$
$Z_0 [\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}]$	$0,03976 \pm 0,00991$
$k [\text{s}^{-1}]$	$10,37 \pm 2,20$
$R_w [\Omega \text{ cm}^2]$	$194,5 \pm 1,6$
$\tau_D [\text{s}]$	$35,82 \pm 1,26$
$\phi$	0,5 (fixat)
$R [\Omega \text{ cm}^2]$	$4,9 \pm 3,3$
$C [\text{F cm}^{-2}]$	$0,02512 \pm 0,00238$

Semicercul obținut în domeniul frecvențelor înalte a fost foarte bine fitat doar dacă rezistența soluției și unghiul de fază al  $CPE$  au fost fixați, din cauza lipsei de puncte experimentale din acest domeniu de frecvență. Cu toate acestea, în cazul în care modelul propus este utilizat pentru a simula răspunsul la frecvențe înalte de până la  $10^8 \text{ Hz}$  întregul semicerc este vizibil fiind evidențiat cu o linie continuă în figura 18a.

Valoarea unghiului de fază  $n$  este 0,6, iar această valoare este relativ scăzută și poate fi explicată pe baza neomogenității suprafeței și porozității electrozului. În general valori de aproximativ 0,9 ale acestui parametru sunt

comune pentru electrozi metalici, în timp ce valori mai mici de 0,6 au fost raportate pentru electrozi poroși [255].

Rezistența la transfer de sarcină și capacitatea dublului strat sunt datorate oxidării superficiale a ionilor Co (II) la Co (III), care corespunde cu prima etapă (a) a mecanismului propus pentru oxidare electrochimică prezentat în figura 4.20. Valoarea ridicată a rezistenței de transfer de sarcină este caracteristică pentru reacțiile în stare solidă.

Impedanța Gerischer descrie o reacție chimică, posibil tot o reacție în stare solidă cum ar fi formarea de legături ionice între ionii hidroxil, ionii de cobalt oxidați de la suprafață și/sau eliminarea unei molecule de apă între doi ioni de hidroxil adiacenți care corespund etapelor (b) și (c) în mecanismul propus. În continuare urmează o etapă de difuzie lentă a ionilor de oxigen de la interfața spre interiorul materialului (d), caracterizată de elementul de difuzie Warburg. În acest caz, valoarea ridicată a rezistenței la difuzie justifică atribuirea acesteia difuziei ionilor de oxigen în interiorul electrodului solid, în detrimentul difuziei ionilor  $\text{HO}^-$  prin soluția apoasă de electrolit.

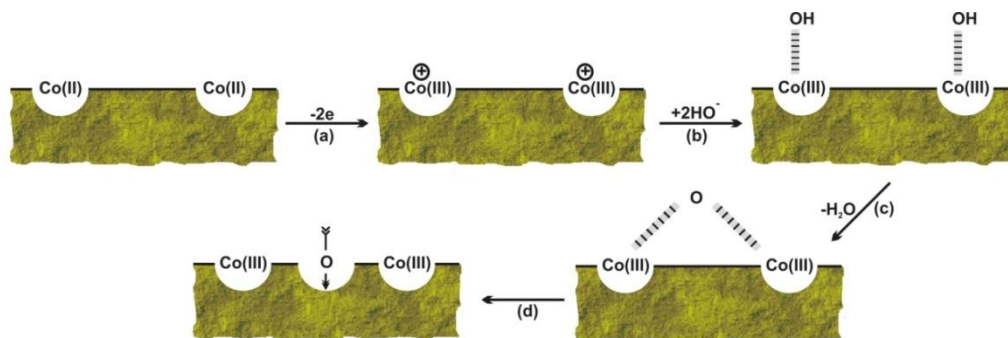


Fig. 4.20. Mecanismul propus pentru oxidarea electrochimică a  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  în mediu alcalin: a) oxidarea ionilor de  $\text{Co(II)}$  de la suprafața electrodului; b) formarea legăturilor ionice între ionii  $\text{HO}^-$  și ionii  $\text{Co(III)}$  de la suprafața electrodului; c) eliminarea unei molecule de apă și rearanjarea structurală a compusului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ ; d) difuzia oxigenului în interiorul electrodului de lucru; ||||| interacțiuni preponderent ionice.

Conform mecanismului propus, la polarizarea anodică a electrodului de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ , activitatea oxigenului ( $\text{O}^{2-}$ ) în stratul superficial devine mai mare decât activitatea din masa oxidului. Acest gradient de activitate determină difuzia oxigenului de la suprafață spre interior, concomitent cu oxidarea ionilor de  $\text{Co(II)}$  la  $\text{Co(III)}$  din regiunea adiacentă suprafeței. Difuzia oxigenului spre interiorul cristalelor se desfășoară cu viteză mult mai mică decât transferul de sarcină sau difuzia ionilor de hidroxid din soluție la interfață [256-258].

Prin urmare, procesul de oxidare electrochimică a  $\text{Co(II)}$  la  $\text{Co(III)}$  constă de fapt în inserția unor atomi de oxigen în rețeaua cristalină la  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ . În consecință, în timpul oxidării rețeaua cristalină se compactează, îngreunând difuzia ulterioară a oxigenului. Acesta este motivul pentru care oxidarea  $\text{Co(II)}$  la  $\text{Co(III)}$  nu poate fi completă, așa cum s-a constatat și în cazul oxidării chimice cu oxigen molecular [256].

Compactizarea stratului de oxid induce un ușor caracter ireversibil al procesului, fapt care se manifestă prin micșorarea în timp a picurilor de oxidare (2) și reducere (2') (figura 4.11) pe măsura numărului de cicluri parcurse.

Difuzia ionilor de  $\text{O}^{2-}$  în masa cristalitelor, determină apariția unor sarcini pozitive superficiale, care vor fi compensate de ionii de hidroxil care ajung la interfață prin difuzie. Prin eliminarea unei molecule de apă între ionii de hidroxil vicinali, se formează un nou ion de oxigen  $\text{O}^{2-}$ , care va difuza în masa oxidului. Dacă potențialul electrodului este suficient de pozitiv, ionii de hidroxil se descarcă cu degajare de oxigen:



Conform mecanismului prezentat, la polarizarea anodică a electrodului de lucru, după depășirea OCP, procesul de oxidare a ionilor de  $\text{Co(II)}$  este controlat de etapa de transfer de sarcină. La potențiale mai pozitive, devine lentă etapa de difuzie a ionilor de hidroxil din soluție la interfață. Acest lucru a fost demonstrat și de spectrele de impedanță electrochimică.

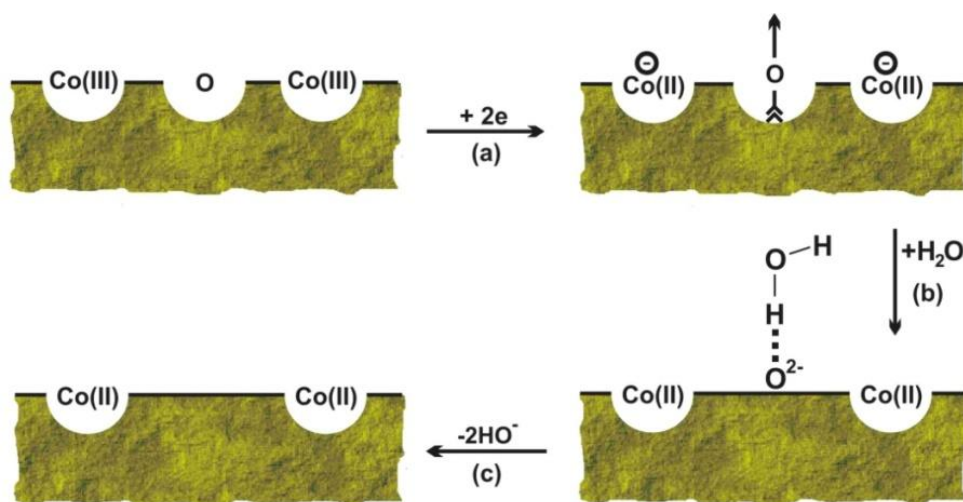


Fig. 4.21. Mecanismul propus pentru reducerea electrochimică a  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  în mediu alcalin: a) reducerea ionilor  $\text{Co(III)}$  de la interfața electrodului; b) interacțiunea anionilor de oxigen  $\text{O}^{2-}$  cu moleculele de apă; c) extragerea ionilor  $\text{H}^+$  din moleculele de apă și rearanjarea perovskitului în structura inițială de dinaintea oxidării electrochimice;  $\ominus$  - sarcină necompensată

La polarizare catodică, așa cum a fost menționat anterior, în cazul în care potențialul electrodului este suficient de negativ, va începe reducerea ionilor de  $\text{Co(III)}$ . Acest lucru va genera un exces de sarcini electrice negative la interfață, care va favoriza migrarea ionilor  $\text{O}^{2-}$  spre soluția de electrolit. În interiorul dublului strat interfacial, ionii de  $\text{O}^{2-}$  reacționează cu protonii din moleculele de apă vecine formând ioni  $\text{HO}^-$ . Procesul de reducere a ionilor de  $\text{Co(III)}$  este controlat, încă de la început, de difuzia ionilor de oxigen din interiorul electrodului spre interfață.

Mecanismul propus pentru procesul de reducere este prezentat în figura 4.21 [256-258].

Spectrele de impedanță electrochimică pentru reducerea  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  la valoarea potențialului  $E = -0.7 \text{ V/Ag/AgCl}$ , sunt prezentate în figura 4.22 confirmă mecanismul propus mai sus.

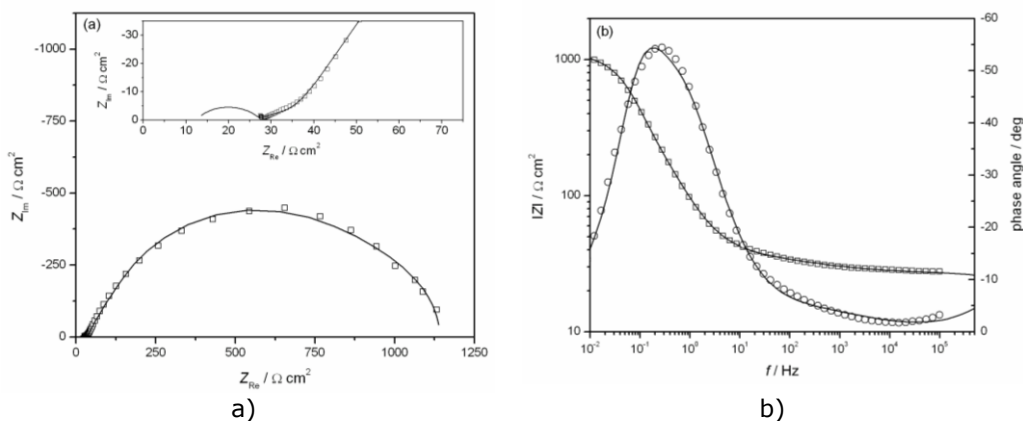


Fig. 4.22. Diagramele Nyquist (a) și Bode (b) înregistrate la reducerea electrodului de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  în soluție de  $\text{KOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  la  $E = -0.7 \text{ V/Ag/AgCl}$ ; inserat: focalizare pe domenii de frecvență înaltă și medie; Datele experimentale sunt reprezentate prin simboluri deschise iar rezultatele fitării printr-o linie continuă.

Tabelul 4.7. Valorile experimentale ale elementelor circuitului echivalent în timpul reducerii  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  în mediu alcalin.

Parametrul	Valoare
$R_{\text{Ohm}} [\Omega \text{ cm}^2]$	12,5 (fixat)
$T [\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{n-1}]$	$3,31 \times 10^{-7} \pm 1,09 \times 10^{-7}$
$n$	0,7 (fixat)
$R_{\text{ct}} [\Omega \text{ cm}^2]$	$14,7 \pm 0,1$
$Z_0 [\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}]$	$0,0110 \pm 0,0005$
$k [\text{s}^{-1}]$	$0,045 \pm 0,003$
$R_w [\Omega \text{ cm}^2]$	$694,3 \pm 14,4$
$\tau_D [\text{s}]$	$4,58 \pm 0,28$
$\phi$	0,5 (fixat)
$R [\Omega \text{ cm}^2]$	$6,2 \pm 0,5$
$C [\text{F cm}^{-2}]$	$2,43 \times 10^{-3} \pm 0,14 \times 10^{-3}$

Forma diagramei de impedanță obținute este asemănătoare cu cele înregistrate în timpul oxidării. Reprezentarea grafică în planul complex indică apariția unui semicerc incomplet în domeniul frecvențelor înalte, urmat de o linie ușor curbată la frecvențe intermediare și un semicerc de frecvență joasă. Spectrele de impedanță obținute în timpul reducerii au fost fitate cu ajutorul aceluiași circuit echivalent (figura 4.19) iar rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.7.

Semicercul obținut în domeniul frecvențelor ridicate corespunde unui proces de transfer de sarcină, și anume reducerea ionilor  $\text{Co(III)}$  de la suprafață la ionii  $\text{Co(II)}$ , corespunzător etapei (a) a mecanismului propus. Sarcinile negative generate la suprafața electrodului vor provoca migrarea ionilor  $\text{O}^{2-}$  din interiorul conductorului mixt spre soluția de electrolit, reflectată de prezența elementului de difuzie Warburg în domeniul frecvențelor mici ale spectrului de impedanță înregistrat. Elementul Gerischer, observabil la frecvențe medii sub forma unei linii ușor curbate, este atribuit unei reacții chimice cuplate la reacția de transfer de sarcină, și anume reacția interfacială între ionii  $\text{O}^{2-}$  și molecule de apă, etapa (b) a mecanismului propus.



#### 4.1.7. Studii electrochimice în mediu neutru

##### a) Determinarea potențialului de echilibru

Determinarea potențialului de echilibru al electrodului de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  în soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  s-a determinat prin cronopotentiometrie la  $I = 0 \text{ A}$  timp de 12 ore. Similar cu determinarea potențialului de echilibru în mediu alcalin timpul necesar stabilirii echilibrului a fost atât de lung datorită morfologiei electrodului de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ . Potențialul de echilibru al electrodului, după trecerea celor 12 ore la a fost  $E_{\text{ech}} = 0,081 \text{ V/Ag/AgCl}$ , valoare la care ionii de  $\text{Co(II)}$  și  $\text{Co(III)}$  se găsesc în raport 3:1 și  $\delta = 0$  în  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ .

##### b) Voltametrie ciclică

Dată fiind complexitatea structurală și morfologică a compusului Y-114, forma curbelor de polarizare depinde foarte mult de condițiile în care se trasează, un parametru decisiv fiind viteza de polarizare.

Pentru a elimina oxigenul adsorbit pe suprafața electrodului, acesta este prepolarizat catodic timp de 5 minute la valoarea potențialului de  $-1,8 \text{ V/Ag/AgCl}$ . Trasarea voltamogramelor ciclice s-a efectuat pornind de la acest potențial în sens anodic. În figura 4.23 sunt prezentate voltamogramele ciclice trasate la o viteză de polarizare de  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

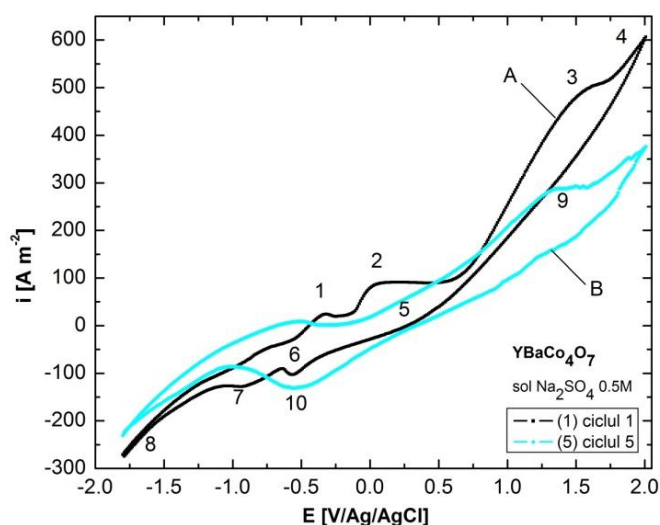


Fig.4.23. Voltamograme ciclice pe electrod de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  -  $10 \text{ mV s}^{-1}$  (ciclurile 1 și 5).

La parcurgerea potențialului în sens anodic, pe primul ciclu al voltamogramei (curba 1) se constată apariția picului 1 datorat oxidării hidrogenului adsorbit sau adsorbit în structura oxidului mixt în timpul polarizării catodice. Curentul limită (2) se datorează oxidării cobaltului metalic rezultat în timpul condiționării catodice, conform reacției:  $\text{Co} \rightarrow \text{Co}^{\text{II}} + 2\text{e}^-$ . La potențiale mai pozitive apare curentul limită 3, atribuit procesului de oxidare  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}} + 2\text{e}^-$ . Ca și în mediu alcalin, oxidarea anodică a  $\text{Co(II)}$  la  $\text{Co(III)}$  constă, de fapt, în inserția oxigenului sub forma ionilor de  $\text{O}^{2-}$  în structura cristalină a compusului Y-114. La potențiale de peste  $+1,17 \text{ V/Ag/AgCl}$  devine vizibilă degajarea oxigenului.

La parcurgerea domeniului de potențial în sens invers, se înregistrează un curent catodic (5) datorat reducerii oxigenului remanent pe suprafața electrodului,

inclusiv în porozități și spațiile dintre cristalite. Picul (6) poate fi atribuit reducerii Co(III) la Co(II), iar palierul de curent (7) mai puțin intens poate fi atribuit reducerii Co(II) la cobalt metallic. La potențiale mai negative începe procesul de degajare a hidrogenului.

Insertia ionilor de  $O^{2-}$  în structura cristalină a compusului oxidic conduce la compactizarea acestuia, fapt care are ca rezultat inhibarea proceselor redox de la interfața Y-114/soluție de electrolit. Din această cauză, înălțimea picurilor și a curenților limită scad în timpul trasării curbelor de polarizare. La al 5-lea ciclu, detaliile curbei de polarizare se estompează, rămânând proeminente doar curentul limită pentru oxidarea Co(II) la Co(III) (curba 2-1) și picul de reducere Co(III) la Co(II) (2).

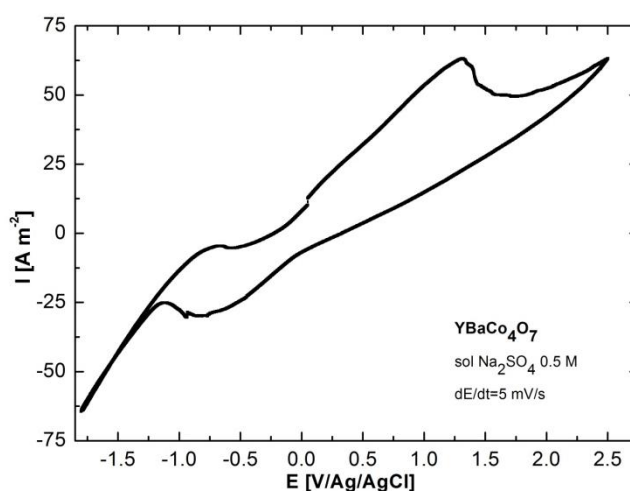
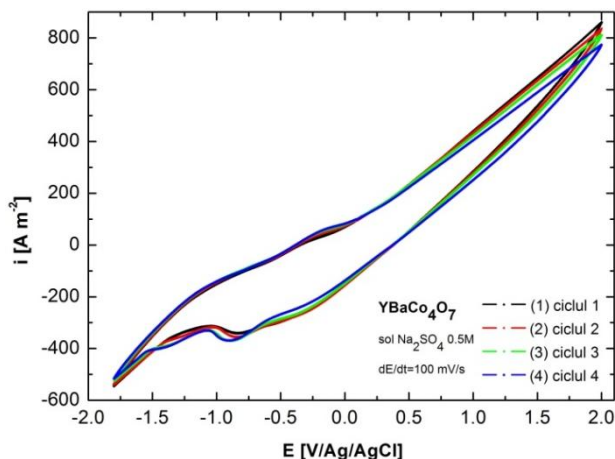


Fig.4.24. Voltamograma ciclică pe electrod de  $YBaCo_4O_7$  -  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

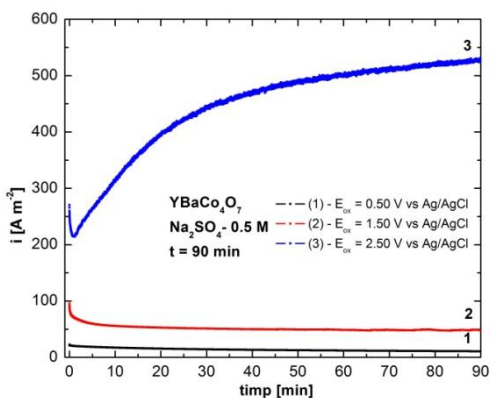
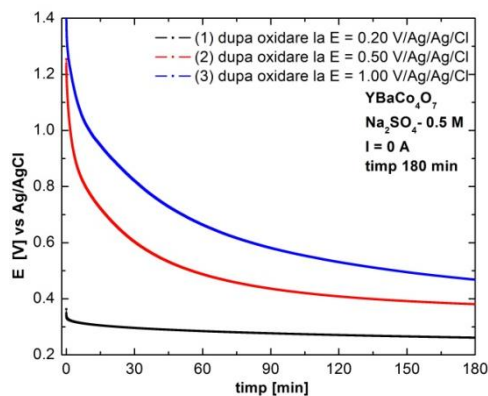
În figura 4.24 este prezentată voltamograma trasată la o viteză de polarizare de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , pornind de la open circuit potențial (OPC) cu prepolarizare la această valoare timp de 5 minute, motiv pentru care nu se mai obține picul de oxidare a cobaltului metallic la Co(II). Micșorarea vitezei de polarizare are ca efect mărirea cantității de electricitate care traversează interfața în timpul trasării voltamogramei. Faptul că la micșorarea vitezei de polarizare se obține un pic pronunțat de oxidare a Co(II) la Co(III) (figura 4.23), în locul curentului limită înregistrat la o viteză de polarizare mai mare se datorează faptului că procesul de oxidare este controlat de difuzia ionilor de  $O^{2-}$  în compusul Y-114 și nu de difuzia unor specii din soluția de electrolit adiacentă interfeței. De altfel, este cunoscut că în soluții coeficientul de difuzie este cu 3 ordine de mărime mai mare decât în faza solidă. Caracterul cvasi-ireversibil al oxidării Co(II) la Co(III) este sesizabil atât prin diferența foarte mare între potențialele picurilor de oxidare (1) și de reducere (2), cât și prin micșorarea, aproape la jumătate, a picului de reducere (2) față de cel de oxidare (1) [259].

La mărirea sensibilă a vitezei de polarizare ( $100 \text{ mV s}^{-1}$ ) curentul limită pentru oxidarea Co(II) la Co(III) este complet estompat, suprapunându-se peste curba de degajare a oxigenului (figura 4.25).

Fig. 4.25. Voltamograme ciclice pe electrod de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  -  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

### c) Cronoamperometrie și cronopotențiometrie

Studiile cronoamperometrice și cronopotențimetrice au avut ca bază de pornire voltamogramele ciclice trasate la viteza de polarizare de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  - figura 4.24 pentru acest compus. Similar cu determinările efectuate în mediu alcalin, s-au ales trei valori ale potențialului la care să se efectueze studiile cronoamperometrice; dintre acestea, două valori corespund segmentului de polarizare anodică a compusului: 1 -  $E = 0,50 \text{ V/Ag/AgCl}$  pe palierul de oxidare a compusului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ , 2 -  $E = 1,50 \text{ V/Ag/AgCl}$  pe palierul corespunzător curentului limită și 3 -  $E = 2,50 \text{ V/Ag/AgCl}$  corespunzător procesului de degajare a oxigenului pe suprafața electrodului de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  în mediu de electrolit neutru. Oxidarea compusului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  prin cronoamperometrie a fost urmată de studii de cronopotențiometrie la curent zero pentru a se determina valoarea potențialului de echilibru la un anumit timp, după etapa de oxidare.

Fig.4.26a. Cronoamperometrie pe electrod de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ .Fig.4.26b. Cronopotențiometrie la  $I = 0 \text{ A}$  după cronoamperometrie pe electrod de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ .

Modul de lucru și parametrii aleși au fost similari cu cei utilizați în mediu alcalin iar rezultatele obținute sunt prezentate sub formă grafică în figurile 4.26a

(cronoamperometrie) și 4.26b (cronopotențiometrie), pentru un set de determinări cu durată de 90 de minute de oxidare electrochimică la cele 3 valori ale potențialelor urmate de 180 de minute de relaxare la  $I = 0$  A. În tabelul 4.8 sunt prezentate valorile densităților de curent la diferite durate de oxidare la potențialele la care s-a lucrat, respectiv valorile potențialului electrodului de lucru la curent zero la diferite intervale de timp după oxidările electrochimice.

Tabelul 4.8. Date de cronoamperometrie și cronopotențiometrie pe electrod de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  în soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ .

<b>Cronoamperometrie</b>						
$E$ [V]/Ag/AgCl		$i_{\text{final}}$ [ $\text{A m}^{-2}$ ]				
		$t$ [min]				
		15	30	45	60	90
0,50		16,18	14,13	12,86	11,96	10,64
1,50		53,89	51,07	49,39	48,48	47,98
2,50		359,77	442,56	481,31	500,00	525,45
<b>Cronopotențiometrie după oxidare</b>						
$I$ [A]	$E_{\text{ox}}$ [V]	$E_{\text{final}}$ [V]/Ag/AgCl				
		$t$ [min]				
		30	60	90	120	180
0	0,50	0,286	0,284	0,277	0,271	0,261
	1,50	0,603	0,487	0,436	0,408	0,381
	2,50	0,833	0,664	0,581	0,530	0,468

Variația densității de curent în funcție de timp pentru oxidarea electrochimică la valorile potențialelor la care are loc doar oxidarea ionilor de Co(II) la Co(III) este similară cu cea obținută în mediu alcalin. Diferența apare atunci când determinările cronoamperometrice sunt efectuate la +2,50 V/Ag/AgCl, valoare corespunzătoare degajării oxigenului pe suprafața electrodului perovskitic, când după o scădere a densității de curent are loc o creștere constantă a acesteia timp de 60 de minute, urmată de o stabilizare a valorii. Forma curbei confirmă că la această valoare a potențialului, are loc un proces de degajare de gaz, în timp ce variația densității de curent arată că în primele secunde după începerea procesului electrochimic, are loc oxidarea rapidă a ionilor de Co(II) de la interfață concomitent cu degajarea oxigenului efectul fiind scăderea densității de curent, urmată de o creștere a acesteia pe măsură ce procesul de oxidare se va deplasa de la interfață spre interiorul electrodului. Putem afirma că în cazul utilizării electrolitului neutru, eficiența procesului de oxidare electrochimică la valoarea potențialului de degajare a oxigenului este crescută comparativ cu procesul similar desfășurat în mediu alcalin. Acest fapt este confirmat și de diferența potențialelor electrodului măsurate după 180 de minute de la oprirea oxidării la valorile  $E_2$  și  $E_3$ , diferența de aproximativ 90 mV indicând că electrodul oxidat electrochimic la +2,50 V/Ag/AgCl are în structură un exces de oxigen  $\delta$  mai mare decât cel existent în electrodul oxidat la valoarea de +1,50 V/Ag/AgCl.

Datele de cronocoulometrie înregistrate pentru sistemul  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  / 0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , la valorile potențialelor de 0,50 V și 1,50 V/Ag/AgCl, atunci când în sistem singurul proces care are loc este oxidarea ionilor de Co(II), au fost utilizate pentru a se calcula variația excesului de oxigen ( $\delta$ ) introdus în structura cristalină în funcție de timp, în procesul de oxidare electrochimică a compusului. Aceste valori

#### 4.1. Studii efectuate pe compusul $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ 127

sunt prezentate sub formă grafică în figura 4.27, iar în tabelul 4.9 sunt prezentate valorile  $\delta$  la diferite intervale de timp ale procesului de oxidare.

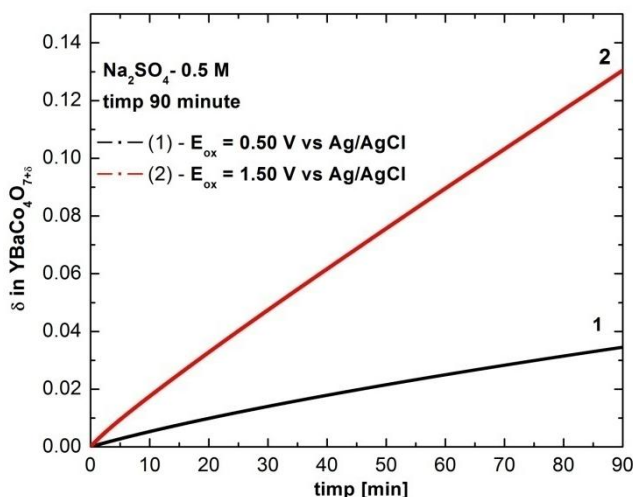


Fig.4.27. Variația conținutului de oxigen  $\delta$  în timpul oxidării  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ .

Tabelul 4.9. Variația  $\delta$  în  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  la oxidarea în soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ .

$E$ [V/Ag/AgCl]	$\delta$			
	$t$ [min]			
	15	30	60	90
0,50	0,008	0,014	0,025	0,035
1,50	0,025	0,047	0,090	0,130

Prin compararea acestor date cu cele obținute în mediul bazic se observă că dacă procesele de oxidare sunt conduse la valoarea potențialului caracteristic curentului limită, se obține o eficiență mai mare în cazul utilizării electrolitului neutru, observându-se că după 90 de minute excesul de oxigen acceptat în compusul  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  este de 0,13 ioni  $\text{O}^{2-}$ /celulă elementară în  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5 mol  $\text{L}^{-1}$ , în timp ce în  $\text{KOH}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$  este de 0,06 ioni  $\text{O}^{2-}$ /celulă elementară.

Tabelul 4.10. Duratele de timp necesare oxidării compusului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  prin metode electrochimice la diferite valori ale excesului de oxigen  $\delta$ .

Oxidare electrochimică	$t$ [ore] $\delta = 0,25$	$t$ [ore] $\delta = 0,50$	$t$ [ore] $\delta = 0,75$	$t$ [ore] $\delta = 1,00$	$t$ [ore] $\delta = 1,25$	$t$ [ore] $\delta_{max} = 1,50$
$E_{ox} = 0,50$ V	12,4	27	41	55	68	82
$E_{ox} = 1,50$ V	3,9	6,1	9,1	12	15,2	18,2
Numărul de oxidare mediu al ionilor de cobalt	2,375	2,5	2,625	2,75	2,875	3
Formula stoichiometrică	$\text{YBaCo}_4\text{O}_{7,25}$	$\text{YBaCo}_4\text{O}_{7,5}$	$\text{YBaCo}_4\text{O}_{7,75}$	$\text{YBaCo}_4\text{O}_8$	$\text{YBaCo}_4\text{O}_{8,25}$	$\text{YBaCo}_4\text{O}_{8,5}$

De asemenea, din datele obținute în studiile cronoamperometrice și cronocoulometrice și din calculele excesului de oxigen introdus în perovskit prin oxidare electrochimică s-au calculat duratele de timp necesare oxidării perovskitului

prin metode electrochimice, la diferite valori ale lui  $\delta$ , știind că valoarea maximă a cantității de oxigen introdusă în perovskit, la aceste valori ale potențialelor de oxidare, poate fi  $\delta = 1,5$  ioni oxigen/celulă elementară a structurii cristaline. Valorile duratelor de timp necesare pentru oxidarea compusului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  la diferite valori ale lui  $\delta$  până la  $\delta_{max}$  în mediu neutru sunt prezentate în tabelul 4.10.

#### d) Spectroscopie de impedanță electrochimică

Spectrele de impedanță electrochimică înregistrate pentru electrodul  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  în timpul oxidării electrochimice în electrolit neutru, la o valoare a potențialului de  $E = 0,30 \text{ V/Ag/AgCl}$  și sunt prezentate în figura 4.28.

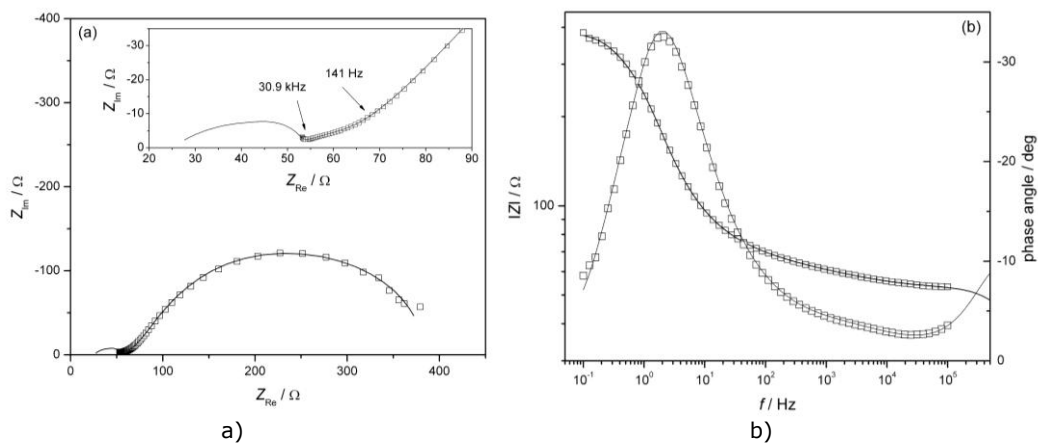


Fig.4.28. Diagramele Nyquist (a) și Bode (b)

înregistrate la oxidarea electrodului de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  în soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ; inserat: focalizare pe domeniile de frecvență înaltă și medie; Datele experimentale sunt reprezentate prin simboluri iar rezultatele fitării printr-o linie continuă

În figura 4.28 se observă că reprezentarea grafică a proceselor care au loc la oxidarea perovskitului Y-114 în mediu neutru este specifică unor procese de electrod complexe și prezintă caracteristici distincte, în funcție de intervalul de frecvențe în care s-au realizat determinările.

Astfel, se observă, la frecvențe înalte, între  $100 \text{ kHz}$  și  $30,9 \text{ kHz}$  partea finală a unui semicerc incomplet, caracteristică unui proces de transfer de sarcină. O linie ușor curbată specifică unui element Gerischer apare la frecvențe intermediare, cuprinse între  $30,9 \text{ kHz}$  și  $141 \text{ Hz}$ . În cele din urmă, se observă la frecvențe joase, cuprinse între  $141 \text{ Hz}$  și  $1 \text{ MHz}$  un semicerc mare.

Datele experimentale de impedanță electrochimică au fost modelate folosind circuitul echivalent din figura 4.19. Acesta este identic cu cel utilizat în determinările experimentale efectuate în mediu alcalin.

Datele experimentale de impedanță electrochimică fitate pe circuitul echivalent iar rezultatele fitării sunt prezentate sub formă de linie continuă în fig. 4.28 și valorile corespunzătoare ale elementelor circuitului echivalent împreună cu erorile lor standard sunt prezentate în tabelul 4.11.

Intervalul frecvențelor mari a spectrelor de impedanță electrochimică poate fi fitat doar dacă rezistenței ohmice i-a fost aplicată o valoare fixă. Cu toate acestea, în cazul în care modelul propus este utilizat pentru a simula răspunsul la frecvențe înalte de până la  $10^8 \text{ Hz}$  întregul semicerc este vizibil sub formă de linie continuă inserat în figura 4.28.

Tabelul 4.11. Valorile experimentale ale elementelor circuitului echivalent în timpul oxidării  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  în mediu neutru.

Parametrul	Valoarea
$R_{\text{Ohm}}[\Omega]$	25 (fixat)
$T [\text{F s}^{-1}]$	$7,04 \times 10^{-4} \pm 2,54 \times 10^{-4}$
$n$	$0,52 \pm 0,04$
$R_{\text{ct}}[\Omega]$	$10,07 \pm 0,89$
$Z_0 [\Omega \text{s}^{1/2}]$	$0,00344 \pm 6,2 \times 10^{-5}$
$k [\text{s}^{-1}]$	$1,72 \pm 0,03$
$R_w [\Omega]$	$126,0 \pm 2,2$
$\tau_D [\text{s}]$	$1,855 \times 10^{-6} \pm 0,185 \times 10^{-6}$
$\phi$	0,5 (fixat)
$R [\Omega]$	$34,57 \pm 0,71$
$C [\text{F}]$	$9,06 \times 10^{-4} \pm 0,17 \times 10^{-4}$

Parametrul constant caracteristic unghiului de fază  $n$  are o valoare de 0,52 și este considerat a fi datorat neomogenităților de suprafață și porozității electrozului. Valorile de aproximativ 0,9 sunt comune pentru electrozi metalici, în timp ce valorile mai mici de 0,6 au fost raportate pentru electrozi poroși [259].

#### e) Mecanismele proceselor electrochimice

Pe baza tuturor informațiilor prezentate mai sus, a fost propus un mecanism al procesului global de oxidare prin metode electrochimice a  $\text{Co(II)}$  la  $\text{Co(III)}$  în soluție apoasă neutră, prezentat în figura 4.29.

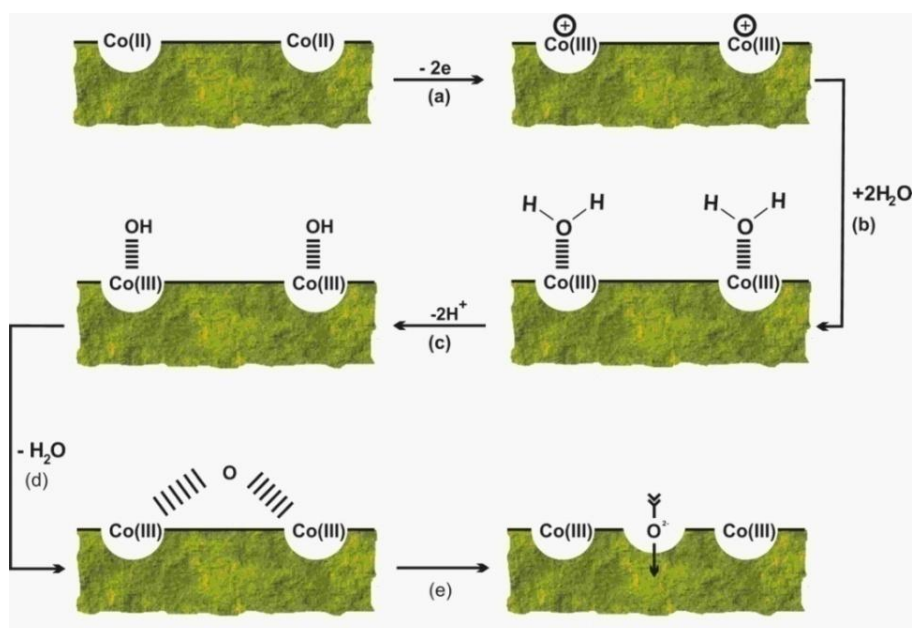


Fig.4.29. Mecanismul propus pentru oxidarea electrochimică a  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  în soluții de electrolit neutru: a) oxidarea ionilor de  $\text{Co}^{2+}$  de la interfața electrozului; b) adăugarea de molecule de apă la noii cationi de  $\text{Co}^{3+}$  formați; c) eliminarea ionilor de  $\text{H}^+$ ; d) eliminarea de molecule de apă și rearanjare structurală a compusului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ ; e) difuzia ionilor de oxigen; ||||| - interacțiune preponderent ionică.

Astfel activitatea oxigenului din stratul superficial devine mai pronunțată în comparație cu activitatea oxigenului din masa de oxid mixt. Acest gradient de activitate determină difuzia oxigenului de la suprafața compusului Y-114 în masa de oxid mixt. Viteza de difuzie a oxigenului este mult mai scăzută în comparație cu transferul de sarcină sau difuzia ionilor hidroxil din soluția de electrolit spre suprafața electrodului.

Din această cauză, oxidarea electrochimică a ionilor de Co(II) la Co(III) constă de fapt în inserția de ioni de oxigen în structura cristalină a  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ . Prin urmare, în timpul oxidării rețeaua cristalină a oxidului mixt Y-114 devine mai compactă (densă), astfel încât difuzia oxigenului este mai lentă. În concluzie, procesul de oxidare a ionilor de Co(II) la Co(III) nu este completă.

Compactarea stratului de oxid mixt induce un ușor caracter ireversibil pentru oxidarea ionilor de Co(II) ( $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}} + e^-$ ), ceea ce are ca efect dispariția platoului oxidare (3) și, de asemenea, atenuarea picului de reducere (6) în comparație cu picul de oxidare (figura 4.23).

Conform mecanismului prezentat, la polarizare anodică, după OCP, procesul de oxidare este controlat de etapa de transfer de sarcină; acest lucru este confirmat și de spectrele de spectroscopie de impedanță electrochimică [259,260].

#### 4.1.8. Oxidarea chimică

Ca o completare a studiilor experimentale care au urmărit capacitatea de oxidare a compusului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  la  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  prin metode electrochimice și termogravimetrice și implicit capacitatea de acceptare/cedare a oxigenului în și din structura compusului Y-114 preparat s-a efectuat și oxidarea chimică a acestui compus într-un mediu în care nu au loc reacții chimice între oxidul mixt și oxidanții utilizați, astfel încât să nu fie distrusă structura cristalină stratificată a perovskitului studiat.

Procedeu a fost relativ simplu, constând în introducerea unei cantități de pulbere de  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  cuprinsă între 25 și 50 mg într-un amestec oxidant compus din hipoclorit de sodiu 97% și hidroxid de potasiu, amestecate într-un raport molar de 3:1, sub continuă agitare la temperatura de 50°C (considerată a fi temperatura termodinamică optimă pentru cinetica reacțiilor de oxidare din acest sistem). S-au efectuat seturi de determinări la diferite intervale de timp, cuprinse între 1 și 4 săptămâni.

Conținutul de oxigen s-a determinat folosind titrarea iodometrică, descrisă în capitolul 2 al prezentei teze, știind că acesta este proporțional cu valența medie a ionilor de cobalt din perovskitul studiat. Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.12.

Tabelul 4.12. Conținutul de oxigen și valența medie a ionilor de cobalt din compusul Y-114 după oxidare chimică obținute prin titrare iodometrică.

Etapa	Timp oxidare	Număr de oxidare mediu a ionilor de cobalt	$\delta$	$\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$
După preparare	-	2,255	0,01	$\text{YBaCo}_4\text{O}_{7,01}$
Oxidare chimică în NaClO + KOH	1 săptămână	2,625	0,75	$\text{YBaCo}_4\text{O}_{7,75}$
	2 săptămâni	2,775	1,05	$\text{YBaCo}_4\text{O}_{8,05}$
	3 săptămâni	2,925	1,35	$\text{YBaCo}_4\text{O}_{8,35}$
	4 săptămâni	3,000	1,5	$\text{YBaCo}_4\text{O}_{8,5}$



Se observă că pentru oxidarea perovskitului Y-114, conținutul maxim de oxigen obținut după oxidarea chimică a fost 8,5 cu un exces de  $\delta = 1,5$  față de etapa de preparare, într-un interval de timp de 4 săptămâni.

Studiile efectuate anterior au fost focalizate pe două direcții de cercetare, pe de o parte s-a analizat comportarea electrochimică a compusului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  în cele două medii de reacție, alcalin și neutru, în care acesta este stabil, prin voltametrie și spectroscopie de impedanță electrochimică, iar pe de altă parte s-a determinat capacitatea acestuia de a accepta un exces de ioni de oxigen în structura cristalină, fără a se distruge rețeaua cristalină stratificată, specifică perovskitelor cobaltului de tip 114. Așa cum au fost descris anterior metodele experimentale utilizate pentru a atinge cel de-al doilea deziderat au fost termogravimetrice, electrochimice (cronoamperometrie și cronopotențiometrie) și chimice.

Acceptarea unui exces de oxigen ( $\delta$ ) de până la 1,5 ioni/celulă elementară, are ca efect doar distorsionarea structurii cristaline elementare a compusului Y-114 fără distrugerea acesteia. În figura 4.30 sunt prezentate comparativ spectrele de raze X ale compusului preparat ( $\delta = 0$ ) și oxidat prin tratament termic la temperatura de  $300^\circ\text{C}$ , sub flux de oxigen gazos cu o viteză de încălzire de 1 K/min, când excesul de oxigen introdus în structura cristalină este de  $\delta = 1,3$  ioni/celulă elementară. Spectrele au fost rafinate utilizând programul FoolProff, fiind specificați și parametrii geometrici ai rețelei cristaline.

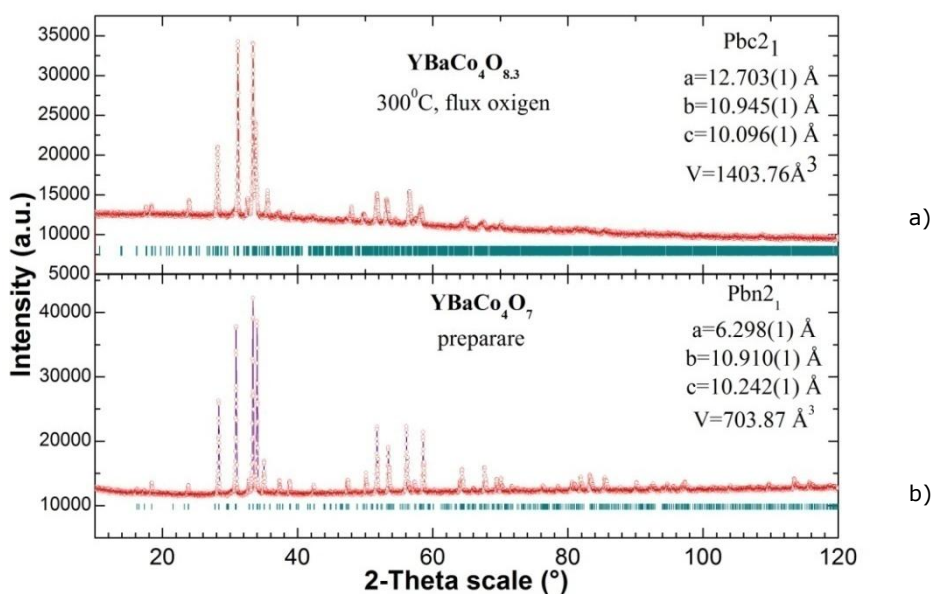


Fig.4.30. Spectrul de raze X al perovskitului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  preparat (a) și oxidat prin tratament termic (b); Inserat: parametrii celulei elementare

Se observă că efectul inserării de ioni  $\text{O}^{2-}$  suplimentari în celula cristalină a Y-114 este creșterea volumului celulei elementare, acesta având o valoare dublă pentru cazul prezentat, ceea ce pune în evidență atât flexibilitatea structurii cristaline stratificate a perovskitului studiat cât și capacitatea crescută a acestuia de a accepta/ceda oxigen, ceea ce îl recomandă pentru utilizarea în diferite domenii practice ca material pentru stocarea oxigenului, ca membrană permeabilă de oxigen sau ca anod în pilele de combustie.

Efectul acceptării excesului de oxigen asupra structurii cristaline a perovskitului Y-114 este prezentată în figura 4.31, observându-se distorsiuni semnificative ale structurii inițiale (fig.4.31a) prin apariția de straturi ondulate (fig.4.31b), specifice transformării acesteia într-o superstructura cristalină ortorombică, cu o unitate cristalină elementară cu un volum dublu față de cel al perovskitului inițial, aspecte care au fost prezentate și în studiul de literatură al acestei teze. Cele două structuri prezentate în figura 4.31 au fost modelate folosind programul Diamond, pe baza rezultatelor obținute la difracția de raze X, prezentate în figura 4.30.

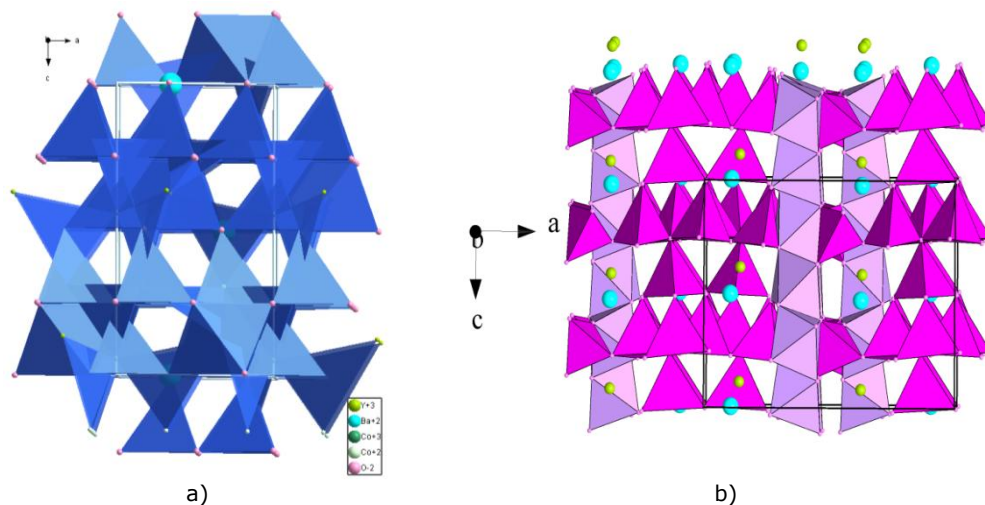


Fig.4.31. Secvențe structurale ale perovskitului YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (a) și YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7+δ</sub> (b).

Probe din compusul Y-114 utilizat în studiul capacității de oxidare a acestuia prin diferite metode au fost analizate prin difracție de raze X, spectrele obținute fiind prezentate în figurile 4.32 și 4.33. De asemenea, au fost determinate experimental prin titrare iodometrică conținutul de oxigen și valența medie a ionilor de cobalt din aceste probe, rezultatele obținute fiind prezentate comparativ în tabelul 4.13.

Tabelul 4.13. Conținutul de oxigen și valența medie a ionilor de cobalt din compusul Y-114 după oxidare prin diferite metode obținute prin titrare iodometrică.

Metoda	Timp oxidare	Număr de oxidare mediu a ionilor de cobalt	$\delta$	YBaCo <sub>4</sub> O <sub>7+δ</sub>
După preparare	-	2,255	0,01	YBaCo <sub>4</sub> O <sub>7,01</sub>
Tratament termic la 300°C	-	2,900	1,35	YBaCo <sub>4</sub> O <sub>8,3</sub>
Tratament termic la 850°C	-	-	1,75	Se distruge structura Y-114
Oxidare chimică în NaClO + KOH	4 săptămâni	3,000	1,5	YBaCo <sub>4</sub> O <sub>8,5</sub>
Oxidare electrochimică în KOH, E <sub>ox</sub> = 0,50 V	24 ore	2,650	0,8	YBaCo <sub>4</sub> O <sub>7,8</sub>
Oxidare electrochimică în Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> , E <sub>ox</sub> = 1,50 V	24 ore	2,500	0,5	YBaCo <sub>4</sub> O <sub>7,5</sub>

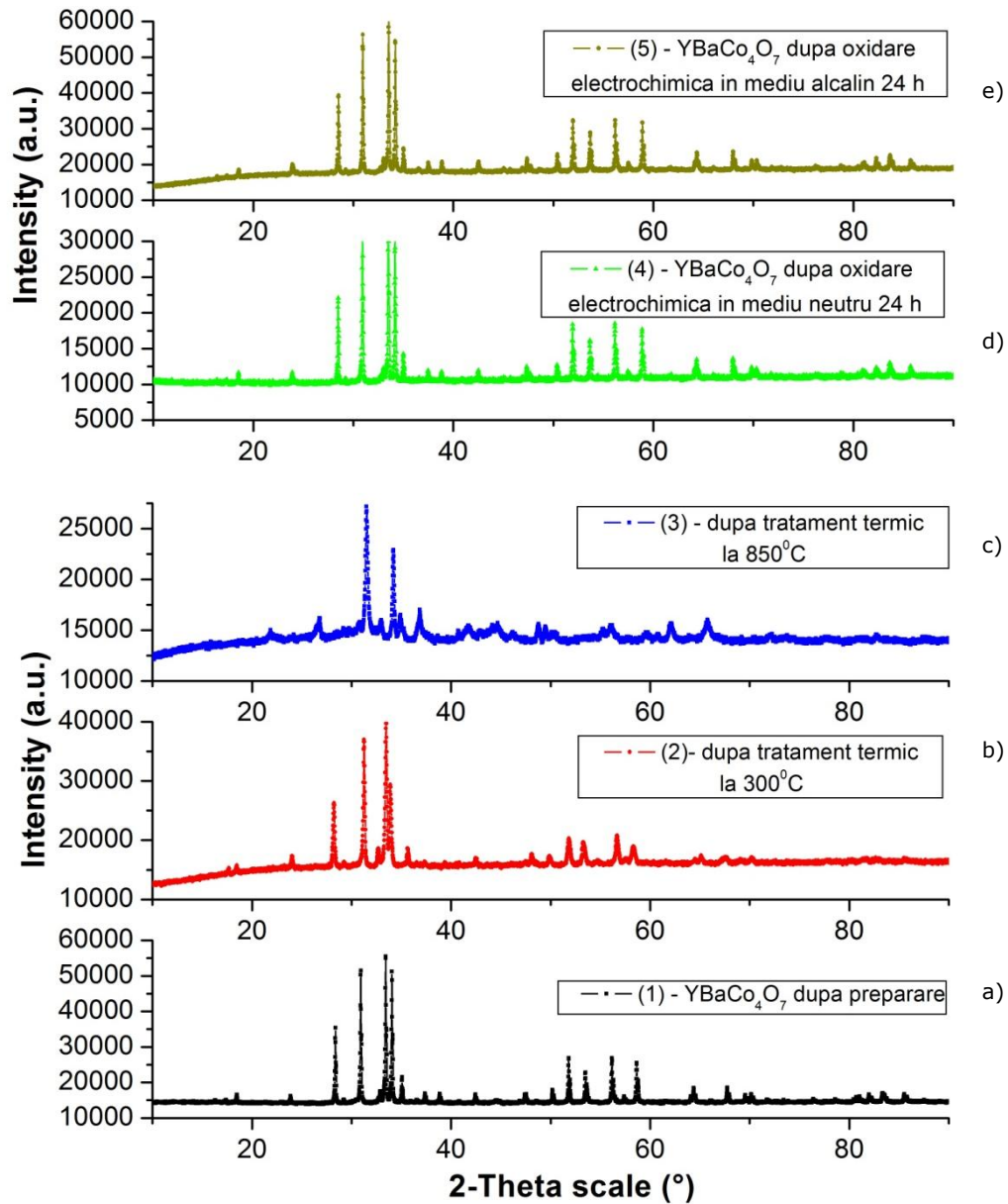


Fig.4.32. Spectrele de raze X al perovskitului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  preparat (a), oxidat prin tratament termic (b-c) și oxidat prin metode electrochimice în mediu alcalin (d) și neutru (f).

Din compararea datelor obținute la titrarea iodometrică cu cele de la difracția de raze X se observă că pentru probele studiate, randamentele de oxidare la  $\delta_{\text{max}}=1,5$  ioni de oxigen/celulă elementară s-au obținut prin tratamentele termice la temperatura de  $300^\circ\text{C}$  și oxidare chimică timp de 4 săptămâni. Tratamentul termic la temperatura de  $850^\circ\text{C}$  are ca efect distrugerea rețelei cristaline stratificate specifice compusului Y-114. Metodele electrochimice sunt eficiente, necesitând un

timp de oxidare mai lung așa cum s-a prezentat și în tabelul 4.5 pentru mediul alcalin, respectiv tabelul 4.10 pentru mediu neutru sau se recomandă conducerea procesului de oxidare la o altă valoare a potențialului.

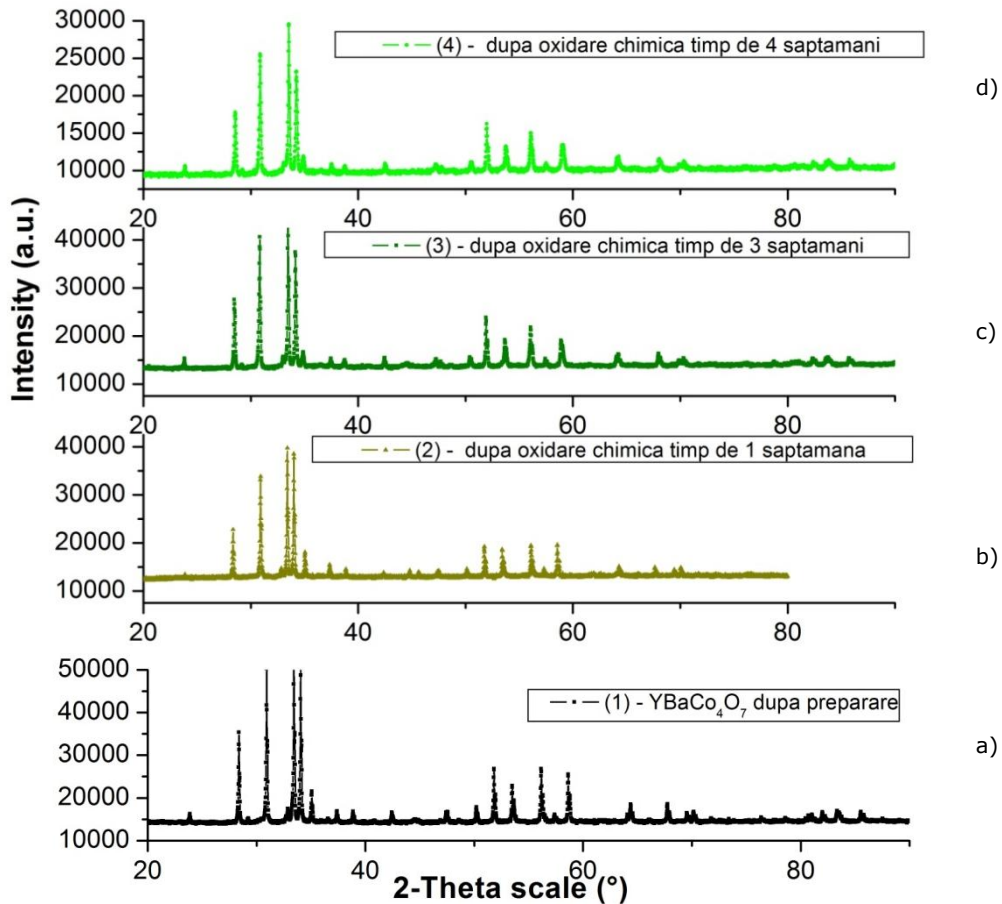


Fig.4.33. Spectrele de raze X ale perovskitului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  preparat (a) și oxidat prin tratament chimic la diferite intervale de timp (b-d).

#### 4.1.9. Concluzii capitol

Rezultatele obținute prin voltametrie ciclică au arătat că oxidul mixt  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  este sensibil la oxidare și la reducere prin metode electrochimice, atât în mediu alcalin cât și în mediu neutru.

Procesul de oxidare în electrolit de  $\text{KOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  constă de fapt în inserția oxigenului în masa oxidului printr-un mecanism controlat inițial de transferul de sarcină  $\text{Co(II)} \rightarrow \text{Co(III)} + e^-$  și difuzia ionilor de hidroxil din masa soluției la interfață, fapt confirmat de spectrele de impedanță electrochimică. După oxidarea ionilor de  $\text{Co(II)}$  din stratul superficial, procesul devine mult mai lent, etapa determinantă de viteză fiind difuzia ionilor de oxigen  $\text{O}^{2-}$  în masa de oxid. Difuzia oxigenului produce o compactizare a oxidului, motiv pentru care nu poate fi realizată

oxidarea completă a ionilor  $\text{Co(II)}$ . Spre deosebire de oxidare, procesul de reducere este controlat încă de la început de difuzia ionilor de oxigen  $\text{O}^{2-}$  spre interfață, fapt care se manifestă în obținerea unor picuri de reducere ascuțite, indiferent de viteza de polarizare. Spectrele de impedanță, trasate în domeniul catodic la  $-0.7 \text{ V/Ag/AgCl}$  arată că etapa determinată de viteză este reacția de transfer de sarcină. De asemenea, compactizarea oxidului realizată în timpul oxidării impune procesului un caracter parțial ireversibil, maximele picurilor de oxidare și reducere scăzând în timp. Rezultate similare se obțin și în cazul determinărilor efectuate în electrolit neutru.

Valorile grosimii stratului de difuziune ( $80 \mu\text{m}$ ), calculate pe baza rezultatelor obținute prin spectroscopie de impedanță electrochimică, sunt caracteristice pentru electrozi rușoși în soluții staționare. De altfel, structura rușoasă a suprafeței este relevată de imaginile SEM.

Datele obținute în determinările electrochimice au permis determinarea duratei de timp necesare pentru oxidarea completă a perovskitului Y-114, acesta fiind de aproximativ 53 de ore în mediu alcalin la un potențial de  $E_{\text{ox}} = 0,65 \text{ V/Ag/AgCl}$  și de 18 ore mediu neutru la un potențial de  $E_{\text{ox}} = 1,50 \text{ V/Ag/AgCl}$ .

Deși studiile electrochimice pe perovskiti au fost efectuate până în prezent exclusiv în mediu alcalin (conform datelor prezentate în literatura de specialitate), studiile prezentate în acest capitol prezintă posibilitatea utilizării mediului neutru, cu specificația că procesul electrochimic de acceptare/cedare a oxigenului de către compusul Y-114 trebuie condus într-un interval de potențial optim pentru a se evita reacțiile catodice de degajare a hidrogenului și de reducere a ionilor de  $\text{Co(II)}$  la cobalt metalic care ar conduce la distrugerea structurii cristaline a perovskitului.

## 4.2. Studii efectuate pe compusul $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$

### 4.2.1. Generalități

Numeroasele cercetări efectuate pe compusul Y-114 au scos în evidență proprietățile electrice și magnetice ale acestuia și au demonstrat că există o corelație între structura compusului și proprietățile sale datorate în special valenței medii a ionului metalului tranzițional (cobalt). Astfel, a apărut ideea de a se înlocui jumătate din cantitatea (în moli) de Y cu Ca, realizându-se schimbarea stării de valență medie a Co, în  $YBaCo_4O_7$  pentru a studia efectele asupra proprietăților electrice și magnetice. M. Valldor a sintetizat pentru prima dată compusul  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ , definindu-l ca semiconductor [261]. După descrierea amănunțită a structurii cristaline a compusului nou sintetizat, puținele studii efectuate până în prezent s-au concentrat, la fel ca și în cazul celorlalți perovskiți prezentați în lucrarea de față, pe proprietățile electrice și magnetice [261-263].

Interesul din punct de vedere electrochimic pentru acest compus și argumentarea pentru studiile prezentate în continuare, sunt justificate tocmai de modificarea valenței medii a ionului de cobalt de la valoarea de +2,25 în  $YBaCo_4O_7$  la valoarea de +2,375 în  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ . Creșterea valorii valenței medii a ionilor de cobalt din structura perovskitului nou sintetizat are ca efect teoretic o scădere a capacității maxime de acumulare a oxigenului în structura perovskitică, numărul maxim de atomi de oxigen putând ajunge la 8,25 în  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_{7+\delta}$  față de 8,5 în  $YBaCo_4O_{7+\delta}$ , iar scopul tezei și implicit a studiilor efectuate pe acești compuși a fost atât caracterizarea lor prin metode electrochimice, cât și studii privind capacitatea de acceptare/cedare a oxigenului în structura lor.

### 4.2.2. Prepararea $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$

Perovskitul  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$  a fost preparat folosind metoda sintezei în stare solidă prin amestecarea în cantități stoichiometrice a precursorilor:  $Y_2O_3$  (Aldrich 99,99%),  $CaCO_3$  (Aldrich 99,99%),  $BaCO_3$  (Aldrich 99,99%) și  $CoO_{4/3}$  (99,99% Normapur).

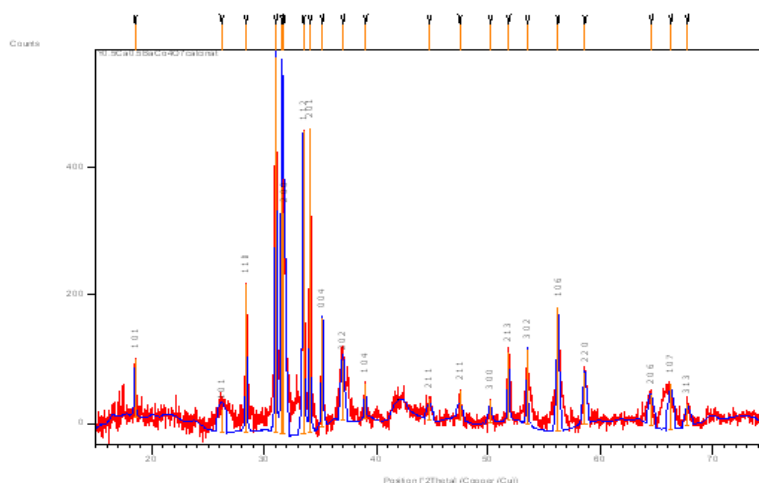


Fig.4.34. Spectru de raze X obținut pentru perovskitul  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ .

## 4.2. Studii efectuate pe compusul $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ 137

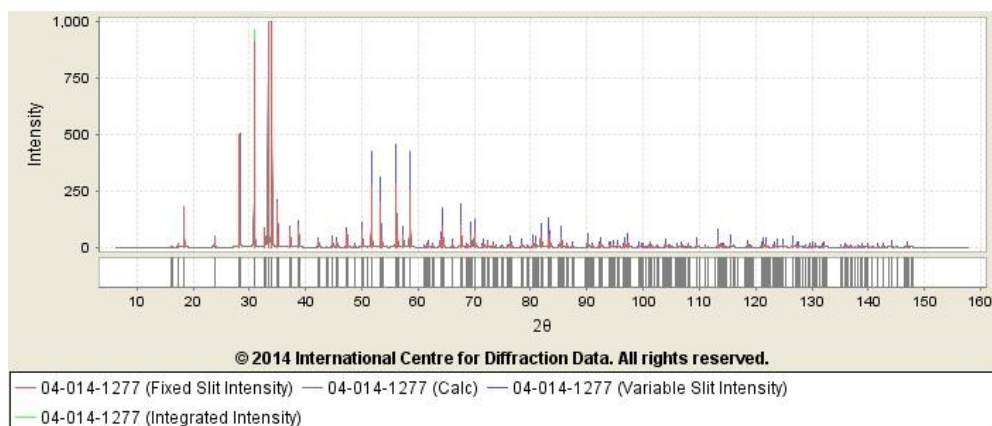


Fig.4.35. Spectru de raze X a perovskitului  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$  (PDF 04-014-1277).

După mojarare și omogenizare, amestecul de precursori a fost introdus într-un creuzet de platină și supus unui tratament termic pentru decarbonatare timp de 12 ore la  $600^{\circ}C$ . După încă o mojarare, pulberea obținută a fost reintrodusă în creuzetul de platină și a fost supusă unui tratament termic timp de 48 de ore la  $1100^{\circ}C$ . Compusul format a fost utilizat în prepararea electrozilor sub formă de pastile cu suprafața de aproximativ  $1\text{ cm}^2$  prin presare la o presiune de 7 bar timp de 10 minute. Ulterior, electrozii au fost sinterizați timp de 24 de ore la  $1100^{\circ}C$ , fiind răciți în interiorul cuptorului până la  $900^{\circ}C$ , apoi răciți brusc la temperatura ambiantă [256]. Puritya electrozilor de  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$  a fost verificată prin difracție de raze X la un aparat Rigaku Ultima IV și comparat cu spectrul compusului existent în baza de date PDF 4+ a International Centre for Diffraction Data.

### 4.2.3. Structura $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$

Parametrii atomici ai celulei elementare obținuți și indexați în urma rafinării structurii compusului  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$  prin modelul Rietveld sunt prezentate în tabelul 4.14 [261].

Tabelul 4.14 - Parametrii celulei elementare ai compusului  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ .

Formula chimică		$Ba\ Ca_{0.5}\ Y_{0.5}\ Co_4\ O_7$				
Formula empirică		$Ba\ Ca_{0.5}Co_4O_7\ Y_{0.5}$				
Denumirea compusului		Barium Calcium Cobalt Yttrium Oxide				
Masa moleculară [g/mol]		549.55				
% de masă elemente componente		Ba	Ca	Co	O	Y
		24.99	3.65	42.90	20.38	8.09
% atomice elemente componente		Ba	Ca	Co	O	Y
		7.69	3.85	30.77	53.85	3.85
Parametrii celulei elementare	Sistemul de cristalizare	Hexagonal				
	Grupul spațial (simetrie)	P63mc (186)				
	Parametrii rețelei cristaline	a [Å]	b [Å]	c [Å]	Volum [Å <sup>3</sup> ]	
		6.309	6.309	10.249	353.33	

Pentru electrozii de  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$  preparați în laborator parametrii celulei cristaline elementare rafinați prin modelul Rietveld, la temperatura camerei, au fost în concordanță cu valorile raportate anterior de Valldor [261].

Prin introducerea datelor obținute prin modelul Rietveld de rafinare a structurii cristaline în programul Diamond 3.2, se obține structura compusului  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$  prezentată în figura 4.36.

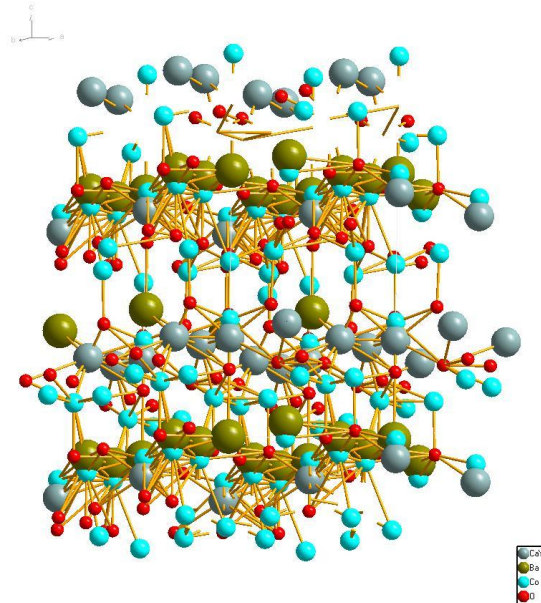


Fig.4.36. Secvența structurală a perovskitului  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ .

Pentru o mai bună înțelegere a structurii cristaline a perovskitului  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$  și a modului cum aceasta influențează proprietățile electrice, magnetice și electrochimice, Valldor descrie amănunțit substructurile Co și Co-O din interiorul cristalului, prezentate și în figura 4.37 [261]. În figura 4.37a este pusă în evidență substructura ionilor de cobalt în interiorul perovskitului, iar liniile întrerupte au rolul de a evidenția rețeaua ionilor de cobalt în interiorul cristalului. În figura 4.37b, structura perovskitului este reprezentată sub forme de poliedre pentru a pune în evidență substructurile de Co-O din interiorul rețelei cristaline. Ionii de cobalt sunt așezați în centrul tetraedrelor, iar ionii de oxigen sub formă de sfere mici albe sunt poziționate în vârfurile tetraedrelor. Celula unitară este marcată în figură cu o linie subțire, iar cele două poziții ale ionului de cobalt, descrise în tabelul 4.14, sunt marcate prin culorile gri-deschis Co1 și gri-închis Co2. Substructura Co-O este construită doar din tetraedre de  $CoO_4$  cu vârfuri comune în care Co1 se găsește în tetraedre de dimensiuni mai mici, care fac legătura între planurile formate din tetraedrele de dimensiuni mai mari în care se găsesc ionii de Co2 [261].

Aranjamentul simetric al tetraedrelor, conform figurii 4.37, conferă un fenomen de frustrare geometrică a structurii perovskitului, efectul fiind faptul că toate măsurile unghiurilor legăturilor Co-O-Co au valori foarte apropiate de măsurile unghiurilor tetraedrice ( $109.5^\circ$ ) [261]. Determinarea valenței ionilor de cobalt din structura perovskitului s-a efectuat utilizând metoda sumei legăturilor de valență (BVS - Bond valence sum), obținându-se o valoare mai mare pentru ionul de Co1,



aflat în tetraedrele cu dimensiuni mai mici. Valențele calculate sunt +2,525 pentru ionul Co1 și +2,124 pentru ionul Co2 [264,265]. Determinările experimentale și calculele făcute de Valldor au confirmat că stoechiometria acestui compus este  $Y_{0,5}Ca_{0,5}Ba(Co^{2+})_{2,5}(Co^{3+})_{1,5}O_7$  [265]. Cele două stări de oxidare posibile ale ionilor de Co, din această structură, sunt +2 și +3, configurația electronică  $Co^{2+}$  este  $3d^7$  și cea a  $Co^{3+}$  este  $3d^6$ .

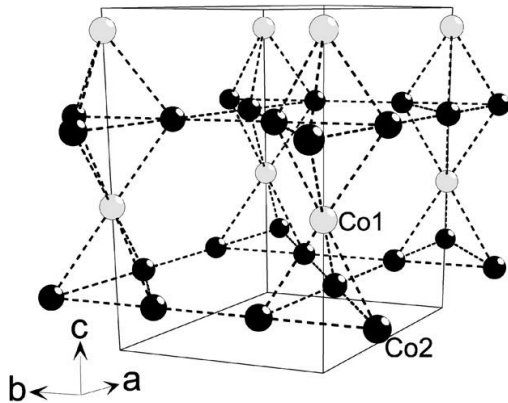


Fig.4.37. a. Substructura cobaltului în  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  [261].

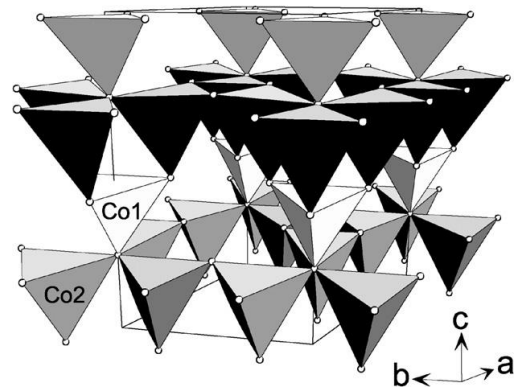


Fig. 4.37. b. Reprezentare sub formă de poliedre a structurii  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  în care se evidențiază substructurile Co-O [261].

Această stoechiometrie recomandă perovskitul  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  pentru studii electrochimice cu scopul de a oxida cei 2,5 ioni de  $Co^{2+}$  din structura acestuia la  $Co^{3+}$  și cu posibilitatea de acumulare a maxim 1,25 atomi de oxigen în interiorul structurii acestuia în reacții repetate de acceptare-cedare de oxigen, care să confere perovskitului studiat posibilități de utilizare practică în pilele de combustie și senzorii de oxigen.

De asemenea, ca punct de pornire în determinările efectuate pe acest compus au fost și datele din literatură referitoare la conductivitatea acestui perovskit.  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  prezintă un comportament de semiconductor; conductivitatea sa se datorează atât activării termice, cât și concentrației ridicate de purtători de sarcină din structura cristalină.

#### 4.2.4. Studii termogravimetrice

Comportamentul termic al compusului  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  a fost investigat în flux de aer, utilizând aparatul NETZSCH TG 209 F1 Libra. S-a ales ca măsurătorile să fie făcute în flux de aer pentru a favoriza adsorbția oxigenului în perovskit și implicit creșterea numărului de oxidare global al ionilor de cobalt din structura acestuia, cu consecință directă în creșterea numărului de atomi de oxigen ( $\delta$ ) din  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_{7+\delta}$ . Măsurătorile termogravimetrice au fost efectuate în intervalul de temperatură 30 - 1000°C, cu o viteză de încălzire de 10 K/min, utilizându-se perovskit sub formă de pulbere cu o cantitate de aproximativ 25 mg. În figura 4.38 este prezentată curba TG înregistrată pentru perovskitul studiat în flux de aer.

Din analiza curbei TG se observă că, până la temperatura de 330°C, variația masei perovskitului este nesemnificativă (1), iar adsorbția oxigenului în structură este minimă, realizându-se probabil doar la nivelul cristalelor aflate la suprafața pudrei supusă studiilor termice.

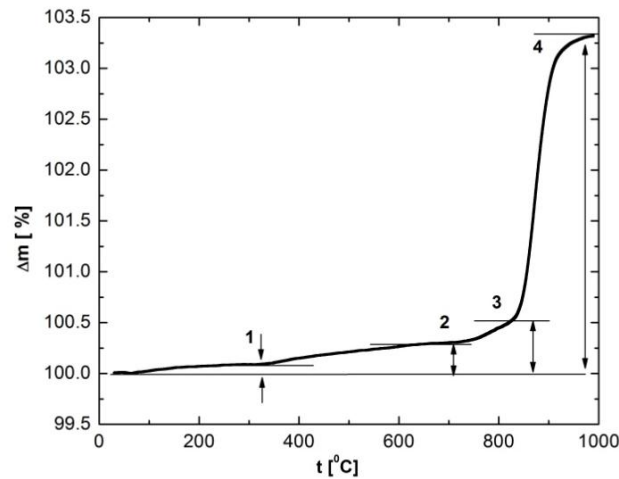


Fig. 4.38. Variația masei  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$  în timpul încălzirii în flux de aer.

În intervalul de temperatură cuprins între 330 - 700°C (2), creșterea masei perovskitului este lentă, indicând o viteză de adsorbție scăzută a oxigenului și includerea acestuia în structura perovskitică fără a produce deformări semnificative ale acesteia. Al treilea interval prezentat în reprezentarea grafică între 700 - 850°C (3) evidențiază o dublare a cantității de oxigen adsorbită în comparație cu cea din intervalul precedent. În intervalul 4 de temperatura între 850 - 970°C se observă o creștere semnificativă a masei probei de aproximativ 3%, indicând o viteză a procesului de adsorbție foarte ridicată. Procesul de adsorbție a oxigenului la temperatură ridicată corespunde probabil unei reacții chimice puternice cu un mecanism de reacție diferit față de cel al reacțiilor care se desfășoară în sistem până la 850°C [134].

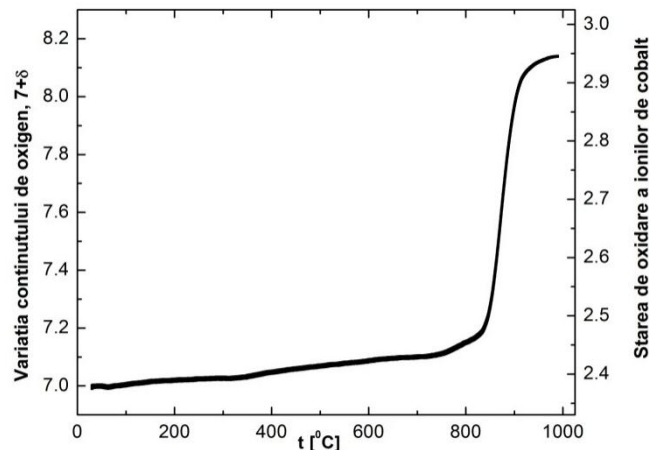


Fig. 4.39. Variațiile conținutului de oxigen ( $\delta$ ) și a numărului de oxidare global al ionilor de cobalt din structura perovskitului  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_{7+\delta}$  în timpul încălzirii în flux de aer.

De asemenea, cantitatea mare de oxigen adsorbită la temperaturi ridicate poate conduce la distrugerea structurii cristaline a perovskitului prezentată anterior, caracteristica cobaltiților de tip 114 și descompunerea acestuia în alte faze,

avantajul fiind că după eliminarea oxigenului adsorbit perovskitul revine la structura inițială [266].

În figura 4.39 sunt prezentate variațiile conținutului de oxigen ( $\delta$ ) și a numărului de oxidare global al ionilor de cobalt din structura perovskitului  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_{7+\delta}$  în determinările termogravimetrice, în intervalul de temperatură 30 - 1000°C. Se observă că aproape de temperatura maximă la care s-au făcut determinările conținutul de oxigen în compus este de 8,14 atomi ( $\delta = 1,14$ ) și ionii de cobalt au sarcina medie de + 2,945, foarte apropiată de numărul de oxidare maxim +3 posibil în acest compus.

#### 4.2.5. Caracterizare morfologică prin microscopie electronică de scanning

Cinetica procesului de oxidare a compusului  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_{7+\delta}$  este influențată de morfologia suprafeței, analizată prin microscopie electronică de scanning. S-au efectuat analize SEM pe acest compus imediat după etapa de sinteză, după efectuarea de studii electrochimice și de asemenea, pe electrodul sub forma de disc, utilizat în studiile prezentate în ceea ce urmează.

În figura 4.40 sunt prezentate micrografiile SEM pentru  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_{7+\delta}$  sub formă de pudră după etapa de preparare. Din analiza acestora se poate observa structura complexă a compusului sintetizat. Se poate afirma că perovskitul are o structură granulară, cu dimensiuni ale grăunților mari. La magnificații de 80k este confirmată prezența în interiorul granulelor perovskitice a cavităților, care favorizează accesul reactanților.

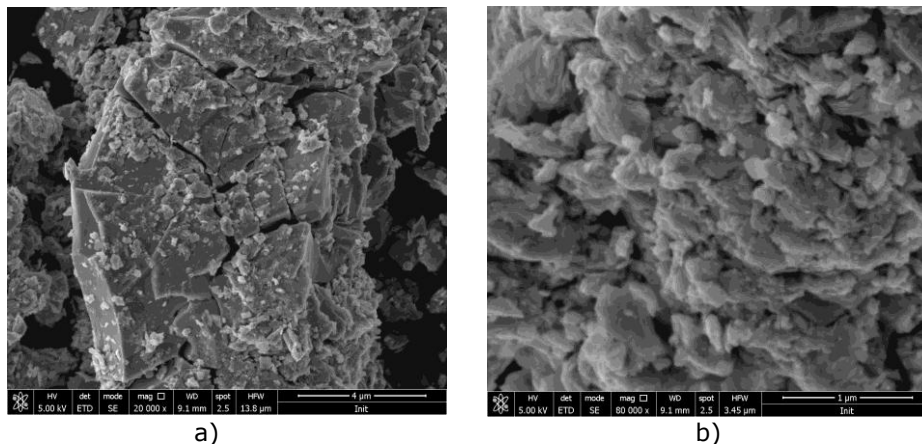


Fig.4.40. Micrografii SEM pe  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_{7+\delta}$  sub formă de pudră, după preparare.

În figura 4.41 sunt prezentate micrografiile SEM pentru electrodul sub formă de pastile din  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$  utilizat în studiile electrochimice. Din analiza micrografilor se observă că electrodul are o structură poroasă datorată aglomerărilor de cristalite, ceea ce echivalează cu o suprafață specifică mare.

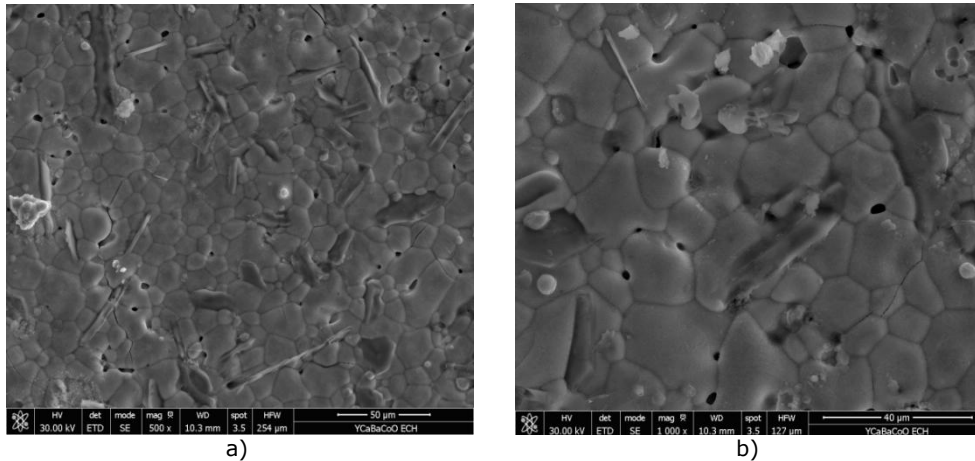


Fig.4.41. Micrografiile SEM pe electrodul sub formă de discuri  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_{7+\delta}$  utilizat în determinările electrochimice.

În vederea identificării modului în care procesele electrochimice studiate induc modificări în perovskitul utilizat, au fost înregistrate micrografiile SEM după oxidare. Astfel, din analiza imaginilor prezentate în figura 4.42, poate fi observată structura mult mai compactă după etapa de oxidare. Această compactare a structurii poate fi atribuită prezenței excesului de ioni de oxigen din interiorul structurii perovskitice ca urmare a trecerii ionilor de cobalt în stări superioare de oxidare, având ca efect o distorsionare a rețelei cristaline a compusului. Concomitent, se observă și o micșorare a porozității.

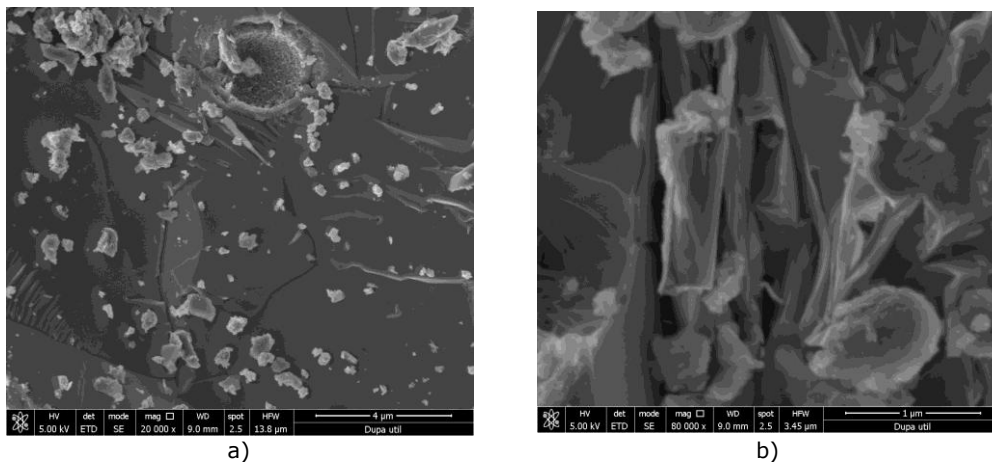
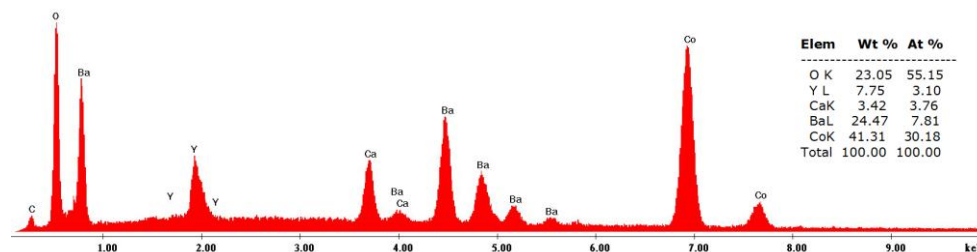


Fig.4.42. Micrografiile SEM pe  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_{7+\delta}$  sub formă de pudră, după oxidare.

Simultan cu analizele SEM a fost determinată și compoziția elementală a perovskitului utilizând analiza EDAX; deși este o metodă calitativă aproximativă, aceasta confirmă compoziția perovskitului sintetizat, în urma cuantificării semnalelor, fiind determinate procentele atomice corespunzătoare fiecărui element din compoziția perovskitului. Datele obținute în urma efectuării acestei analize sunt prezentate în figura 4.43.

Fig. 4.43. Spectru EDAX pentru compusul  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$ 

#### 4.2.6. Analiza BET

Tabelul 4.15. Suprafața specifică, diametrul porilor și volumul porilor caracteristici compusului  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_{7+\delta}$  determinați prin metoda BET.

Suprafața specifică	3,988 m <sup>2</sup> /g
Diametrul porilor	11.16 nm
Volumul porilor	0.0181 cm <sup>3</sup> /g

#### 4.2.7. Studii electrochimice

Studiul comportării electrochimice a compusului  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  a efectuată în medii alcaline și neutre, urmărindu-se în special posibilitatea de intercalare electrochimică a oxigenului în rețeaua cristalină a acestui perovskit. Metodele electrochimice utilizate în studiile efectuate au fost: voltametrie ciclică și liniară, metoda dreptei Tafel, cronoamperometrie și cronopotențiometrie, respectiv spectroscopie de impedanță electrochimică.

Aparatul utilizat a fost un potențostat/galvanostat Bio-Logic SP 150 echipat cu modul de impedanță. Celula electrochimică utilizată a fost echipată cu doi contraelectrozi de grafit poziționați simetric față de electrodul de lucru (pastila de  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  cu suprafața activă de 0,2 cm<sup>2</sup>), iar ca electrod de referință s-a folosit electrodul de Ag/AgCl. Soluțiile de electrolit folosite au fost KOH 1 mol L<sup>-1</sup>, preparată din hidroxid de potasiu solid (Fluka p.a.≥85%) - pentru determinările în mediu alcalin și 0,5 mol L<sup>-1</sup> Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, preparată din sulfat de sodiu solid (Merck p.a.≥95%) - pentru determinările în mediu neutru. Măsurătorile de spectroscopie electrochimică de impedanță au fost realizate utilizând modulul de impedanță al potențostatului SP 150, în intervalul de frecvențe de la 100 kHz la 0,01 Hz și amplitudinea tensiunii alternative de 10 mV. Pentru fiecare spectru au fost înregistrate 60 de puncte, cu o distribuție logaritmică de 10 puncte pe decadă. Modelarea datelor experimentale s-a efectuat pe un circuit echivalent prin metoda de fitare neliniară complexă Levenberg-Marquardt, utilizând software-ul ZView-Scribner Associates Inc.

##### 4.2.7.1. Studii electrochimice în mediu alcalin

###### a) Determinarea potențialului de echilibru

Determinarea potențialului de echilibru al electrodului de  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  în soluție de KOH 1 mol L<sup>-1</sup> s-a efectuat prin cronopotențiometrie la  $I = 0$  A, timp de 12 ore. Timpul necesar stabilirii echilibrului a fost ales atât de lung datorită

morfologiei electrodului perovskitic, confecționat sub formă de pastilă, permițând astfel pătrunderea fluxului de electrolit în cavitățile prezentate în micrografiile SEM.

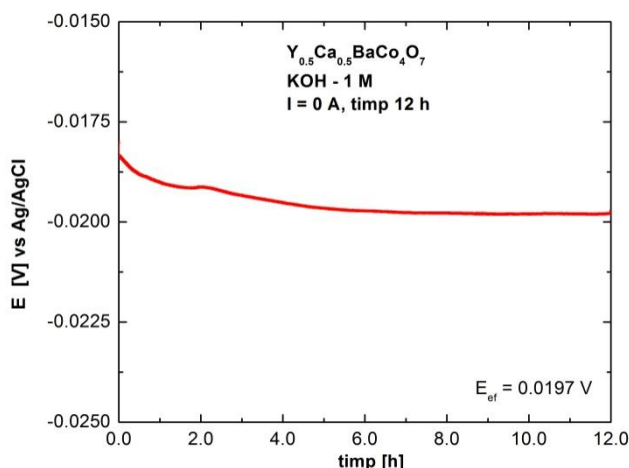


Fig. 4.44. Variația OCP în timp.

Potențialul de echilibru al electrodului, după trecerea celor 12 ore la  $I = 0$  A a fost de  $E_{ech} = -0,020$  V/Ag/AgCl, iar diferența de potențial între momentul inițial al introducerii electrodului în soluție și cel final a fost de 1,7 mV, putând afirma că valoarea OCP rămâne constantă în timp. De asemenea, putem considera că la această valoare a potențialului de electrod, ionii de cobalt se găsesc în stările de oxidare detaliate la subpunctele anterioare și  $\delta = 0$  în  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_{7+\delta}$ .

### b) Voltametrie ciclică

Studiul comportării electrochimice a compusului  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_{7+\delta}$  prin metoda voltametriei ciclice a constat în trasarea acestora într-un interval larg de potențial astfel încât să se poată identifica toate procesele care au loc în interiorul electrodului - oxidarea și reducerea perovskitului - și pe suprafața acestuia - degajarea anodică a oxigenului și degajarea catodică a hidrogenului, pentru ca determinările electrochimice ulterioare să se focalizeze pe procesele cu importanță în utilizarea practică a acestui compus. Forma voltamogramelor ciclice depinde foarte mult de condițiile în care acestea se trasează, un parametru care s-a dovedit a fi decisiv fiind viteza de polarizare [267].

Primele voltamograme ciclice s-au înregistrat la o viteză de polarizare de  $500 \text{ mV s}^{-1}$  în domeniul de potențial cuprins între 2,5 și -2,0 V/Ag/AgCl pornind de la OCP, în acest caz fiind și potențialul de echilibru al electrodului. S-a ales ca întâi electrodul să fie polarizat anodic și apoi polarizat catodic din considerentul că unul din obiectivele acestor studii este evaluarea posibilității de intercalare electrochimică a oxigenului în rețeaua cristalină a compusului  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ .

Curbele de polarizare sunt prezentate în figura 4.45 și din analiza lor se observă că nu există o suprapunere a celor 10 cicluri, având loc atât o scădere a densității de curent pe palierul de oxidare a compusului (1), cât și o deplasare a potențialului de degajare a oxigenului (2) spre valori mai pozitive odată cu creșterea numărului ciclului parcurs.

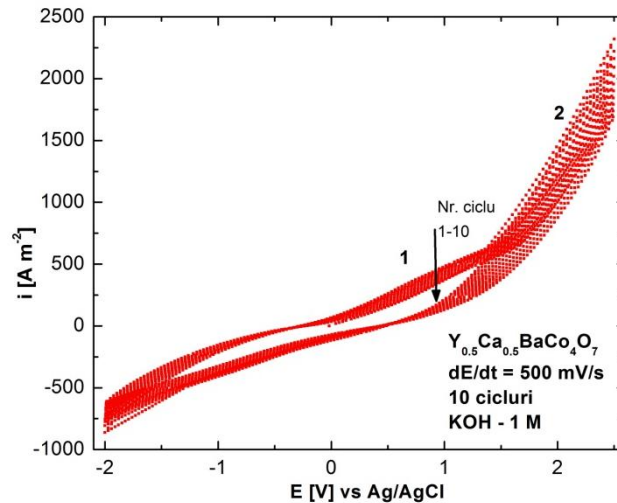


Fig. 4.45. Voltamograme ciclice (ciclurile 1-10) pe electrod de  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$ -  $500 \text{ mV s}^{-1}$ .

Se poate afirma că aceste variații ale celor doi parametri se datorează lipsei unei etape inițiale, necesare, pentru activarea suprafeței electrodului în electrolitul alcalin, fapt confirmat de următorul set de 10 voltamograme ciclice trasate la aceeași viteză de polarizare ( $500 \text{ mV s}^{-1}$ ) și prezentate în figura 4.46.

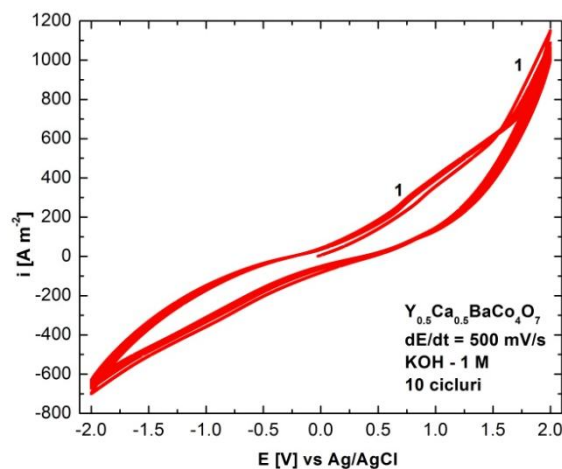


Fig. 4.46. Voltamograme ciclice (ciclurile 11-20) pe electrod de  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  -  $500 \text{ mV s}^{-1}$ .

Deși în acest caz voltamogramele ciclice sunt suprapuse și putem spune că procesele care au loc sunt cvasi-reversibile, picurile și/sau palierele la care au loc procesele studiate nu sunt foarte bine evidențiate.

În figura 4.47 sunt prezentate voltamogramele ciclice trasate pe electrod de  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$ , în soluție de  $KOH$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ , la o viteză de polarizare de  $100 \text{ mV s}^{-1}$  pornind de la OCP în intervalul de potențial între  $+1,75$  și  $-2,0 \text{ V/Ag/AgCl}$ . La această valoare a vitezei de polarizare se observă că, pe porțiunea curbei de polarizare ciclică corespunzătoare proceselor anodice, încep să se distingă procesele

de electrod urmărite: oxidarea compusului (1), palierul de curent limită (2) și degajarea oxigenului (3).

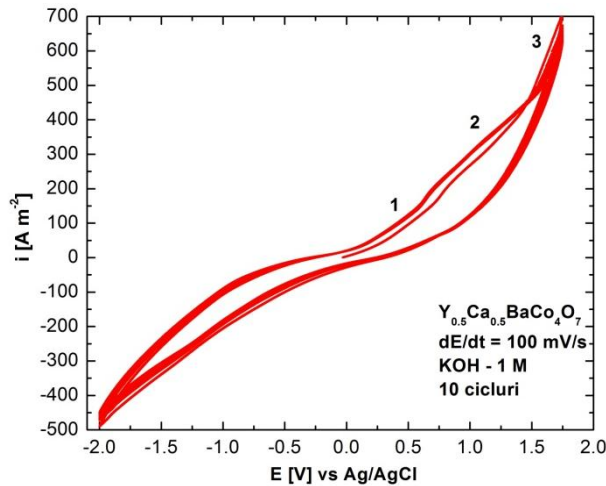


Fig. 4.47. Voltamogramă ciclică pe electrod de  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$  -  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Dar separarea semnificativă a palierelor corespunzătoare proceselor care au loc la interfața  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$  -  $KOH \text{ } 1 \text{ mol L}^{-1}$  se observă la voltamogramele ciclice trasate la o viteză de polarizare de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , prezentate în figurile 4.48 a și b.

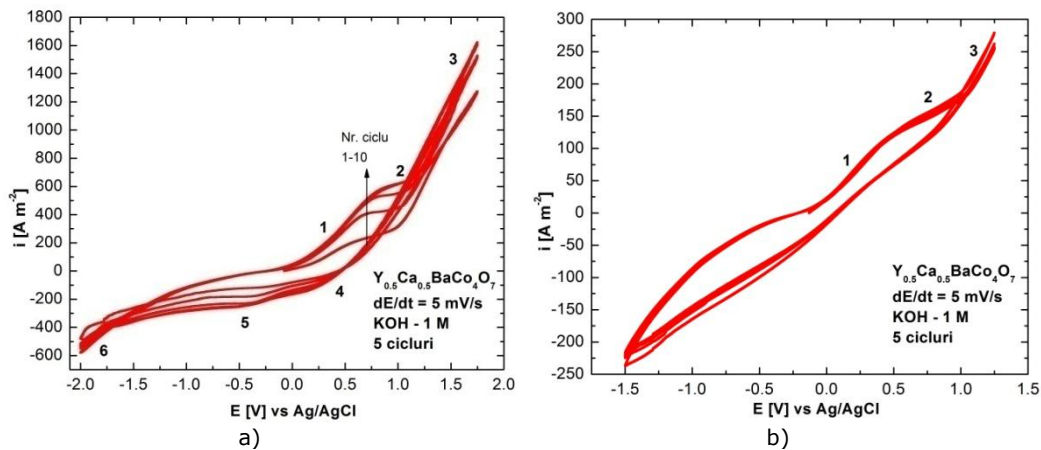


Fig. 4.48. Voltamograme ciclice pe electrod de  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ , -  $5 \text{ mV s}^{-1}$ :  
(a) domeniu larg de potențial; (b) domeniu restrâns de potențial.

Din analiza voltamogramelor ciclice prezentate în figura 4.48a, trasate pornind de la OCP în sens anodic, în intervalul de potențial cuprins între  $+1,75$  și  $-2,0 \text{ V/Ag/AgCl}$ , se observă detaliat toate procesele care au loc atât în interiorul perovskitului studiat, cât și pe suprafața acestuia în electrolit alcalin, precum și influența valorii maxime a potențialului de polarizare în sens anodic și catodic, la această viteză de scanare. De asemenea, pe reprezentarea grafică a



voltamogramelor din figura 4.48a sunt identificate cele 6 puncte semnificative care descriu comportarea electrochimică a acestui compus în mediu alcalin.

Astfel, pornind de la OCP, la polarizare anodică se evidențiază palierul (1) cuprins între 0 și aproximativ +0,75 V/Ag/AgCl atribuit oxidării ionilor de Co(II) din structura perovskitului, conform reacției:  $Co^{II} \rightarrow Co^{III} + e^-$ . În intervalul de potențial +0,75 și aproximativ +1,10 V/Ag/AgCl se distinge un palier net de curent limită (2) până la care la nivelul electrodului are loc doar procesul de oxidare a perovskitului conform reacției scrise mai sus, consecința acestei reacții fiind înglobarea unei cantități suplimentare de oxigen în structura perovskitică ca urmare a creșterii valenței ionilor de cobalt. La potențiale mai pozitive decât +1,10 V/Ag/AgCl devine vizibilă reacția de degajare a oxigenului (3).

La parcurgerea domeniului de potențial în sens invers, se înregistrează un curent catodic limită de mică intensitate (palierul 4), datorat reducerii oxigenului remanent pe suprafața electrodului de lucru, inclusiv în porozități și în spațiile libere dintre cristalitele de  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  ca urmare a degajării abundente de oxigen în intervalul +1,10 și +1,75 V/Ag/AgCl. La deplasarea potențialului electrodului de lucru spre valori mai negative, se înregistrează un pic catodic (5) asociat procesului de reducere descris de reacția:  $Co^{III} + e^- \rightarrow Co^{II}$  și eliberării unei părți din cantitatea de oxigen înglobată în rețeaua cristalină a perovskitului sub formă de ioni  $O^{2-}$ . La valori și mai negative, începe degajarea hidrogenului pe suprafața electrodului de lucru (6).

Reacția globală (4.6) care descrie comportarea acestui perovskit în soluție de electrolit alcalin este:



acesteia fiindu-i asociate cele două reacții de degajare anodică a oxigenului (4.7) și degajare catodică a hidrogenului (4.8) în electrolit alcalin:



De asemenea, în voltamogramele prezentate în figura 4.48a se observă că, odată cu creșterea numărului de cicluri, are loc o creștere semnificativă a valorii densității de curent limită în sens anodic de la valoarea de  $225 \text{ A m}^{-2}$  în ciclul 1 la valoarea de  $600 \text{ A m}^{-2}$  în ciclul 5, efectul direct fiind favorizarea reacției de oxidare a perovskitului și înglobarea unei cantități mai mari de oxigen în structura sa. Similar cu aceasta variație a curentului anodic, are loc o creștere a densității de curent catodic corespunzătoare picului 5 de la valoarea de  $-120 \text{ A m}^{-2}$  în ciclul 1 la valoarea de  $-230 \text{ A m}^{-2}$  în ciclul 5.

Comparând cele două variații ale densităților de curent, specifice desfășurării reacției (1) în sens anodic și în sens catodic, observând că în cazul densității de curent anodic valoarea acesteia din ciclul 1 se triplează în ciclul 5, iar în cazul densității curentului catodic are loc doar aproximativ o dublare a acesteia, se poate concluziona că în electrolit alcalin afinitatea pentru oxidare a compusului  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  este mai pronunțată decât cea pentru reducere și că, pe măsura parcurgerii ciclurilor de polarizare, electrodul stochează o parte din oxigenul înglobat în structura perovskitică ca urmare a creșterii valenței globale a ionilor de cobalt prin oxidare electrochimică, iar la sfârșitul determinărilor voltametrice electrodul se găsește sub forma oxidată  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_{7+\delta}$ . Determinările ulterioare prin metode

cronoamperometrice și cronopotențiometrice au arătat că și la  $I=0$  A, în timp, compusul revine la stoechiometria inițială, cedând cei  $\delta$  atomi de oxigen.

Voltametria ciclică ne ajută să înțelegem de ce au loc aceste variații ale densităților de curent în punctele 2 și 5. Pentru a găsi o explicație s-au trasat voltamogramele ciclice la aceeași valoare a vitezei de polarizare de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , în soluție de KOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$  într-un interval de potențial mai îngust cuprins între  $+1,25$  și  $-1,5 \text{ V/Ag/AgCl}$ , adică diminuat cu  $0,5 \text{ V}$ , atât în sens anodic, cât și catodic. Se observă că, în acest caz curbele de polarizare ciclică sunt suprapuse și nu există diferențe semnificative între densitățile de curent limită corespunzătoare palierului de oxidare a perovskitului (2). Comparând cele două reprezentări grafice, se poate concluziona că responsabile pentru variațiile densităților de curent descrise mai sus sunt polarizările avansate, atât în sens catodic, dar mai ales anodic, care favorizează degajarea abundentă a gazelor, hidrogen și oxigen, pe suprafața perovskitului utilizat ca electrod, descrise de reacțiile 4.7 și 4.8. Se poate spune că, în special, degajarea abundentă a oxigenului favorizează reacția de oxidare a compusului, facilitând inserția oxigenului gazos prin canalele și golurile rețelei cristaline a electrodului, evidențiate prin analiza SEM în paginile anterioare.

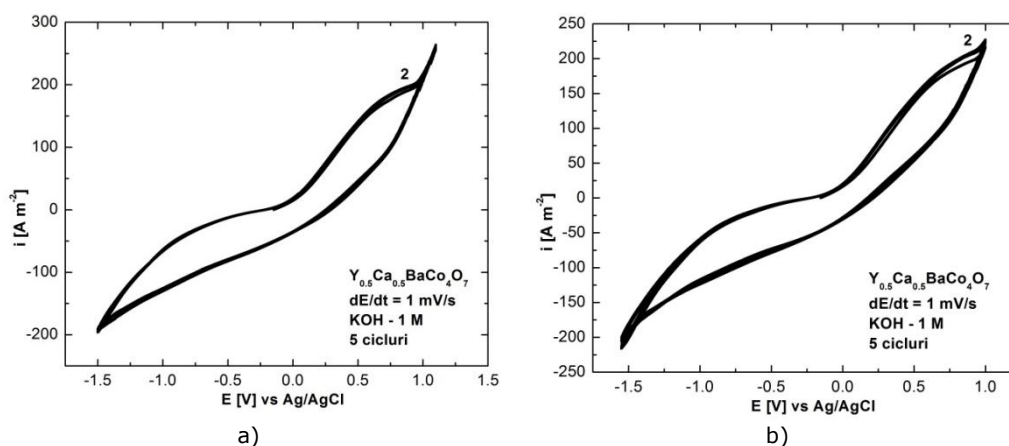


Fig. 4.49. Voltamograme ciclice pe electrod de  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  -  $1 \text{ mV s}^{-1}$ :  
(a) domeniu larg de potențial; (b) domeniu restrâns de potențial.

În figurile 4.49 a și b sunt reprezentate voltamogramele ciclice trasate pornind de la OCP pe electrod de  $\text{Y}_{0.5}\text{Ca}_{0.5}\text{BaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ , în soluție de KOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , trasate la o viteză de polarizare de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . În cele două curbe de polarizare se distinge palierul curentului limită (2) foarte bine conturat la această viteză de scanare. Comparativ cu voltamogramele trasate la o viteză de polarizare de  $5 \text{ mV s}^{-1}$  se observă că în acest caz la parcurgerea domeniului de potențial în sens invers palierule corespunzătoare reducerii oxigenului remanent pe suprafața electrodului de lucru (notat cu 4 pe curba 4.48a) și picul catodic asociat procesului de reducere (notat cu 5 pe curba 4.48a) nu mai sunt individual evidențiate, chiar dacă determinările au fost conduse spre valori ale potențialului la care a avut loc degajarea abundentă a oxigenului (figura 4.49a) la care a avut loc degajarea abundentă a hidrogenului (figura 4.49b).

Viteza de scanare cea mai mică la care s-au efectuat studiile de voltametrie ciclica a fost  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ , reprezentarea grafică a voltamogramelor obținute este prezentată în figurile 4.50 a și b.

Curba ciclică 4.50a, reprezentând ciclul 5 de scanare la  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$  a fost aleasă ca fiind punctul de plecare în determinările de spectroscopie de impedanță electrochimică și în studiile cronoamperometrice și cronopotențimetrice.

Voltamogramele ciclice suprapuse pentru cele 5 cicluri trasate, prezentate în figura 4.50 b sunt semnificative din punct de vedere al scopului studiilor electrochimice pe acest compus, demonstrând că în intervalul de potențial cuprins între  $+0,90$  și  $-1,10 \text{ V/Ag/AgCl}$  în care sunt cuprinse procesul de oxidare a compusului cu creșterea numărului de atomi din structura cristalină, degajarea oxigenului pe suprafața electrodului și reducerea perovskitului cu revenirea la o stoechiometrie cât mai apropiată de cea inițială, are loc un proces global ciclic și reversibil de acceptare - cedare a oxigenului în și din electrod, prin modificări interne la nivelul structurii cristaline a perovskitului, fără deteriorarea electrodului, procese intensificate de degajarea oxigenului pe suprafața acestuia.

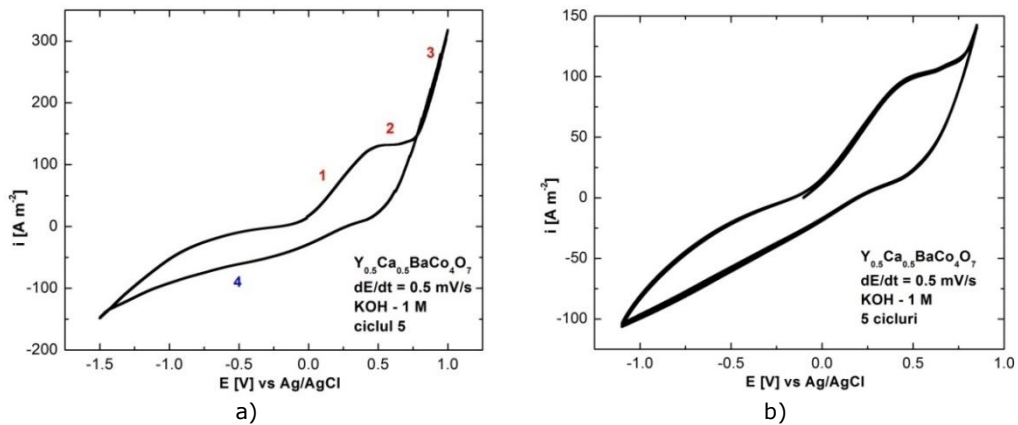
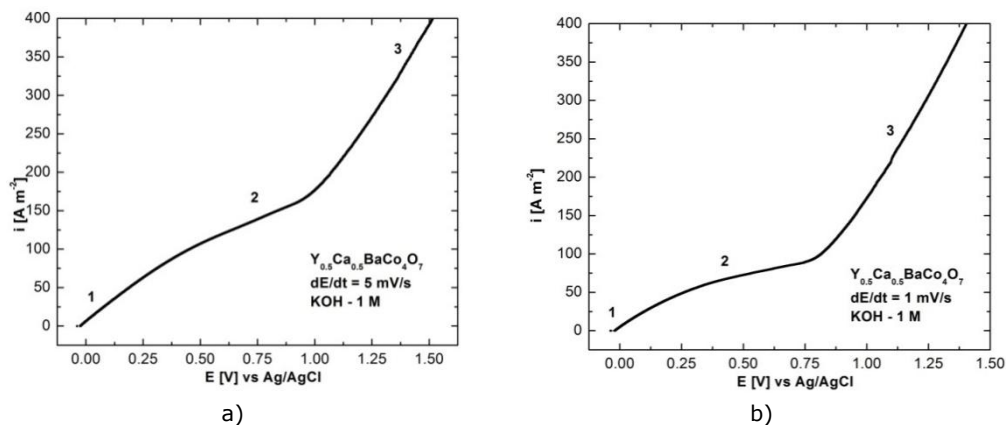


Fig. 4.50. Voltamograme ciclice trasate pe electrod de  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  -  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ : (a) domeniu larg de potențial; (b) domeniu restrâns de potențial.

### c) Voltametrie liniară

Curbele de polarizare liniară au fost trasate la viteze mici de scanare cuprinse între  $0,5$  și  $5 \text{ mV s}^{-1}$ , la polarizare anodică pornind de la OCP până la potențialul corespunzător unei degajări abundente a oxigenului pe suprafața perovskitului.



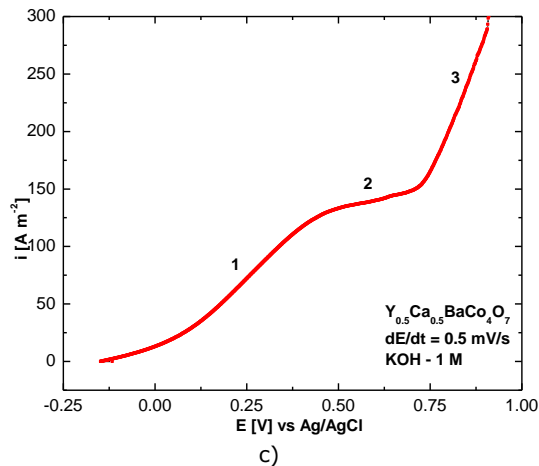


Fig. 4.51. Voltamograme liniare pe electrod de  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ :  
a)  $dE/dt = 5 \text{ mV s}^{-1}$ , b)  $dE/dt = 1 \text{ mV s}^{-1}$ , c)  $dE/dt = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Reprezentările grafice sunt prezentate în figura 4.51 a-c și se observă că la toate cele trei viteze de scanare se evidențiază cele 3 paliere caracteristice polarizării anodice a perovskitului în electrolit alcalin (oxidarea compusului - 1, domeniul de curent limită - 2 și degajarea oxigenului - 3).

În studiile cineticii proceselor care au loc la electrod au fost utilizate datele experimentale din voltamograma liniară trasată la viteza de polarizare cea mai mică ( $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ ), iar în figura 4.52 este reprezentată grafic dreapta Tafel cu ajutorul căreia s-au determinat parametrii cinetici - coeficientul de transfer în sens anodic,  $\alpha$  și valoarea curentului de schimb  $i_0$  - caracteristici procesului de oxidare a compusului  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$  în soluție de KOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$ , conform reacției 4.6, prezentați în tabelul 4.16.

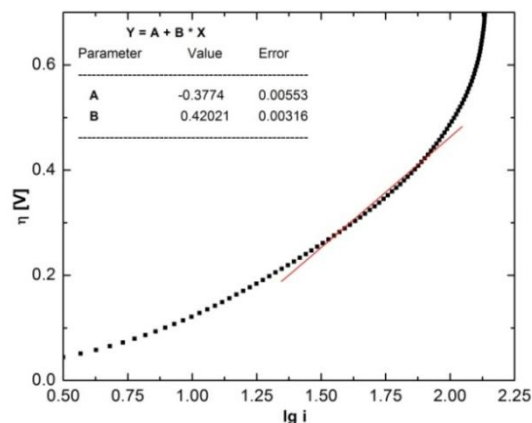


Fig. 4.52. Metoda dreptei Tafel pentru studiul cineticii proceselor de electrod a compusului  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$  în soluție de KOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Tabelul 4.16. Parametrii cinetici ai reacției de oxidare a  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ .

Reacție anodică	b [mV/dec]	$\alpha$	$i_0$ [A/m <sup>2</sup> ]
$Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7 \rightarrow Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_{7+\delta}$	420	0,14	7,91

**d) Studii de cronoamperometrie și cronopotențiometrie în mediu alcalin**

Studiile cronoamperometrice și cronopotențiometrice au avut ca bază de pornire voltamogramele ciclice trasate la cea mai mică viteză de polarizare ( $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ ) pentru acest compus. Din analiza unei astfel de curbe prezentată în figura 4.50a s-au ales patru valori ale potențialului la care să se efectueze studiile cronoamperometrice; dintre acestea, trei valori corespund segmentului de polarizare anodică a compusului: 1 -  $E = 0,25 \text{ V/Ag/AgCl}$  pe palierul de oxidare a compusului  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$ , 2 -  $E = 0,65 \text{ V/Ag/AgCl}$  pe palierul corespunzător curentului limită și 3 -  $E = 1,00 \text{ V/Ag/AgCl}$  corespunzător procesului de degajare a oxigenului pe suprafața electrodului de  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$ .

Studiile cronoamperometrice corespunzătoare procesului de reducere a compusului  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  au fost efectuate la o valoare a potențialului de  $E = -0,50 \text{ V/Ag/AgCl}$  (4), situată în intervalul de potențial la care are loc doar reducerea compusului fără a începe și procesul concurrent de degajare a hidrogenului pe electrod.

Oxidarea compusului  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  prin cronoamperometrie a fost urmată de studii de cronopotențiometrie la curent zero.

Studiile cronoamperometrice s-au efectuat la intervale de timp de 15, 30, 60 și 120 de minute pentru etapa de oxidare și de 15 minute pentru etapa de reducere. Intervalele de timp pentru studiile de cronopotențiometrie la curent zero au fost alese ca dublul timpului în care electrodul a fost supus oxidării, respectiv de patru ori timpul în care electrodul a fost supus reducerii, pentru a se observa cu ce viteză valoarea potențialului revine cât mai aproape de valoarea inițială de echilibru ( $E_{ech} = 0,020 \text{ V/Ag/AgCl}$ ). Au fost efectuate seturi de câte 4 determinări, corespunzătoare intervalelor de timp alese, o determinare constând în cronoamperometrie la o valoare a potențialului de oxidare/cronopotențiometrie la curent zero urmat de cronoamperometrie la valoarea potențialului de reducere/cronopotențiometrie la curent zero, iar în final electrodul a fost stabilizat la OCP timp de minim 6 ore.

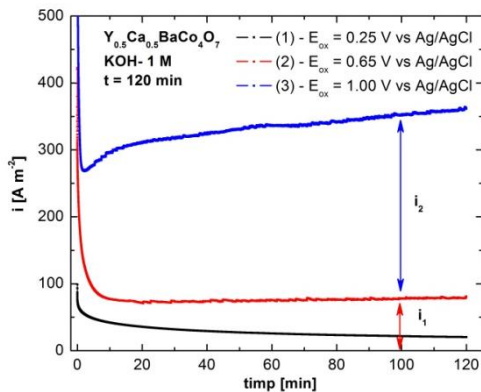


Fig. 4.53a. Cronoamperometrie pe electrod de  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$ .

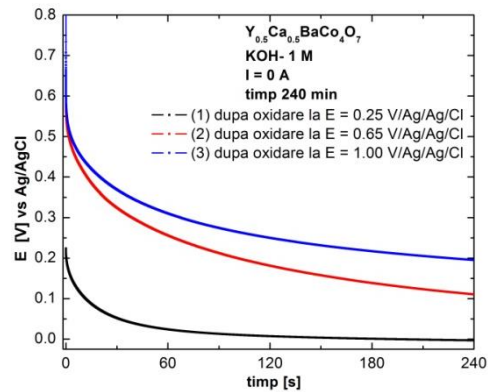


Fig. 4.53.b. Cronopotențiometrie la  $I = 0 \text{ A}$  după cronoamperometrie pe electrod de  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$ .

Rezultatele obținute în măsurătorile cronoamperometrice și cronopotențiometrice sunt prezentate sub formă grafică în figurile 4.53a și b, determinările cronoamperometrice timp de 2 ore urmate de determinările cronopotențiometrice timp de 4 ore, la cele 3 valori ale potențialelor la care s-a

lucrat. De asemenea, sunt prezentate, în tabelul 4.17, valorile obținute pentru un set de determinări la cele 4 valori ale timpilor de lucru.

Tabelul 4.17. Date de cronoamperometrie și cronopotentiometrie pe electrod de  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  în soluție de KOH 1 mol L<sup>-1</sup>.

$E$ [V] / Ag/AgCl	Cronoamperometrie				Cronopotentiometrie			
	$i_{final}$ [A m <sup>-2</sup> ]				$E_{final}$ [V]/Ag/AgCl			
	$t = 15$ min	$t = 30$ min	$t = 60$ min	$t = 120$ min	$t = 30$ min	$t = 60$ min	$t = 120$ min	$t = 240$ min
0,25	45,87	36,92	28,36	20,34	-0,036	-0,026	-0,015	-0,003
0,65	82,80	75,86	74,28	80,73	0,064	0,059	0,059	0,110
1,00	357,87	371,36	361,51	361,36	0,157	0,154	0,174	0,195
-0,50	-71,25					-0,037		

Din analiza datelor prezentate mai sus putem concluda următoarele: la valori ale potențialelor de +0,25, respectiv +0,65 V/Ag/AgCl are loc doar oxidarea perovskitului, procesul fiind mai eficient la valoarea potențialului corespunzătoare intervalului de curent limită determinat din voltamograma ciclică 4.50a. Dacă măsurătorile cronoamperometrice sunt efectuate la +1,00 V/Ag/AgCl, valoare corespunzătoare degajării oxigenului pe suprafața electrodului perovskitic, forma curbei 3 din figura 4.53a arată că degajarea gazului are loc concomitent cu oxidarea compusului, consecință fiind creșterea densității de curent cu aproximativ 100 A m<sup>-2</sup>, creștere aproximativ egală cu valoarea densității de curent caracteristică curbei cronoamperometrice trasată la  $E = 0,65$  V/Ag/AgCl. Acest fenomen este confirmat și de datele de cronopotentiometrie, observându-se că după etapa de oxidare la  $E = 1$  V electrodul de perovskit are o valoare a potențialului mai pozitivă comparativ cu valoarea acestuia după oxidarea la  $E = 0,65$  V, ceea ce indică un grad de oxidare mai ridicat și implicit o cantitate mai mare de oxigen adsorbită în compus [267].

Concomitent cu datele de cronoamperometrie au fost înregistrate și date de cronocoulometrie pentru sistemul  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7 / KOH$  1 mol L<sup>-1</sup>, măsurând cu exactitate cantitatea de electricitate consumată în procesul de oxidare a electrodului perovskitic, la valorile potențialelor de 0,25 V și 0,65 V/Ag/Ag/Cl, atunci când în sistem singurul proces care are loc este oxidarea ionilor de Co(II); cu ajutorul legilor electrolizei, se poate calcula variația excesului de oxigen ( $\delta$ ) introdus în structura cristalină în funcție de timp, în procesul de oxidare electrochimică a compusului. Aceste valori sunt prezentate sub formă grafică în figura 4.54a; iar în figura 4.54b este prezentată variația  $\delta$  în funcție de timp în procesul de reducere la potențialul de -0,50 V/Ag/Ag/Cl.

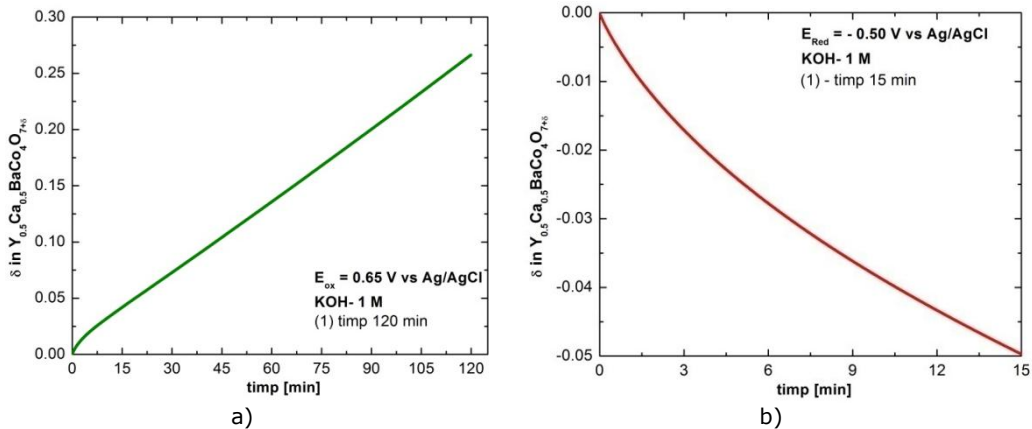
Tabelul 4.18. Variația  $\delta$  în  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_{7+\delta}$  la oxidarea/reducerea compusului.

$E$ [V/Ag/Ag/Cl]	$\delta$			
	$t$ [min]			
	15	30	60	120
0,25	0,022	0,039	0,063	0,097
0,65	0,047	0,080	0,136	0,266
-0,50	-0,050			

Se observă că în cazul oxidării compusului la  $E_{Ox} = 0,25$  V/Ag/AgCl creșterea  $\delta$  după un timp de 120 de minute este de 0,1 atomi oxigen/celulă elementară iar la  $E_{Ox} = 0,65$  V/Ag/Ag/Cl această valoare ajunge la 0,27 ioni de oxigen/celulă elementară. Dacă comparăm valorile  $\delta$  după 15 minute pentru oxidarea

#### 4.2. Studii efectuate pe compusul $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$ 153

electrochimică a compusului la  $E_{Ox} = 0,65 \text{ V/Ag/AgCl}$   $\delta_{0,65V} = 0,05$ , respectiv pentru reducerea electrochimică a compusului la  $E_{Red} = -0,50 \text{ V/Ag/AgCl}$   $\delta_{-0,50V} = -0,05$  atomi oxigen/celulă elementară observăm că procesul de acceptare și eliberare a excesului de oxigen în și din structura cristalină a compusului  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  în mediu alcalin decurge aproximativ cu aceeași viteză.



a) b)  
Fig. 4.54. Variația conținutului de oxigen  $\delta$  în timpul: oxidării (a), reducerii (b) compusului  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$ .

Din datele obținute în studiile cronoamperometrice și cronocoulometrice și din calculele excesului de oxigen introdus în perovskit prin oxidare electrochimică se poate calcula utilizând programul Origin, prin fitare polinomială sau prin extrapolare, timpul necesar oxidării complete a perovskitului prin metode electrochimice, știind că valoarea maximă a cantității de oxigen introdusă în perovskit poate fi  $\delta = 1,25$  ioni oxigen/celulă elementară a structurii cristaline. Similar se poate calcula și timpul necesar eliberării excesului maxim de oxigen ( $\delta = 1,25$ ) cu revenire la stoechiometria inițială. Valorile duratelor de timp necesare pentru oxidarea compusului  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_{7+\delta}$  la diferite valori ale lui  $\delta$  până la  $\delta_{max}$  în mediu alcalin sunt prezentate în tabelul 4.19.

Tabelul 4.19. Duratele de timp necesare oxidării compusului  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_{7+\delta}$  prin metode electrochimice la diferite valori ale excesului de oxigen  $\delta$ .

Oxidare electrochimică	$t$ [ore] $\delta = 0,25$	$t$ [ore] $\delta = 0,50$	$t$ [ore] $\delta = 0,75$	$t$ [ore] $\delta = 1,0$	$t$ [ore] $\delta_{max} = 1,25$
$E_{Ox} = 0,25 \text{ V}$	6,5	13,8	21	28,5	35,5
$E_{Ox} = 0,65 \text{ V}$	1,9	3,7	5,5	7,2	8,8
Numărul de oxidare mediu al ionilor de cobalt	2,5	2,625	2,75	2,875	3
Reducere electrochimică					
$E_{Red} = -0,50 \text{ V}$	1,9	4,1	6,2	8,2	10,4
Numărul de oxidare mediu al ionilor de cobalt	3	2,875	2,75	2,625	2,5

#### e) Studii de spectroscopie de impedanță electrochimică pe compusul $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$ în mediu alcalin

Spectrele de impedanță electrochimică înregistrate pentru electrodul  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  în timpul oxidării la diferite valori ale potențialului corespunzătoare

palierului (1) de oxidare a Co(II) la Co(III) -  $E = 0,25$  V (din voltamograma 4.50a), respectiv la valori ale potențialului corespunzătoare palierului curentului limită (2)  $E = 0,50$  V și  $E = 0,75$  V sunt prezentate în figura 4.55. Spectrele au fost înregistrate la frecvențe cuprinse între 100 kHz și 0,01 Hz și descriu comportarea perovskitului  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  la oxidare în mediu alcalin.

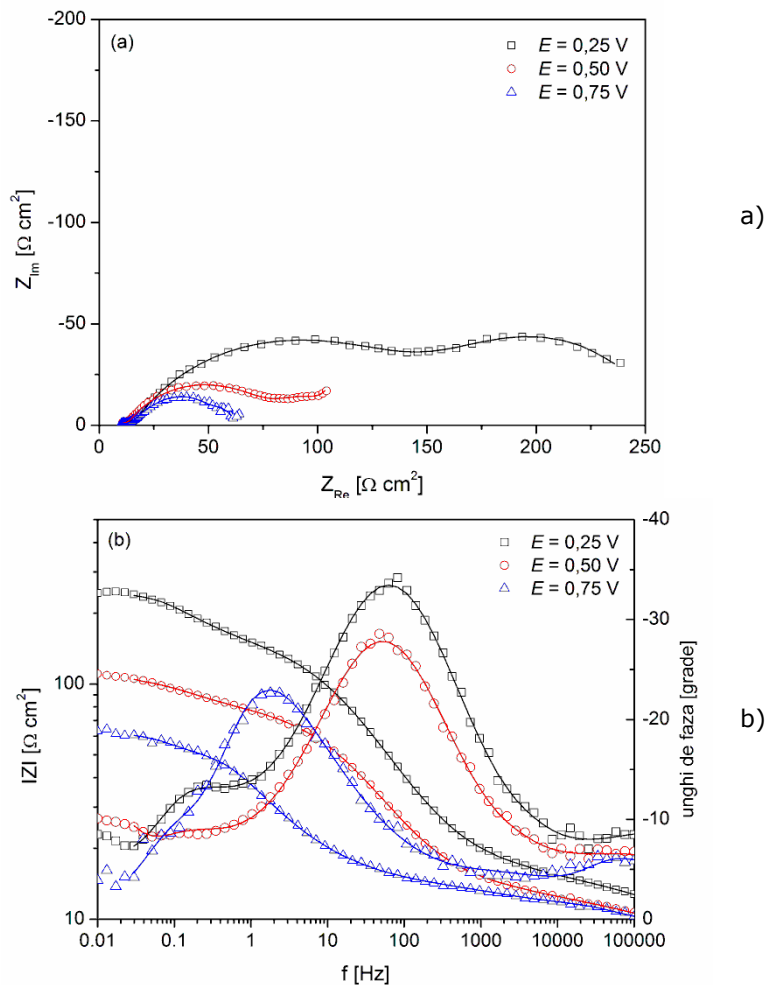


Fig. 4.55. Diagramele Nyquist (a) și Bode (b) înregistrate pentru oxidarea  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  în KOH 1 mol L<sup>-1</sup> pentru diferite valori ale potențialului de electrod. Datele experimentale sunt reprezentate prin simboluri deschise iar rezultatele fitării printr-o linie continuă.

Pentru modelarea spectrelor de impedanță s-a utilizat circuitul electric echivalent propus pentru compusul  $YBaCo_4O_7$  prezentat în figura 4.19. Acest model conține în principal elemente ce definesc cele trei etape ale mecanismului reacției de electrod: transferul de sarcină reprezentat prin conexiunea în paralel între capacitatea dublului strat și rezistența la transfer de sarcină, etapa de difuziune reprezentată prin elementul de difuziune Warburg și reacția chimică definită printr-



un element Gerischer. Rezultatele modelării datelor experimentale cu ajutorul acestui circuit echivalent sunt redade în tabelul 4.20.

Tabelul 4.20. Parametri determinați pentru circuitul echivalent în procesul de oxidare a  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  în KOH 1 mol L<sup>-1</sup>.

Parametrul	$E = 0,25 V$	$E = 0,5 V$	$E = 0,75 V$
$R_{Ohm} [\Omega cm^2]$	7,8 (4,3%)	8,1 (2,3%)	8,0 (2,1%)
$T [F cm^{-2} s^{n-1}]$	$4,44 \times 10^{-4}$ (1,5%)	$8,05 \times 10^{-4}$ (2,1%)	$8,69 \times 10^{-4}$ (16,1%)
$n$	0,67 (0,4%)	0,67 (0,6%)	0,67 (0,5%)
$R_{ct} [\Omega cm^2]$	123,1 (0,7%)	63,8 (1,0%)	2,0 (4,9%)
$Z_0 [\Omega cm^2 s^{-1/2}]$	0,0140(1,6%)	0,0512 (3,8%)	0,0150 (0,6%)
$k [s^{-1}]$	0,48 (3,5%)	0,57 (8,1%)	3,30 (2,9 %)
$R_w [\Omega cm^2]$	135,2 (18,9%)	68,2 (18,5 %)	14,9 (3,3%)
$\tau [s]$	$2,71 \times 10^{-4}$ (28,8%)	$3,63 \times 10^{-4}$ (31,7%)	$2,01 \times 10^{-5}$ (9,2%)
$\phi$	0,5 (fixat)	0,5 (fixat)	0,5 (fixat)
$R [\Omega cm^2]$	7,8 (3,9%)	5,0 (3,2%)	4,2 (3,7%)
$C [F cm^{-2}]$	0,468 (13,9%)	0,366 (8,5%)	0,106 (9,5%)
$\chi^2$	$1,2 \times 10^{-4}$	$2,1 \times 10^{-4}$	$6,6 \times 10^{-4}$

Se observă că există o bună corelare între datele experimentale și modelul propus, având în vedere că erorile relative sunt mici, în general sub 10%, iar abaterea pătratică medie a datelor experimentale față de spectrul calculat, exprimată prin parametrul  $\chi^2$ , are de asemenea valori scăzute.

Analiza diagramelor Nyquist înregistrate și a parametrilor obținuți în urma modelării relevă faptul că forma diagramelor este dependentă de potențial. Astfel, la valori mici ale potențialului se observă apariția a două semicercuri, dintre care cel de la frecvențe înalte poate fi atribuit reacției de transfer de sarcină. Odată cu deplasarea potențialului spre valori mai pozitive, primul semicerc tinde să dispară, fapt confirmat prin scăderea valorilor rezistenței la transfer de sarcină  $R_{ct}$  de la 123 la 2  $\Omega$ . Rezistența la difuziune  $R_w$  tinde de asemenea să scadă de la 135 la 15  $\Omega$ , odată cu creșterea potențialului de electrod de la 0,25 la 0,75 V. Constanta de timp a difuziunii are valori scăzute, arătând că în cazul oxidării compusului  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  transportul de masă este un proces ce decurge rapid. Elementul Gerischer este de obicei utilizat pentru a modela sisteme electrochimice în care reacția electrochimică este urmată sau precedată de o reacție chimică și apare în diagramele Nyquist obținute sub forma unui semicerc la frecvențe joase, care ajunge să predomine în diagramele din planul complex înregistrate la potențiale mai pozitive. Impedanța elementului Gerischer  $Z_0$  are valori aproximativ independente de potențial, iar constanta de viteză a reacției chimice  $k$  crește moderat cu creșterea potențialului. Constanta de timp a reacției chimice are valorile cele mai scăzute, comparativ cu constantele de timp ale difuziunii și transferului de sarcină, ca urmare se poate afirma că procesul global este controlat de viteza reacției chimice.

În concluzie, la valori scăzute ale potențialului, corespunzătoare unor densități de curent reduse, se observă un proces mixt, controlat de etapa de transfer de sarcină și de reacția chimică. Pe măsura deplasării potențialului spre valori mai pozitive transferul de sarcină devine rapid, iar etapa lentă determinantă de viteză este reacția chimică.

Similar au fost înregistrate spectrele de impedanță electrochimică pentru electrodul  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  în timpul reducerii la diferite valori ale potențialului, fiind prezentate în figura 4.56.

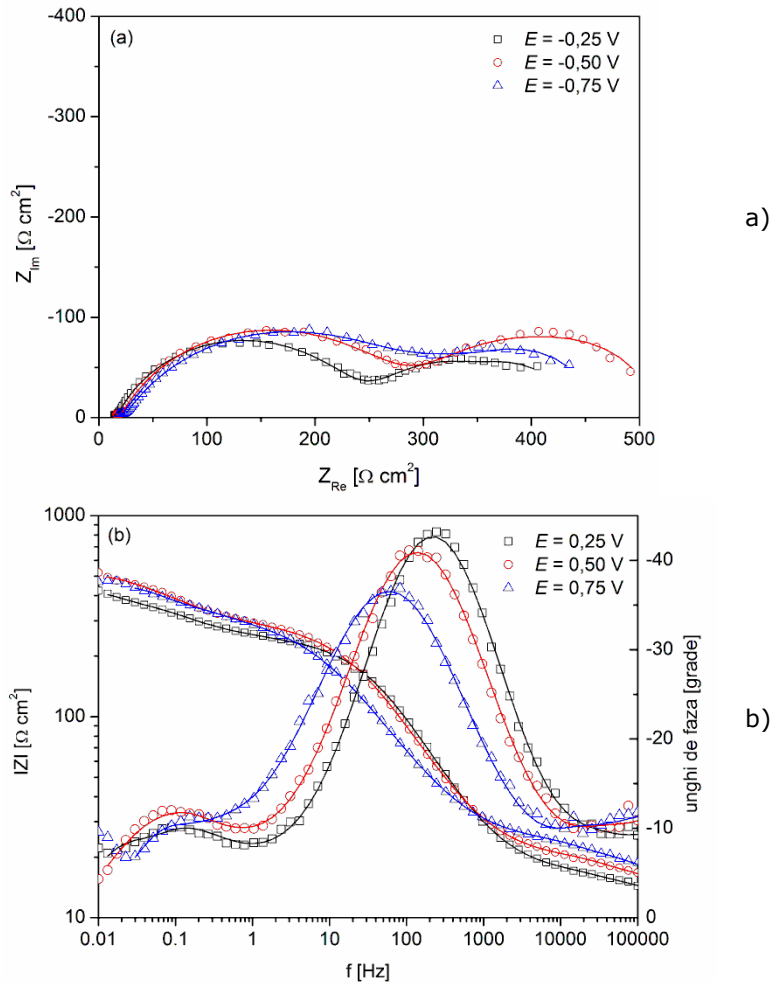


Fig. 4.56. Diagramele Nyquist (a) și Bode (b) înregistrate pentru reducerea  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$  în KOH 1 mol L<sup>-1</sup> pentru diferite valori ale potențialului de electrod. Datele experimentale sunt reprezentate prin simboluri deschise iar rezultatele fitării printr-o linie continuă.

Spectrele de impedanță obținute relevă prezența a două semicercuri în planul complex, la toate cele trei valori ale potențialului de electrod, dintre care cel de la frecvențe înalte este atribuit transferului de sarcină, iar cel de la frecvențe joase reacției chimice. Pentru modelarea datelor experimentale s-a utilizat același circuit electric echivalent, iar valorile parametrilor circuitului împreună cu erorile lor relative sunt prezentate în tabelul 4.21.

Se constată o bună concordanță între valorile experimentale și modelul propus, indicată de valorile scăzute ale erorilor relative asociate fiecărui parametru, precum și de valoarea scăzută a abaterii pătratică medii.

La fel ca și în cazul procesului de oxidare, procesul de reducere este controlat atât de etapa de transfer de sarcină, cât și de reacția chimică. Valorile rezistenței la transfer de sarcină determinate pentru reacția de reducere sunt sensibil mai mari decât cele obținute în timpul oxidării, ceea ce arată că în electrolit

#### 4.2. Studii efectuate pe compusul $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$ 157

alcalin afinitatea pentru oxidare a compusului  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  este mai pronunțată decât cea pentru reducere, fapt observat și prin voltametrie ciclică.

Tabelul 4.21. Parametri determinați pentru circuitul echivalent în procesul de reducere a  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  în KOH 1 mol L<sup>-1</sup>.

Parametrul	$E = -0,25 V$	$E = -0,5 V$	$E = -0,75 V$
$R_{Ohm} [\Omega cm^2]$	7,7 (4,7%)	7,7 (8,8%)	9,7 (3,1%)
$T [F cm^{-2} s^{-1}]$	$7,82 \times 10^{-5}$ (1,6%)	$1,12 \times 10^{-4}$ (1,5%)	$2,51 \times 10^{-4}$ (1,6%)
$n$	0,75 (0,3%)	0,72 (0,3%)	0,67 (0,5%)
$R_{ct} [\Omega cm^2]$	219,0 (0,5%)	253,8 (0,6%)	264,6 (1,6%)
$Z_0 [\Omega cm^2 s^{-1/2}]$	0,0119 (2,2%)	0,0099 (3,2%)	0,0121 (8,9%)
$k [s^{-1}]$	0,51 (10,6%)	0,47 (21,2%)	1,42 (21,7 %)
$R_W [\Omega cm^2]$	89,1 (5,5%)	103,7 (16,2 %)	114,7 (5,0%)
$\tau_D [s]$	$4,27 \times 10^{-5}$ (15,0%)	$3,92 \times 10^{-5}$ (12,6%)	$7,19 \times 10^{-5}$ (8,8%)
$\phi$	0,5 (fixat)	0,5 (fixat)	0,5 (fixat)
$R [\Omega cm^2]$	9,3 (4,0%)	12,9 (4,8%)	15,0 (2,0%)
$C [F cm^{-2}]$	0,093 (15,6%)	0,051 (30,9%)	0,022 (12,0%)
$\chi^2$	$2,9 \times 10^{-4}$	$2,6 \times 10^{-4}$	$1,9 \times 10^{-4}$

#### 4.2.7.2. Studii electrochimice în mediu neutru

##### a) Determinarea potențialului de echilibru

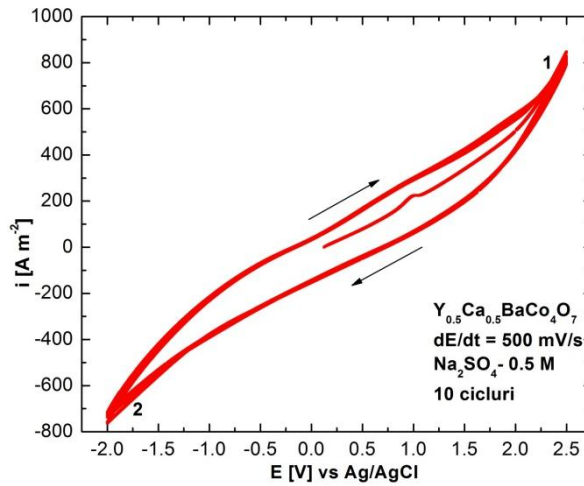
Determinarea potențialului de echilibru al electrodului de  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  în soluție de  $Na_2SO_4$  0,5 mol L<sup>-1</sup> s-a efectuat prin cronopotențiometrie la  $I = 0$  A timp de 12 ore. Similar cu determinarea potențialului de echilibru în mediu alcalin timpul necesar stabilirii echilibrului a fost atât de lung datorită morfologiei electrodului de  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$ .

Potențialul de echilibru al electrodului, după trecerea celor 12 ore la  $I = 0$  A a fost  $E_{ech} = 0,122$  V/Ag/AgCl, iar diferența de potențial între momentul inițial al introducerii electrodului în soluție și cel final a fost de 19 mV. Putem considera că la OCP potențialul electrodului este stabil și că această valoare a potențialului de electrod ionii de cobalt se găsesc în stările de oxidare detaliate la subpunctele anterioare și  $\delta = 0$  în  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_{7+\delta}$ .

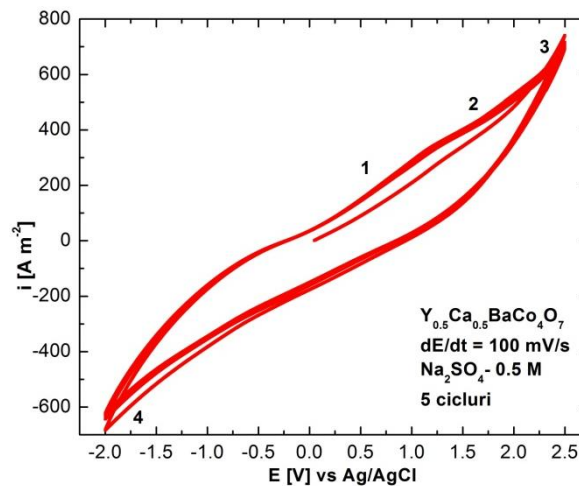
##### b) Voltametrie ciclică

Similar cu determinările efectuate în mediu alcalin pentru studiul comportării electrochimice în mediu neutru s-au trasat voltamograme ciclice la diferite viteze de polarizare cuprinse între 500 și 0,5 mV s<sup>-1</sup> în soluție de  $Na_2SO_4$  0,5 mol L<sup>-1</sup>.

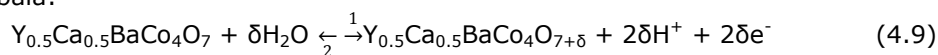
În figura 4.57 sunt prezentate voltamogramele ciclice (10 cicluri) trasate la viteza de polarizare de 500 mV s<sup>-1</sup> pe electrod de  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_{7+\delta}$ , în soluție de  $Na_2SO_4$  0,5 mol L<sup>-1</sup>, după stabilizare timp de 12 ore la OCP în electrolit, pornind de la potențialul de echilibru în sens anodic, iar din analiza acestora se observă că, la această viteză de polarizare, nu sunt evidențiate procesele care au loc la interfața electrod/electrolit, putând fi distinse doar procesele de degajare anodică a oxigenului (1), respectiv de degajare catodică a hidrogenului (2) pe suprafața electrodului.

Fig. 4.57. Voltamograme ciclice pe electrod de  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$  -  $500 \text{ mV s}^{-1}$ .

Separarea palierului corespunzător oxidării electrochimice a ionilor de Co(II) la Co(III) (1), respectiv a palierului de curent limită pentru acest proces (2) se distinge pe voltamogramele ciclice trasate cu viteza de polarizare de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , așa cum se poate observa în figura 4.58. Pe ramura catodică a voltamogramelor nu se distinge clar palierul în care are loc reducerea ionilor Co(III), respectiv valoarea potențialului de la care are loc degajarea hidrogenului.

Fig. 4.58. Voltamograme ciclice pe electrod de  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$  -  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Scăderea vitezei de scanare până la valoarea de  $10 \text{ mV s}^{-1}$  are ca efect evidențierea tuturor proceselor care au loc la interfața  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7 / Na_2SO_4$ . Comportarea electrochimică a compusului în mediu neutru este descrisă de reacția globală:



#### 4.2. Studii efectuate pe compusul $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$ 159

care descrie procesul anodic de oxidare în sensul 1 al reacției, respectiv procesul catodic de reducere a acestuia în sens invers 2. Reacției globale îi sunt asociate cele două reacții de degajare anodică a oxigenului (4.10) și degajare catodică a hidrogenului (4.11) în electrolit neutru:

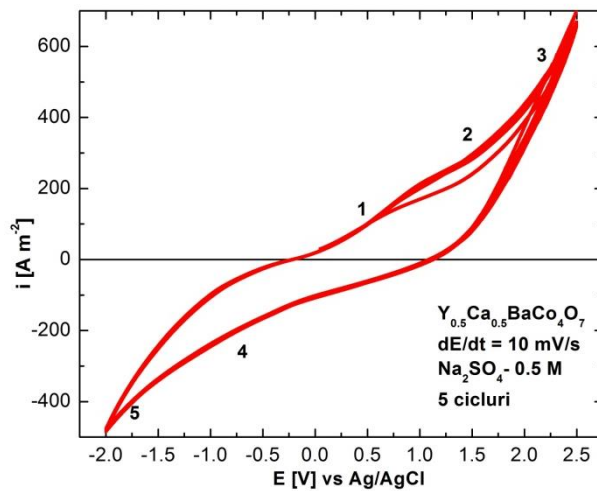


Fig.4.59. Voltamograme ciclice pe electrod de  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  -  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

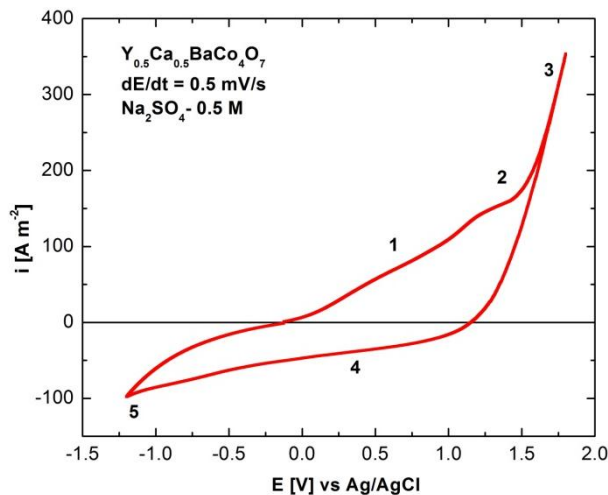


Fig. 4.60. Voltamograma ciclică pe electrod de  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  -  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ .

În figura 4.60 este prezentată o voltamogramă ciclică trasată la viteza de scanare de  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ , cea mai mică utilizată în studiile voltametrice ale proceselor

care au loc la interfața electrod de  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  / soluție de  $Na_2SO_4$  0,5 mol  $L^{-1}$  la polarizare anodică și catodică. Domeniul de potențial catodic a fost limitat la valoarea de -1,25V/Ag/AgCl pentru a împiedica degajarea abundentă a hidrogenului pe suprafața perovskitului, descris de reacția (4.11), care ar putea cauza distrugerea electrodului de lucru în acest mediu de reacție. Pe reprezentarea grafică a voltamogramei sunt marcate procesele care descriu comportamentul acestui perovskit în mediu neutru.

#### e) Studii de cronoamperometrie și cronopotențiometrie în mediu neutru

Studiile cronoamperometrice pe acest compus s-au efectuat la valori ale potențialului electrodului determinate din voltamograma din figura 4.60, alegându-se pentru procesul de oxidare al perovskitului (1) valorile de 0,25; 0,50; 0,75; 1,00 V/Ag/AgCl, pentru palierul de curent limită (2) valoarea de 1,25 V/Ag/AgCl și pentru degajarea oxigenului pe suprafața electrodului valoarea de 1,75 V/Ag/AgCl. Studiile cronoamperometrice au fost urmate de studii cronopotențiometrice la curent zero, fiind efectuate seturi de câte 4 determinări la aceeași valoare a potențialului și durate ale timpului de oxidare electrochimică diferite, cuprinse între 15 și 120 min. Similar cu determinările efectuate în mediu alcalin, durata studiilor cronopotențiometrice a fost aleasă ca dublul celei din studiile cronoamperometrice, pentru fiecare determinare.

Rezultatele obținute în studiul capacității de oxidare și stocare a oxigenului de perovskitul  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  în  $Na_2SO_4$  0,5 mol  $L^{-1}$  sunt prezentate sub formă grafică în figura 4.61 pentru oxidarea electrochimică a compusului timp de 120 minute la cele 5 valori ale potențialelor de lucru. De asemenea, în tabelul 4.22 sunt prezentate rezultatele obținute pentru un set complet de determinări.

Tabelul 4.22. Date de cronoamperometrie și cronopotențiometrie pe electrod de  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  în soluție de  $Na_2SO_4$  0,5 mol  $L^{-1}$ .

$E$ [V] / Ag/AgCl	Cronoamperometrie				Cronopotențiometrie			
	$i_{final}$ [ $A\ m^{-2}$ ]				$E_{final}$ [V]/Ag/AgCl			
	t = 15 min	t = 30 min	t = 60 min	t = 120 min	t = 30 min	t = 60 min	t = 120 min	t = 240 min
0,25	2,36	2,23	2,12	1,53	0,114	0,132	0,165	0,176
0,50	13,05	10,96	7,44	3,96	0,135	0,173	0,208	0,278
0,75	22,84	18,53	10,13	5,33	0,200	0,288	0,381	0,451
1,00	40,48	27,89	15,56	8,81	0,345	0,500	0,588	0,635
1,25	50,64	35,64	23,31	13,91	0,502	0,678	0,792	0,880
1,75	113,42	179,23	174,14	108,35	0,857	0,981	1,005	0,990

Din analiza rezultatelor se observă că oxidarea compusului și implicit cantitatea de oxigen ( $\delta$ ) acceptată în structura cristalină a electrodului perovskitic depinde de valoarea potențialului electrodului de lucru. Deși în determinările cronoamperometrice se observă că dacă oxidarea este condusă la valoarea potențialului la care aer loc degajarea oxigenului valoarea densității de curent este mult mai mare comparativ cu valorile densităților de curent obținute în cazul oxidării la valori ale potențialului caracteristice palierului (1) din curba 4.60, datele de cronopotențiometrie la curent zero, înregistrate la finalul procesului de oxidare arată că electrodul confecționat din perovskitul studiat se găsește la valoare a potențialului deplasată spre valori pozitive ceea ce indică oxidarea avansată a acestuia și implicit o valoare  $\delta$  mai mare. Deși în acest caz am obține cea mai mare

#### 4.2. Studii efectuate pe compusul $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ 161

cantitate de oxigen acceptată de perovskit, considerentele energetice recomandă conducerea procesului de oxidare la o valoare mai mică a potențialului electrodului.

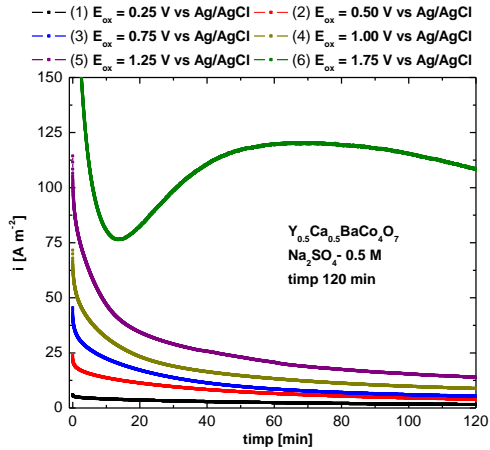


Fig. 4.61a - Cronoamperometrie pe electrod de  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ .

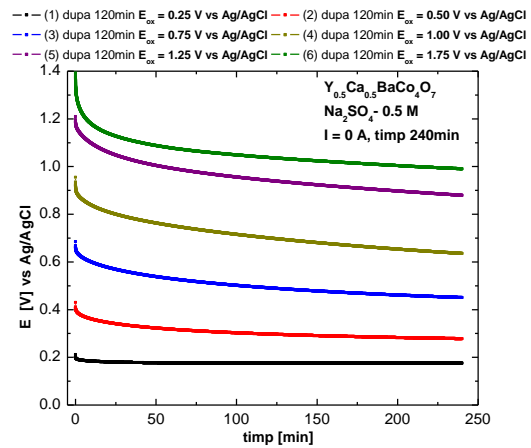


Fig. 4.61b - Cronopotențiometrie la  $I = 0$  A după cronoamperometrie pe electrod de  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ .

Concomitent au fost înregistrate și date de cronocoulometrie pentru sistemul  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7 / Na_2SO_4$  0,5 mol  $L^{-1}$ , măsurând cu exactitate cantitatea de electricitate consumată în procesul de oxidare a electrodului perovskitic, la valori ale potențialelor la care în sistem singurul proces care are loc este oxidarea ionilor de Co(II); cu ajutorul legilor electrolizei, s-a calculat variația excesului de oxigen ( $\delta$ ) introdus în structura cristalină în funcție de timp, în procesul de oxidare electrochimică a compusului. Aceste valori sunt prezentate sub formă grafică în figura 4.62 și sub forma tabelară în tabelul 4.23.

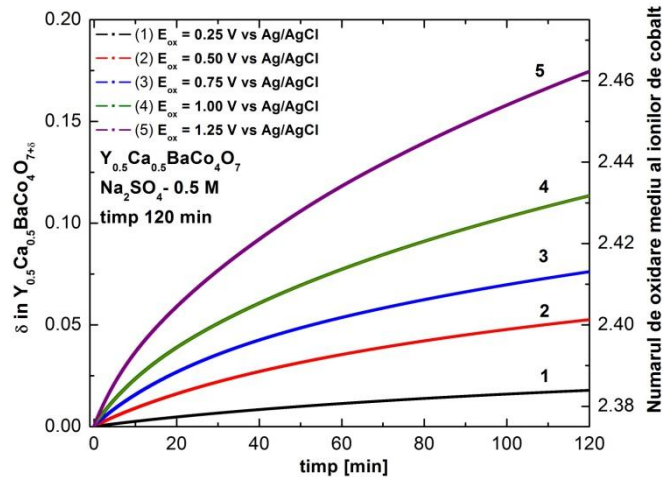


Fig. 4.62. Variația conținutului de oxigen  $\delta$  și a numărului de oxidare mediu a ionilor de cobalt în timpul oxidării  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$ .

Tabelul 4.23. Variația  $\delta$  în  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_{7+\delta}$  la oxidarea compusului.

$E$ [V/Ag/Ag/Cl]	$\Delta$			
	$t$ [min]			
	15	30	60	120
0,25	0,002	0,006	0,011	0,018
0,50	0,014	0,024	0,038	0,052
0,75	0,028	0,048	0,064	0,076
1,00	0,021	0,070	0,090	0,114
1,25	0,028	0,090	0,127	0,175

Deși valorile  $\delta$  sunt mai mici în cazul oxidării compusului  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_{7+\delta}$  în mediu neutru, comparativ cu cele obținute în mediu alcalin, de exemplu, pentru oxidarea electrochimică timp de 120 min la valoarea potențialului corespunzătoare palierului de curent limită se obține  $\delta_{ox} = 0,266$  în KOH 1 mol L<sup>-1</sup> și  $\delta_{ox} = 0,175$  în Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>, putem considera electrolitul neutru ca o alternativă a celui alcalin pentru oxidarea acestui compus.

Din datele obținute în studiile cronoamperometrice și din calculele excesului de oxigen introdus în perovskit prin oxidare electrochimică s-a calculat, timpul necesar oxidării complete a perovskitului utilizând metodele electrochimice, știind că valoare maximă a excesului de oxigen introdus în perovskit de  $\delta = 1,25$  ioni oxigen/celulă elementară a structurii cristaline. Valorile duratelor de timp necesare pentru oxidarea compusului  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_{7+\delta}$  la diferite valori ale lui  $\delta$  până la  $\delta_{max}$  în mediu neutru sunt prezentate în tabelul 4.24.

Tabelul 4.24 Duratele de timp necesare oxidării compusului  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_{7+\delta}$  prin metode electrochimice la diferite valori ale excesului de oxigen  $\delta$ .

Oxidare electrochimică	$t$ [ore] $\delta = 0,25$	$t$ [ore] $\delta = 0,50$	$t$ [ore] $\delta = 0,75$	$t$ [ore] $\delta = 1,0$	$t$ [ore] $\delta_{max} = 1,25$
$E_{ox} = 0,25$ V	46	94,5	142	190	237
$E_{ox} = 0,50$ V	16,5	35	53	71	90
$E_{ox} = 0,75$ V	11,5	25,5	39	53	62
$E_{ox} = 1,00$ V	6,5	15	23,5	32	40
$E_{ox} = 1,25$ V	3,6	8,5	14	19	25
Numărul de oxidare mediu al ionilor de cobalt	2,5	2,625	2,75	2,875	3

#### d) Studii de spectroscopie de impedanță electrochimică pe compusul $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$ în mediu neutru

Spectrele de impedanță electrochimică înregistrate pentru electrodul  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  în timpul oxidării la diferite valori ale potențialului corespunzătoare palierului de oxidare a Co(II) la Co(III) (din voltamograma 4.60)  $E = 0,25; 0,50; 0,75$  și  $1,00$  V/Ag/AgCl sunt prezentate în figura 4.63. Spectrele au fost înregistrate la frecvențe cuprinse între 100 kHz și 0,01 Hz și descriu comportarea perovskitului  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  la oxidare în soluție de Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>.



4.2. Studii efectuate pe compusul  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  163

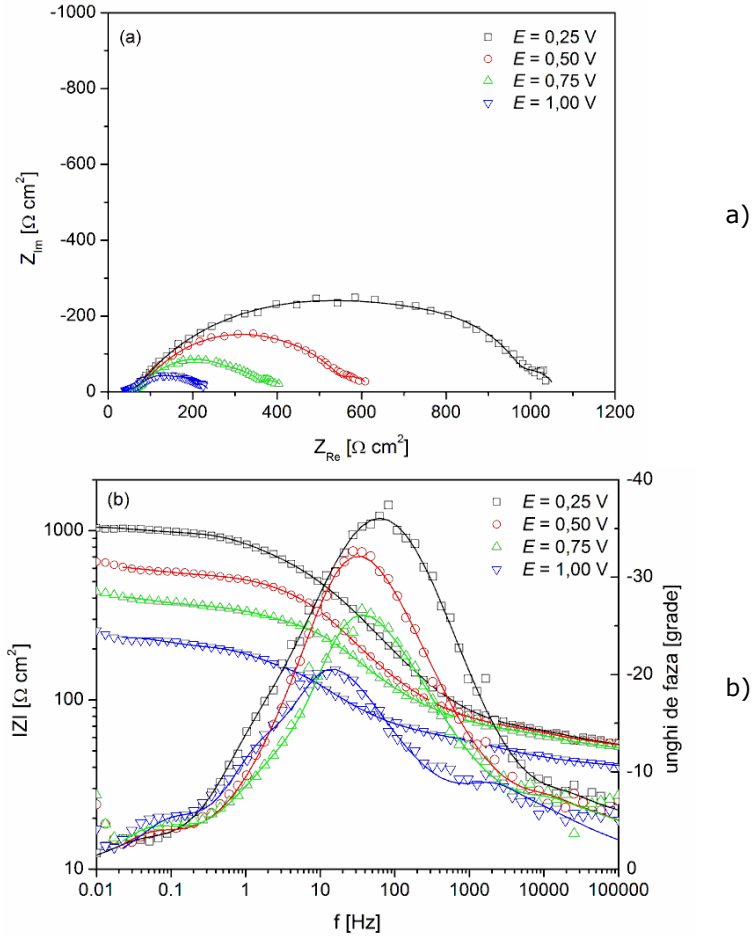


Fig. 4.63. Diagramele Nyquist (a) și Bode (b) înregistrate pentru oxidarea  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  în  $Na_2SO_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  pentru diferite valori ale potențialului de electrod. Datele experimentale sunt reprezentate prin simboluri deschise iar rezultatele fitării printr-o linie continuă.

Tabelul 4.25. Parametri determinați pentru circuitul echivalent în procesul de oxidare a  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$  în mediu neutru.

Parametrul	$E = 0,25 \text{ V}$	$E = 0,5 \text{ V}$	$E = 0,75 \text{ V}$	$E = 1,00 \text{ V}$
$R_{Ohm} [\Omega \text{ cm}^2]$	44,9 (2,1%)	47,0 (1,5%)	45,3 (1,5%)	38,5 (0,9%)
$T [F \text{ cm}^{-2} \text{ s}^{-1}]$	$9,87 \times 10^{-5}$ (3,7%)	$3,22 \times 10^{-4}$ (11,4%)	$1,33 \times 10^{-3}$ (18,4%)	$2,56 \times 10^{-3}$ (20,1%)
$n$	0,67 (1,4%)	0,74 (5,6%)	0,81 (10,0%)	1,00 (10,1%)
$R_{ct} [\Omega \text{ cm}^2]$	625,8 (6,9%)	295,0 (8,1%)	110,1 (18,8%)	51,1 (26,3%)
$Z_0 [\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}]$	$1,61 \times 10^{-3}$ (16,5%)	$6,39 \times 10^{-4}$ (11,2%)	$6,15 \times 10^{-4}$ (4,4%)	$1,65 \times 10^{-3}$ (3,0%)
$k [s^{-1}]$	4,21 (10,5%)	56,46 (11,9%)	66,30 (8,6%)	35,55 (15,3%)
$R_W [\Omega \text{ cm}^2]$	83,9 (11,3%)	69,2 (8,6%)	59,0 (8,9%)	45,4 (8,5%)
$\tau_D [s]$	$5,14 \times 10^{-5}$ (22,0%)	$9,17 \times 10^{-5}$ (18,6%)	$8,17 \times 10^{-5}$ (17,2%)	$4,32 \times 10^{-4}$ (13,4%)
$\phi$	0,5 (fixat)	0,5 (fixat)	0,5 (fixat)	0,5 (fixat)
$R [\Omega \text{ cm}^2]$	20,1 (5,8%)	17,8 (5,7%)	17,3 (5,6%)	21,0 (5,7%)
$C [F \text{ cm}^{-2}]$	0,046 (26,2%)	0,037 (19,4%)	0,043 (20,2%)	0,028 (20,9%)
$\chi^2$	$9,0 \times 10^{-4}$	$6,7 \times 10^{-4}$	$9,5 \times 10^{-4}$	$1,6 \times 10^{-3}$

Modelarea datelor de impedanță s-a realizat pe baza aceluiași circuit electric echivalent, valorile obținute fiind redată în tabelul 4.25. La oxidarea în soluție neutră se observă o creștere a rezistenței soluției  $R_s$ , atribuită scăderii conductivității soluției de sulfat de sodiu față de soluția de hidroxid de sodiu. Diagramele Nyquist obținute sunt dependente de potențial, remarcându-se o scădere a valorilor impedanței odată cu deplasarea potențialului spre valori mai pozitive. Cu toate acestea, valorile rezistenței la transfer de sarcină  $R_{ct}$  sunt net superioare celor înregistrate în mediu alcalin, la fiecare din potențialele de electrod studiate. În concluzie, se poate afirma că în mediu neutru oxidarea compusului  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$  se produce mai greu decât în mediu alcalin.

Determinările au fost repetate similar pentru reducerea compusului în mediu neutru, spectrele de impedanță obținute fiind prezentate în figura 4.64, iar rezultatele modelării în tabelul 4.26.

Tabelul 4.26. Parametri determinați pentru circuitul echivalent în procesul de reducere a  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$  în mediu neutru.

Parametrul	$E = -0,50 \text{ V}$
$R_{Ohm} [\Omega \text{ cm}^2]$	45,4 (1,6%)
$T [\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-1}]$	$1,54 \times 10^{-4}$ (2,7%)
$n$	0,66 (0,8%)
$R_{ct} [\Omega \text{ cm}^2]$	1042 (4,3%)
$Z_0 [\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}]$	$5,40 \times 10^{-3}$ (14,0%)
$k [\text{s}^{-1}]$	0,28 (16,5%)
$R_W [\Omega \text{ cm}^2]$	232,5 (9,4%)
$\tau [\text{s}]$	$7,60 \times 10^{-3}$ (22,0%)
$\phi$	0,5 (fixat)
$R [\Omega \text{ cm}^2]$	26,4 (3,3%)
$C [\text{F cm}^{-2}]$	$5,85 \times 10^{-4}$ (14,6%)
$\chi^2$	$6,1 \times 10^{-4}$

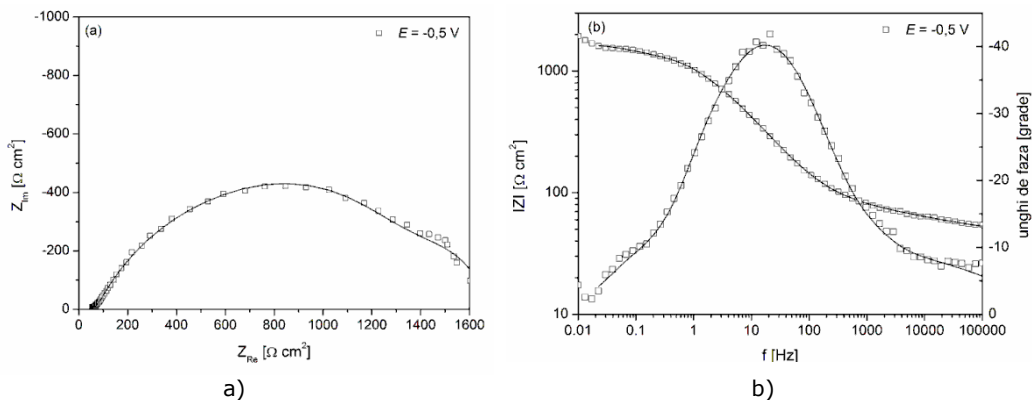


Fig. 4.64. Diagramele Nyquist (a) și Bode (b) înregistrate pentru reducerea  $Y_{0.5}Ca_{0.5}BaCo_4O_7$  în  $Na_2SO_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  la un potențial de electrod  $E = -0,5 \text{ V}$ . Datele experimentale sunt reprezentate prin simboluri deschise iar rezultatele fitării printr-o linie continuă.

Se observă că diagramele Nyquist sunt dominate de semicercul corespunzător etapei de transfer de sarcină, iar valoarea  $R_{ct}$  obținută prin modelare este cu mult mai ridicată decât rezistența la transfer de sarcină în timpul procesului de oxidare, fapt ce indică o afinitate mai pronunțată pentru oxidare decât pentru reducere, chiar și în mediu neutru.

### 4.3. Studii efectuate pe compusul $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$

#### 4.3.1. Generalități

Perovskitul cobaltului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ , denumit și Y-114, descoperit inițial de către Valldor și Andersson în forma sa cu oxigen stoichiometric ( $\delta = 0$ ) [208], prezintă capacitatea remarcabilă în procesul de acceptare/cedare a oxigenului [128,214]. Structura cristalină stratificată a acestui compus permite modificări la nivel local în aranjamentul atomilor, ceea ce duce la un conținut de oxigen variabil. Considerentele structurale pe baza cărora s-au stabilit unele dintre proprietățile electrice și magnetice ale acestei clase de compuși denumiți la modul general perovskiti ai cobaltului "114" au fost explicate pe larg în primul capitol al acestei teze.

Studiile termogravimetrice au scos în evidență faptul că perovskitul Y-114 captează un exces de oxigen corespunzător  $\delta \geq 1.0$  în timpul încălzirii acestuia în flux de aer sau oxigen și ulterior îl cedează la creșterea în continuare a temperaturii, întregul proces de acceptare/cedare a oxigenului realizându-se într-un interval îngust de temperatură cuprins între 200 și 400°C [208]. Când atomii de oxigen în exces sunt înglobați în rețeaua cristalină, numărul de oxidare mediu al ionilor de cobalt din celula elementară crește în consecință de la 2,25 ( $\delta = 0$ ) la 2,75 ( $\delta = 1,0$ ). La nivelul structurii cristaline în faza care prezintă exces de oxigen -  $\text{YBaCo}_4\text{O}_8$  o parte a tetraedrelor  $\text{CoO}_4$  se transformă în octaedre  $\text{CoO}_6$ , având loc deplasări drastice ale unora dintre pozițiile oxigenului, ceea ce permite încorporarea de doi atomi de oxigen suplimentari [133]. Deoarece cobaltul trivalent este din punct de vedere energetic avantajat de coordonare octaedrică, oxidarea cobaltului bivalent este cauza transformării tetraedrelor în octaedre. Procesele de captare/cedare a oxigenului de către perovskitul Y-114 sunt reversibile, fiind controlate atât prin modificarea temperaturii și/sau a presiunii parțiale a oxigenului cât și prin metode electrochimice [256,260].

Cu toate acestea, din punct al utilizării practice, o problemă critică a Y-114 este instabilitatea termică la temperaturi ridicate. Imediat după temperatura optimă a procesului reversibil de acceptare/cedare a oxigenului, prin continuarea încălzirii la  $T = 700 - 800^\circ\text{C}$  în atmosferă de oxigen sau aer, faza Y-114 începe să se descompună într-un amestec de  $\text{BaCoO}_{3-\delta}$  și  $\text{CoO}$  plus alți compuși ce conțin Y și Co [208,209].

Pentru a crește stabilitatea fazei Y-114, controlul compoziției chimice este una dintre cele mai promițătoare metode. Este cunoscut faptul că perovskitul Y-114 acceptă diferite tipuri de substituții de cationi, dintre care cele mai importante sunt: Ca și elemente cu dimensiuni mai mici cum sunt pământuri rare (Dy, Ho, Er, Tm, Yb și Lu) pentru a substitui Y [114,116,118,130,134,138] și Fe, Zn, Al și Ga pentru substituția cobaltului Co [138,129,136,209,269-270]. Posibilele substituții în structura cristalină a Y-114 sunt prezentate schematic în figura 4.65 [270].

De asemenea, o altă problemă în ceea ce privește utilizarea practică pe scară largă a acestui compus ca potențial material pentru stocarea oxigenului și ca material catodic în pilele de combustie, este faptul că oxidul  $\text{Co}_3\text{O}_4$  folosit ca materie primă în fabricarea  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  este scump [271].

Se propune substituția a jumătate din numărul de atomi de cobalt cu ioni de fier și, în ceea ce urmează, se va studia modul cum aceasta influențează comportamentul electrochimic al compusului Y-114 și capacitatea de acceptare/cedare a oxigenului prin metode electrochimice. Compusul nou preparat

are formula  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7+\delta}$ , ulterior demonstrându-se că prin metoda de preparare aleasă  $\delta = 0,5$ .

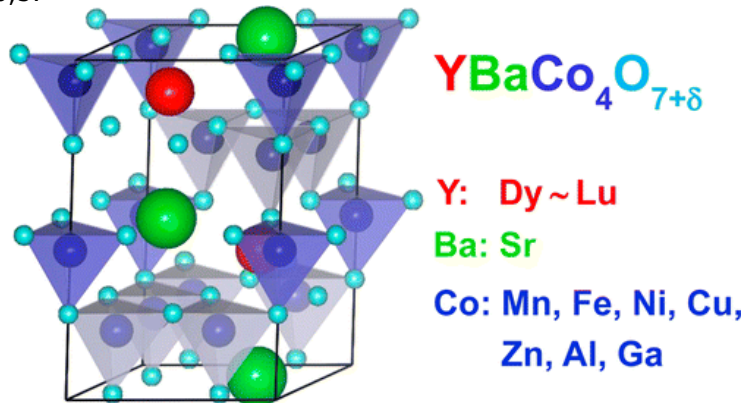


Fig.4.65. Structura cristalină a perovskitului cobaltului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  cu evidențierea posibilelor substituții [270].

S-a ales substituția a 2 ioni de cobalt din structura Y-114 cu 2 ioni de fier în principal din considerente care țin de sinteza compusului. Alegându-se ca metodă de sinteză reacția în stare solidă în flux de aer, ionii de fier introduși în rețeaua cristalină a Y-114 vor avea numărul de oxidare +3 [271]. Datele de literatură prezintă faptul că pentru a avea în structura perovskitelor de tip 114 ioni de fier la numărul de oxidare +2, procesul de calcinare la temperaturi ridicate trebuie să se desfășoare în atmosferă controlată ( $\text{Ar}$  sau  $\text{Ar} + 5\% \text{H}_2$ ) cu un conținut de oxigen extrem de scăzut, pentru a împiedica oxidarea fierului sau a ionilor de Fe(II) la ioni Fe(III), proces care are loc cu ușurință în prezența oxigenului; aceste aspecte sunt evidențiate în cazul preparării perovskitelor de tip 114 cu formulele  $\text{YBaFe}_4\text{O}_7$ ,  $\text{CaBaFe}_4\text{O}_7$  și  $\text{CaBaFe}_4\text{O}_8$  [272,273].

Compusul preparat prin această metodă are formula  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$ . În celula elementară aceasta prezintă doi ioni de cobalt aflați la numărul de oxidare +2 și doi ioni de fier la numărul de oxidare +3. Conținutul de oxigen este de 7,5 atomi/celulă elementară fiind posibilă creșterea acestuia prin metode termice, chimice și electrochimice cu un atom de oxigen, iar în unele condiții chiar cu mai mult, dacă ionii de cobalt și fier din structură vor fi oxidați la +4, deși această cifră de oxidare este instabilă.

Pornind de la structurile compusului Y-114 prezentate în figura 4.66, se pot evidenția substituțiile care au loc prin substituția celor doi ioni de cobalt cu ioni de fier(III).

Structura cristalină a perovskitului Y-114 este o structură stratificată, formată din straturi de tetraedre compacte de  $\text{CoO}_4$  de tip Kangome, legate între ele de straturi triunghiulare de tetraedre de  $\text{CoO}_4$ . Într-o unitate elementară a rețelei cristaline, cei doi ioni de fier vor substitui ionul de  $\text{Co}^{3+}$  din stratul triunghiular și un ion  $\text{Co}^{2+}$  din statul de tip Kangome. Din punct de vedere al mărimii, atomii de cobalt și fier au dimensiuni aproximativ egale, iar creșterea cu +0,5 a numărului de oxidare global în straturile tetraedrelor de tip Kangome și implicit a conținutului de oxigen, nu va produce o distorsionare semnificativă a rețelei cristaline a structurii de tip 114.

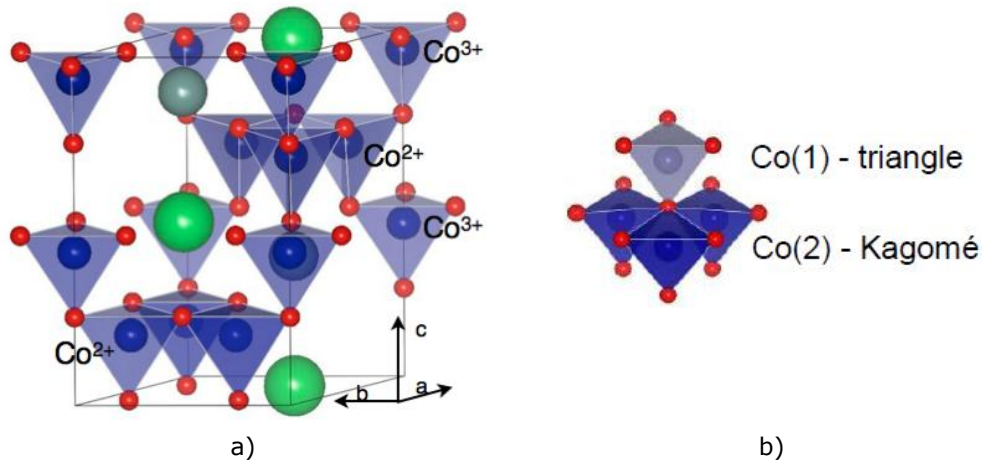


Fig.4.66. Evidențierea poziției ocupate de ionii  $\text{Co}^{2+}$  și ionii  $\text{Co}^{3+}$  în structura cristalină a perovskitului cobaltului Y-114: a - fragment din rețeaua cristalină, b - poziționarea ionilor în cele două tipuri de straturi tetraedrice [274].

#### 4.3.2. Studii termogravimetrice

Comportamentul termic al compusului  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  a fost investigat atât în flux de aer, cât și în flux de azot, utilizând aparatul NETZSCH TG 209 F1 Libra. Fluxul de aer a fost ales pentru a favoriza adsorbția oxigenului în perovskit și implicit creșterea numărului de atomi de oxigen ( $\delta$ ) din  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5+\delta}$ . Studiile în flux de azot au fost recomandate de prezența în structura perovskitului a ionilor de fier aflați la număr de oxidare +3. Așa cum s-a amintit anterior, cifra de oxidare a fierului este impusă în structura acestui perovskit cu structura de tip 114, de metoda de preparare aleasă, iar un tratament termic într-un flux gazos care nu conține oxigen poate evidenția posibile modificări ale numărului de oxidare a ionilor de fier și implicit a conținutului de oxigen din perovskit. Măsurătorile termogravimetrice au fost efectuate în intervalul de temperatură 30 - 1000°C cu o viteză de încălzire de 10 K/min, utilizându-se perovskit sub formă de pulbere cu o cantitate de aproximativ 20 mg. În figura 4.67 a și b sunt prezentate curbele TG înregistrate și variația conținutului de oxigen  $\delta$ , în cazul tratamentului termic în cele două fluxuri de gaze utilizate.

Din analiza curbei TG înregistrată în flux de aer, se observă că până la temperatura de 100°C are loc o ușoară creștere a masei perovskitului (1), iar adsorbția oxigenului în structură este minimă ( $\delta = 0,10$ ), urmată de desorbția acestui exces de oxigen până la 150°C. În intervalul de temperatură între 150 și 350°C variația masei perovskitului este nesemnificativă. După acest interval, se observă o creștere semnificativă a masei probei cu un maxim de 2% la aproximativ 700°C (2), corespunzătoare unei cantități de oxigen adsorbite de 0,7 atomi/mol perovskit; această variație indică o viteză ridicată a procesului de adsorbție. Peste această valoare a temperaturii, o parte din oxigenul adsorbit este eliberat, excesul de oxigen stabilizându-se la valoarea  $\delta = 0,25$  în intervalul 830 - 900°C. La valori mai mari ale temperaturii, are loc o creștere de aproximativ 4% a masei probei ca urmare a adsorbției unui exces de aproximativ 1,5 atomi de oxigen în sistem. Datele de literatură și studiile anterioare pe această clasă de perovskiți, consideră această

creștere ca fiind însoțită de distrugerea structurii 114 până la precursori sau alți oxizi ai metalelor din sistem.

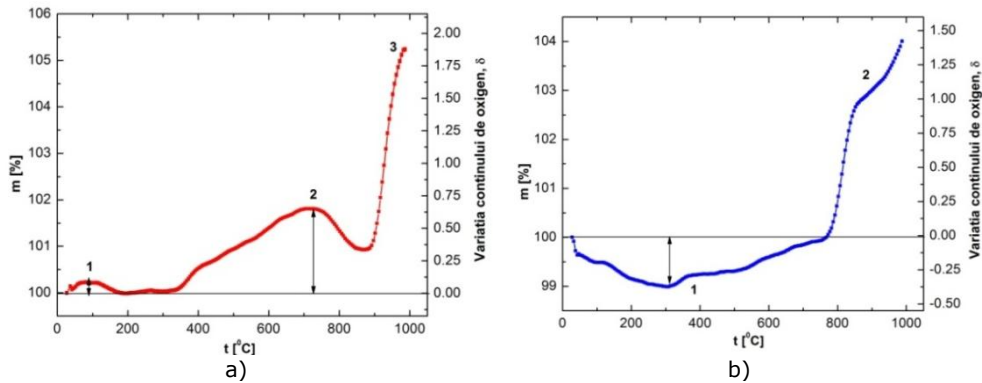
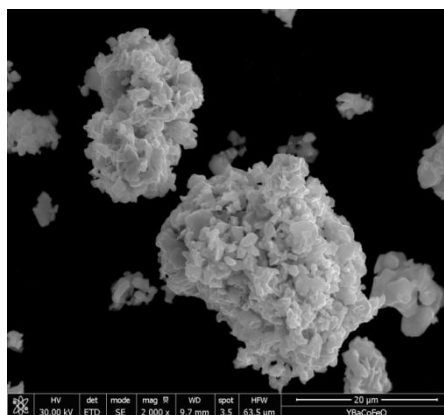


Fig. 4.67. Variația masei perovskitului  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7.5+\delta}$  și a conținutului de oxigen, în timpul încălzirii în flux de aer (a) și azot (b).

Studiile efectuate în flux de azot prezintă un comportament diferit al perovskitului în această atmosferă inertă. Până la aproximativ 300°C (1) perovskitul eliberează oxigen cel mai probabil ca urmare a reducerii ionilor de Fe(III) la Fe(II). Datorită faptului că variația  $\delta$  atinge un maxim de -0,4 atomi oxigen/mol, structura perovskitului nu este distrusă și cel mai probabil acest deficit de oxigen are ca efect ușoare deformări (distorționări) ale rețelei cristaline a compusului preparat. Prin creșterea în continuare a temperaturii compusul revine la stoechiometria inițială la 775°C. Peste 800°C are loc distrugerea structurii cristaline caracteristică perovskiților cobaltului de tip 114.

### 4.3.3. Caracterizare morfologică prin microscopie electronică de scanning

Procesul de oxidare electrochimică a perovskitului  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7.5}$  este influențat de morfologia suprafeței. Imaginile obținute folosind microscopia electronică de scanning sunt prezentate în figura 4.67 a-c, la diferite magnificații.



a)

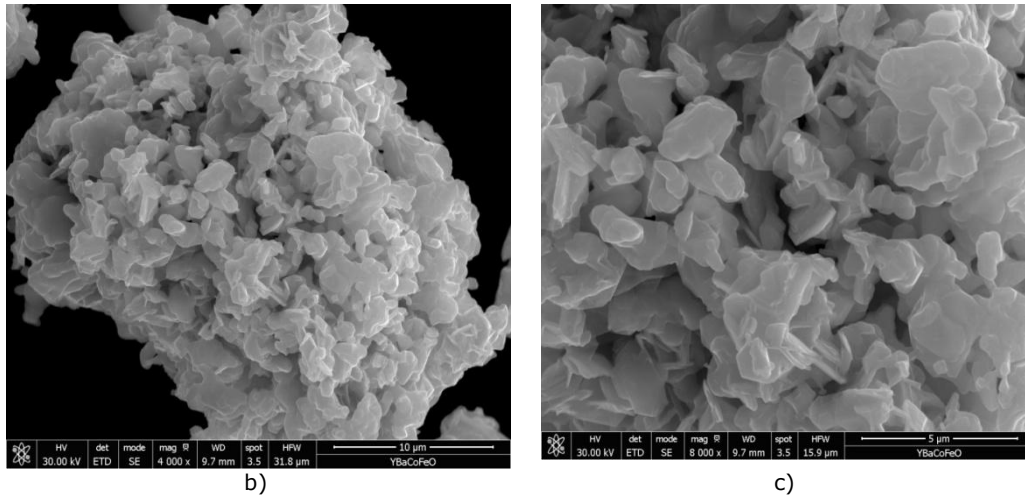


Fig. 4.67. Micrografiile SEM ale compusului  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  după preparare.

Din analiza micrografiilor SEM prezentate se poate observa că structura complexă a compusului sintetizat, aceasta fiind o structură poroasă datorată aglomerărilor de cristalite, ceea ce echivalează cu o suprafață specifică mare, confirmată și prin analize BET. Difuzia oxigenului în interiorul structurii perovskitice este posibilă prin canalele existente între cristalite.

Simultan cu determinările SEM a fost posibilă determinarea compoziției perovskitului prin metoda EDAX, în punctele de unde au fost înregistrate micrografiile; spectrul EDAX și datele tabelate (figura 4.68) confirmă compoziția elementală a perovskitului sintetizat și anume  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$ .

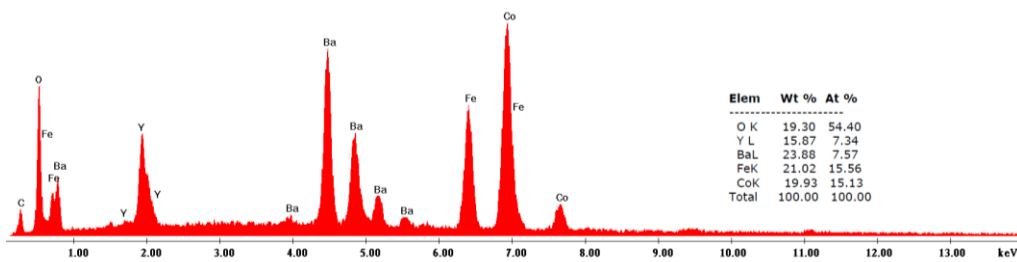


Fig.4.68. Spectrul EDAX și compoziția elementală a compusului  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  după preparare.

Modificările morfologiei suprafeței perovskitului ca urmare a oxidării electrochimice sunt prezentate în figura 4.69; analiza micrografiilor SEM arată o compactizare a structurii ca urmare a oxidării ionilor de  $\text{Co(II)}$  și a captării unui exces de oxigen în structura cristalină a perovskitului. Simultan se observă micșorarea porozității.

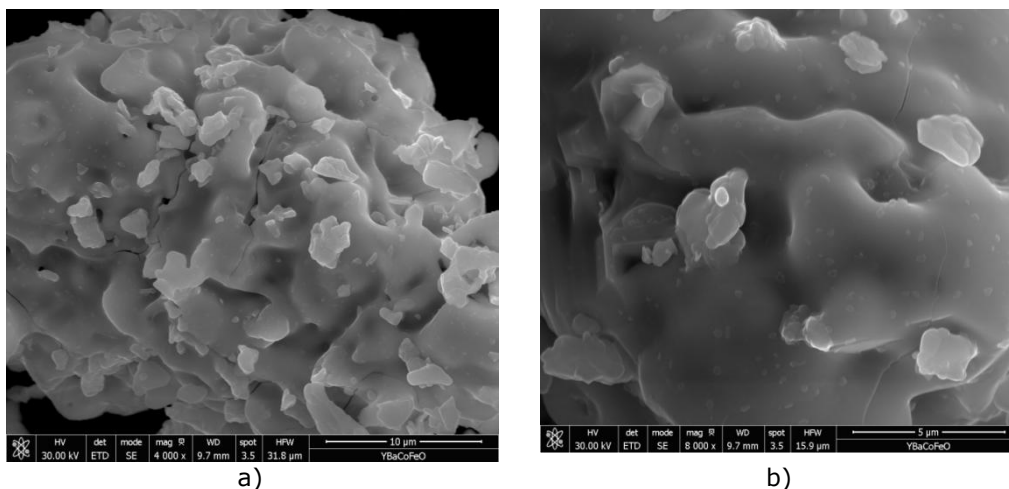


Fig. 4.69. Micrografii SEM ale compusului  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  după oxidare electrochimică.

#### 4.3.4. Studii electrochimice în mediu alcalin

##### a) Determinarea potențialului de echilibru

Potențialul de echilibru al electrodului de  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  în soluție KOH  $1 \text{ mol L}^{-1}$  a fost determinat prin cronopotențiometrie la curent zero timp de 12 ore.

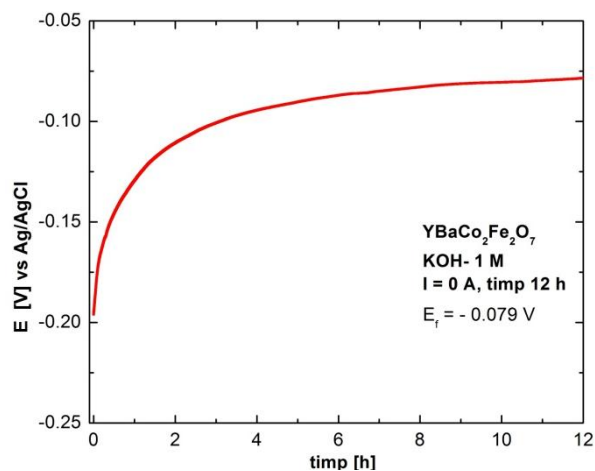


Fig. 4.70. Determinarea potențialului de echilibru ( $E_{\text{ech}}$ ) al electrodului  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_7$ .

Electrodul preparat sub formă de disc și sinterizat timp de 24 de ore la  $1100^\circ\text{C}$  a fost introdus în soluție proaspătă de electrolit alcalin și s-a măsurat variația potențialului în circuit deschis (OCP). După aproximativ 12 ore se observă că valoarea acestuia este cvasi-stabilă (figura 4.70). Valoarea potențialului de echilibru se consideră ca fiind  $E_{\text{ech}} = -0,079 \text{ V/Ag/AgCl}$  cu specificația că aceasta este o valoare inițială, orientativă, la interfața  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5} - \text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$  având loc diferite echilibre chiar și în absența curentului electric. Din determinările experimentale s-a observat că această valoare se poate deplasa cu până la  $\pm 25 \text{ mV}$ .



**b) Voltametrie ciclică**

Pentru studiul comportării electrochimice în mediu alcalin s-au trasat voltamograme ciclice la diferite viteze de polarizare cuprinse între 500 și  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ , în soluție de  $\text{KOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ . În figura 4.71 sunt prezentate grafic voltamogramele ciclice (5 cicluri) trasate pe electrod de  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  cu viteza de polarizare de  $500 \text{ mV s}^{-1}$ , pornind de la OCP în sens anodic, în intervalul de potențial cuprins între  $+1,5$  și  $-2 \text{ V/Ag/AgCl}$ .

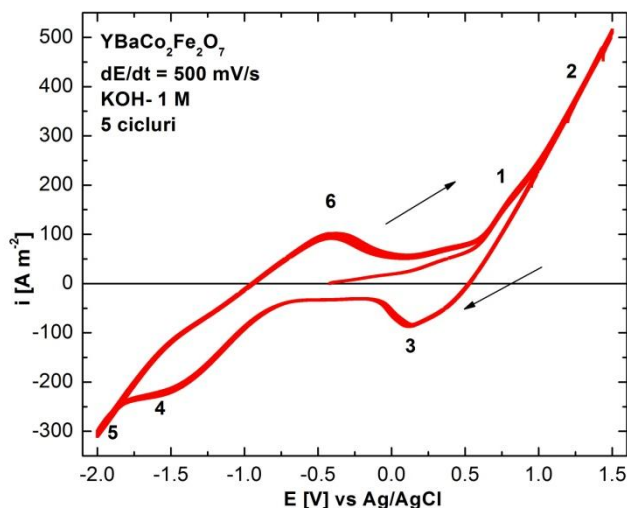
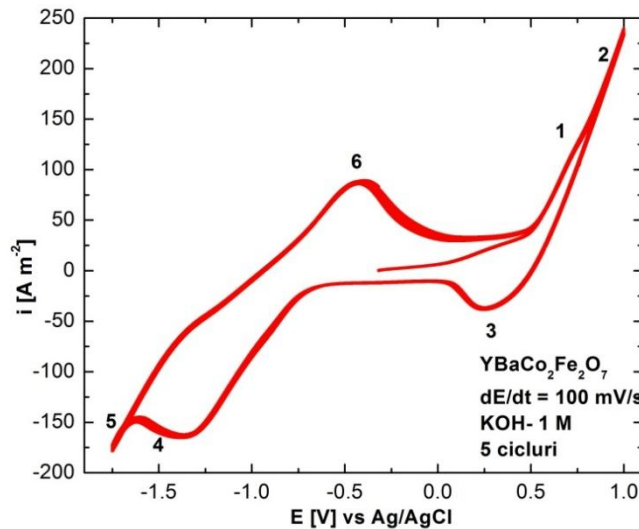
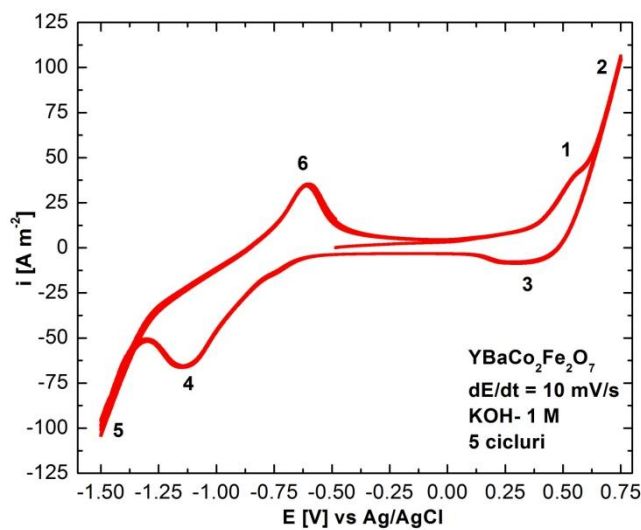


Fig. 4.71. Voltamograme ciclice pe electrod de  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  -  $500 \text{ mV s}^{-1}$ .

Se observă că la polarizarea anodică a interfeței  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  -  $\text{KOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  apare un mic palier de curent limită anodic (1) în jurul valorii potențialului de  $1,00 \text{ V/Ag/AgCl}$  care poate fi atribuit oxidării ionilor de  $\text{Co}$  (II) din structura compusului la ioni cobalt (III). La valori mai pozitive ale potențialului are loc procesul de degajare a oxigenului (2) pe suprafața electrodului din material perovskitic. La parcurgerea domeniului de potențial în sens invers se observă apariția unui pic catodic pronunțat (3) care este asociat cu procesul de reducere a oxigenului adsorbit atât pe suprafața electrodului de lucru cât și în porozitățile și microcanalele prezente la suprafața acestuia. Mărimea acestui pic este datorată degajării abundente a oxigenului în timpul polarizării anodice până la valoarea de  $1,50 \text{ V/Ag/AgCl}$ . Prin deplasarea potențialului electrodului spre valori mai negative se înregistrează un palier catodic (4) asociat atât procesului de reducere a ionilor de cobalt (III) la ioni de cobalt (II) cât și reducerii ionilor de fier (III) la ioni de fier (II). La valori mai negative decât  $-1,60 \text{ V/Ag/AgCl}$  are loc procesul de degajare a hidrogenului (5). La scanarea potențialului în sens anodic spre OCP se observă apariția picului (6) care descrie procesul de oxidare a ionilor de  $\text{Fe}$ (II) la ioni de  $\text{Fe}$ (III) și refacerea stoechiometriei inițiale a perovskitului  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$ . Valoarea densității de curent corespunzătoare palierului catodic (4) de aproximativ  $-275 \text{ A m}^{-2}$ , mai mare decât cea a picului (6) de aprox.  $150 \text{ A m}^{-2}$ , și cea corespunzătoare palierului 1, aprox.  $190 \text{ A m}^{-2}$ , confirmă faptul că în intervalul de potențial cuprins între  $-1,25$  și  $-1,65 \text{ V/Ag/AgCl}$  au loc concomitent procesele de reducere a celor doi ioni trivalenți de cobalt și fier la ionii bivalenți corespunzători.

Fig. 4.72. Voltamograme ciclice pe electrod de  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  -  $100 \text{ mV s}^{-1}$ .

Scăderea vitezei de polarizare la  $100 \text{ mV s}^{-1}$  nu produce schimbări semnificative asupra formei voltamogramelor ciclice așa cum se poate observa în figura 4.72.

Fig. 4.73. Voltamograme ciclice pe electrod de  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  -  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

Prin îngustarea intervalului de potențial în care este polarizată interfața, atât în sens anodic cât și catodic, și prin reducerea vitezei de scanare la  $10 \text{ mV s}^{-1}$ , în figura 4.73 se observă că palierul de curent (1) atribuit procesului de oxidare a ionilor de  $\text{Co(II)}$  devine mai pronunțat. Cel mai probabil modul în care ionii de  $\text{Co(II)}$  sunt legați în structura cristalină a  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$ , în structurile tetraedrice compacte de tip Kangome descrise anterior, influențează procesul de oxidare electrochimică a lor, care este favorizat și pus mai bine în evidență la valori mai mici ale vitezei de

polarizare în sens anodic. Spre deosebire de acest comportament, picul (6) caracteristic oxidării ionilor de  $\text{Fe(II)}$  nu este influențat de viteza de scanare, probabil datorită faptului că acești ioni care provin din procesul de reducere evidențiat de picul (4) sunt ionii de fier situați în straturile triunghiulare ale structurii de tip 114, cu mai mult spațiu în jur astfel încât procesele electrochimice se pot desfășura cu mai multă ușurință.

De asemenea, se observă că prin creșterea numărului de cicluri parcurse are loc o mărire a valorii densității de curent la careare loc procesul anodic de oxidare a ionilor  $\text{Co(II)}$ , fapt evidențiat în figura 4.74 la o viteză de polarizare de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

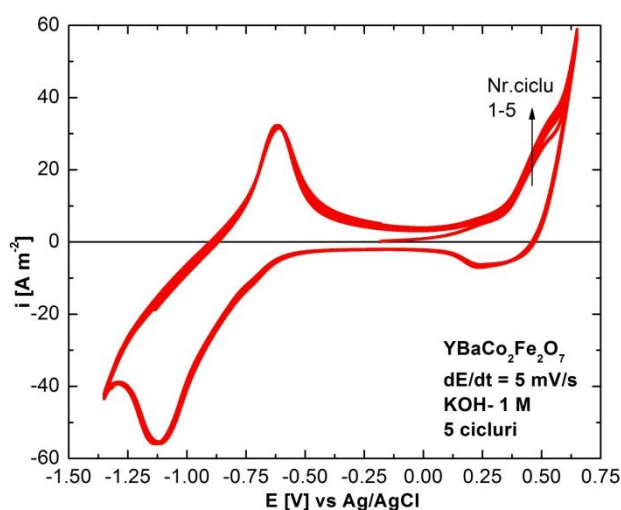


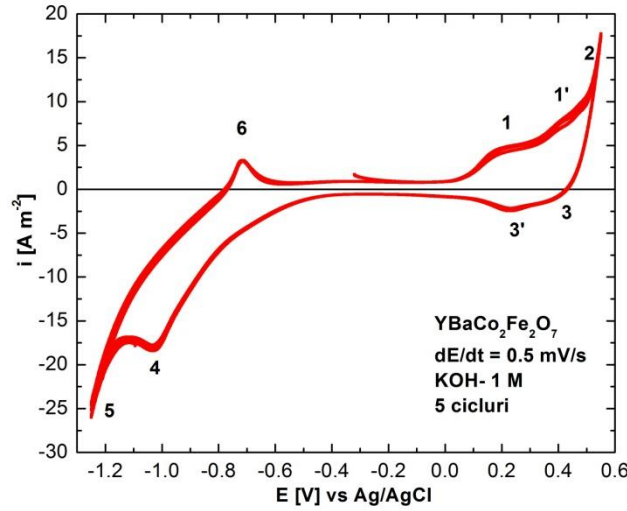
Fig. 4.74. Voltamograme ciclice pe electrod de  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  -  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Trasarea voltamogramelor ciclice la o viteză foarte mică de  $0.5 \text{ mV s}^{-1}$  (figura 4.75) pune în evidență existența a două procese electrochimice (1) și (1'), care au loc pe palierul de potențial cuprins între 0,10 și 0,50 V/Ag/AgCl. Deși am fi tentați să afirmăm că au loc două procese electrochimice distincte, în realitate ambele paliere caracterizează același proces și anume oxidarea ionilor de  $\text{Co(II)}$  la  $\text{Co(III)}$  la suprafața electrodului (1) și în interiorul acestuia (1'). Viteza de polarizare foarte mică și cantitatea mare de electricitate care traversează interfața, suficientă pentru a oxida cvasi-total ionii de  $\text{Co(II)}$  de la suprafața electrodului, permite difuzia ionilor de oxigen  $\text{O}^{2-}$ , prin microcanale și oxidarea ionilor de cobalt(II) aflați în masa electrodului. De asemenea, prin compararea dimensiunii picului (6) corespunzător oxidării ionilor  $\text{Fe(II)}$  cu palierul anodic (1) și (1') corespunzătoare oxidării ionilor de  $\text{Co(II)}$  și cu picul (4) atribuit reducerii ionilor trivalenți de fier și cobalt, ne îndreptățește să afirmăm că în mediu alcalin, la viteze de polarizare mici, procesul anodic descris de echilibrul:



este favorizat în detrimentul procesului descris de echilibrul:



Fig. 4.75 – Voltamograme ciclice pe electrod de  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  -  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ .

### c) Cronoamperometrie și cronopotențiometrie în soluție de KOH 1M

Studiile de cronoamperometrie și cronopotențiometrie au fost utilizate pentru a studia capacitatea electrodului confecționat din perovskitul  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  de a se oxida și a capta oxigen în structura cristalină prin metode electrochimice în soluție de KOH 1 mol  $\text{L}^{-1}$ . S-au efectuat determinări de cronoamperometrie la valori ale potențialului la care are loc procesul de oxidare a ionilor Co(II) la Co(III): 0,25, respectiv 0,50 V/Ag/AgCl și procesul de degajare a oxigenului: 0,75 V/Ag/AgCl; aceste valori au fost selectate din datele experimentale obținute în studiile de voltametrie ciclică la viteza de polarizare cea mai mică de  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$  (figura 4.75), fiind specifice pentru procesele urmărite.

Cronoamperometria s-a efectuat la intervale de timp de 15, respectiv 30 de minute fiind urmată de studii de cronopotențiometrie la curent zero, urmărindu-se variația potențialul interfeței în perioada de relaxare; intervalul de timp pentru determinările potențiometrice au fost alese ca dublul duratei în care electrodul a fost supus oxidării, pentru a se observa cu ce viteză valoarea potențialului revine cât mai aproape de valoarea inițială de echilibru ( $E_{\text{ech}} = -0,079 \text{ V/Ag/AgCl}$ ).

De asemenea, sunt prezentate și rezultatele obținute pentru studiul proceselor de reducere care au loc în sistemul  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5+\delta}$  (forma oxidată) - KOH 1 mol  $\text{L}^{-1}$  la valoarea potențialului  $E_{\text{Red}} = -1,10 \text{ V/Ag/AgCl}$  corespunzătoare picului (4) din voltamograma 4.75.

Tabel 4.27. Date de cronoamperometrie și cronopotențiometrie pentru sistemul  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5} / \text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ .

$E[\text{V}]/\text{Ag}/\text{AgCl}$	Cronoamperometrie		Cronopotențiometrie	
	$i_{\text{final}} [\text{A m}^{-2}]$		$E_{\text{final}} [\text{V}]/\text{Ag}/\text{AgCl}$	
	t = 15 min	t = 30 min	t = 30 min	t = 60 min
0,25	0,60	0,58	0,047	0,031
0,50	6,79	6,31	0,301	0,299
0,75	62,94	62,64	0,358	0,324
	t = 10 min		t = 30 min	
- 1,10	-14,31		-0,453	

Rezultatele obținute în aceste măsurători sunt prezentate sub formă grafică în figura 4.76 și sub formă tabelată în tabelul 4.27.

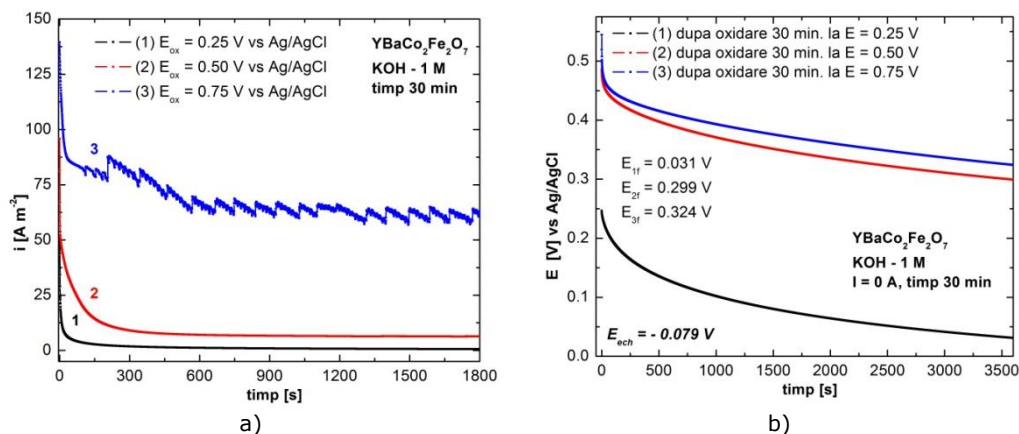


Fig.4.76. Studii electrochimice pentru sistemul  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  -  $\text{KOH}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ :  
a - cronoamperometrie, b- cronopotențiometrie la curent zero.

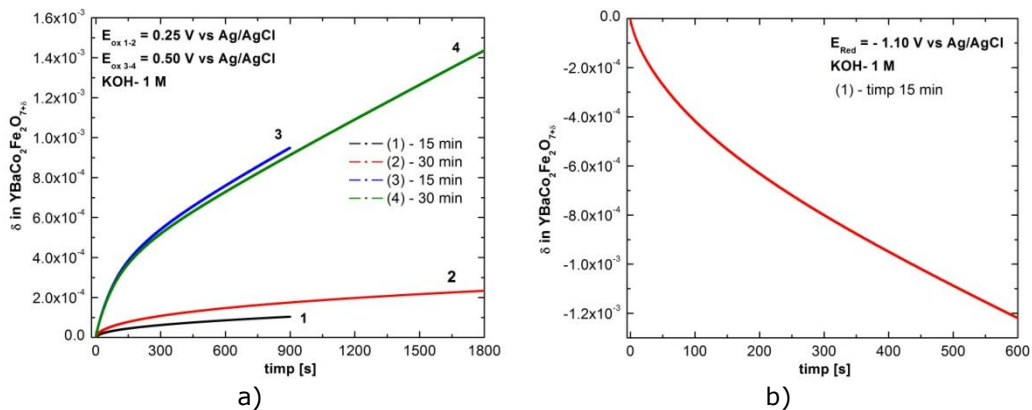
Din analiza datelor prezentate se observă că pentru determinările cronoamperometrice la valorile potențialelor corespunzătoare oxidării ionilor de  $\text{Co(II)}$  la  $\text{Co(III)}$  din structura compusului, concomitent cu inserarea de noi atomi de oxigen în structura cristalină a perovskitului, valorile densităților de curent sunt foarte apropiate pentru cele două intervale de timp la care s-a lucrat, forma curbei cronoamperometrice fiind cvasi-liniară imediat după ce electrozului i s-a impus treapta de potențial corespunzătoare determinării; acest fapt arată că la aceste potențiale are loc doar reacția de introducere a unui exces de oxigen în perovskit ca urmare a oxidării la nivelul ionilor de cobalt din structura cristalină.

Cronoamperograma înregistrată în domeniul în care pe suprafața electrozului se degajă abundant oxigen prezintă trepte de curent caracteristice desfășurării unui proces de degajare de gaz, valorile densităților de curent în acest caz fiind mult mai mari decât cele corespunzătoare procesului de oxidare în perovskit. În cazul reducerii, se observă că valoarea densității de curent este mai mare decât cea corespunzătoare oxidării ionilor de  $\text{Co(II)}$ , acesta confirmând faptul că acel palier de reducere corespunde reducerii concomitente a celor doi ioni trivalenți la interfața electrod perovskitic -  $\text{KOH}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ .

Determinările cronopotențiometrice la curent zero, efectuate imediat după cronoamperometrie, au evidențiat faptul că electrodul perovskitic a acceptat o anumită cantitate de oxigen în structura cristalină, potențialul corespunzător interfeței aflate în echilibru (OCP), variind foarte lent spre valoarea inițială. Valoarea acestuia este similară pentru determinările efectuate în urma determinărilor cronoamperometrice la  $E = 0,50\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ , corespunzătoare oxidării ionilor de  $\text{Co(II)}$  cât și la  $E = 0,75\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$  corespunzătoare degajării oxigenului, ceea ce arată că oxidarea compusului prin metode electrochimice nu este neapărat favorizată de degajarea abundentă a oxigenului gazos pe suprafața electrozului, fiind suficientă o oxidare la valoarea potențialului corespunzător procesului de oxidare a ionilor de  $\text{Co(II)}$  din structura perovskitului.

Concomitent cu datele de cronoamperometrie, au fost înregistrate și date de cronocoulometrie pentru sistemul  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  /  $\text{KOH}$  1 mol  $\text{L}^{-1}$ , măsurând cu

exactitate cantitatea de electricitate consumată în procesul de oxidare a electrodului perovskitic. Știind că la valorile potențialelor de 0,25 V și 0,50 V/Ag/AgCl singurul proces care are loc la interfața electrod/electrolit este oxidarea ionilor de Co(II), cu ajutorul legilor electrolizei, putem calcula variația excesului de oxigen ( $\delta$ ) introdus în structura cristalină în funcție de timp, în procesul de oxidare electrochimică a compusului. Aceste valori sunt prezentate sub formă grafică în figura 4.77a; iar în figura 4.77b este prezentată variația  $\delta$  în funcție de timp în procesul de reducere la potențialul de -1.10 V/Ag/AgCl.



Se observă că, în cazul oxidării compusului la  $E_{ox} = 0,25 \text{ V/Ag/AgCl}$ , creșterea  $\delta$  este lentă ajungând ca după 15 minute să avem un exces de oxigen de  $1,03 \times 10^{-4}$  ioni/celulă elementară, iar după 30 de minute această valoare ajunge la  $2,33 \times 10^{-4}$  ioni/celulă elementară; oxidarea electrochimică a compusului la potențialul  $E_{ox} = 0,50 \text{ V/Ag/AgCl}$  decurge cu o viteză mai mare, excesul de oxigen  $\delta$  fiind după 15 minute  $9,49 \times 10^{-4}$  ioni/celulă elementară, iar după 30 de minute  $1,44 \times 10^{-3}$  ioni/celulă elementară.

Comparând valorile  $\delta$  după 10 minute, pentru oxidarea electrochimică a compusului la cele două valori  $\delta_{0,25V} = 8,55 \times 10^{-5}$  și  $\delta_{0,50V} = 7,50 \times 10^{-4}$ , respectiv pentru reducerea electrochimică a compusului la  $E_{red} = -1,10 \text{ V/Ag/AgCl}$   $\delta_{-1,10V} = 1,22 \times 10^{-3}$  ioni/celulă elementară a structurii cristaline, observăm că procesul de eliberare a excesului de oxigen din structura cristalină decurge cu viteză mai mare, fiind favorizat de reducerea aproape concomitentă a ionilor de Co(III) și Fe(III) din structura cristalină, confirmând informațiile obținute în studiile voltametrice. Spre deosebire de acest comportament, dacă după etapa de captare a oxigenului prin oxidarea electrochimică, electrodul perovskitic este menținut în electrolit la curent zero, acesta va pierde o parte din excesul de oxigen  $\delta$  într-un timp mult mai mare, așa cum reiese din variația potențialului electrodului în funcție de timp prezentat grafic în figura 4.77 sau din datele din tabelul 4.27, valorile potențialului indicând chiar și după 60 de minute o puternică polarizare spre valori pozitive (după oxidarea la  $E_{ox} = 0,50 \text{ V/Ag/AgCl}$ ) care corelate cu datele de voltametrie corespund formei oxidate a compusului  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  și implicit prezenței unui exces de oxigen în structura cristalină a acestuia.

Din datele obținute în studiile cronoamperometrice și din calculele excesului de oxigen introdus în perovskit prin oxidare electrochimică, se poate calcula cu

aproximație utilizând programul Origin, prin fitare polinomială sau prin extrapolare, timpul necesar oxidării complete a perovskitului utilizând metodele electrochimice, adică oxidarea tuturor ionilor de Co(II) la Co(III) în electrodul utilizat cu o valoare maximă a excesului de oxigen introdus în perovskit de  $\delta = 1$  ioni oxigen/celulă elementară a structurii cristaline. Similar se poate calcula și timpul necesar eliberării excesului maxim de oxigen ( $\delta = 1$ ) cu revenire la stoechiometria inițială. Valorile duratelor de timp necesare pentru oxidarea la  $\delta_{\max/2} = 0,5$  și  $\delta_{\max} = 1$ , respectiv reducerea la  $\delta_{\max/2} = 0,5$  și stoechiometria inițială a compusului  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5+\delta}$  ( $\delta_{\min} = 0$ ) în mediu alcalin sunt prezentate în tabelul 4.28.

Tabelul 4.28 Duratele de timp necesare oxidării, respectiv reducerii compusului  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5+\delta}$  prin metode electrochimice.

Oxidare electrochimică	t [ore] $\delta_{\max/2} = 0,5$	Formula stoechiometrică	t [ore] $\delta_{\max} = 1$	Formula stoechiometrică
$E_{\text{ox}} = 0,25 \text{ V/Ag/AgCl}$	2750	$\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{8,0}$	5250	$\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{8,5}$
$E_{\text{ox}} = 0,50 \text{ V/Ag/AgCl}$	250		480	
Reducere electrochimică	t [ore] $\delta_{\max/2} = 0,5$	Formula stoechiometrică	t [ore] $\delta_{\min} = 0$	Formula stoechiometrică
$E_{\text{red}} = -1,10 \text{ V/Ag/AgCl}$	107	$\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{8,0}$	210	$\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$

#### d) Spectroscopie de impedanță electrochimică pe compusul $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$ în mediu alcalin

Spectrele de impedanță electrochimică înregistrate pentru electrodul  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  în timpul oxidării la o valoare a potențialului de  $E = 0,25 \text{ V}$ , respectiv reducerii la  $E = -0,65 \text{ V}$  sunt prezentate în figura 4.78. Spectrele au fost înregistrate la frecvențe cuprinse între 100 kHz și 0,01 Hz și descriu comportarea perovskitului  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  la oxidare în mediu alcalin.

Se observă că forma diagramelor de impedanță pentru compusul  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  este similară în domeniul frecvențelor ridicate, dar diferă complet în domeniul frecvențelor joase față de cele obținute pentru perovskitul  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  respectiv  $\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$ . Se constată în acest caz, la frecvențe joase, prezența în diagramele Nyquist a unei linii oblice cu panta -1, respectiv în diagramele Bode a unui unghi de fază de  $-45^\circ$ . Aceste elemente indică existența unui proces controlat de difuzie.

Pentru modelarea spectrelor de impedanță s-a utilizat circuitul electric echivalent propus pentru compusul  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ , cu mențiunea că elementul de difuzie Warburg deschis a fost înlocuit cu un element de difuzie Warburg închis, descris prin funcția cotangentă hiperbolică. Pentru acest element Warburg impedanța este dată de relația:

$$Z'_w = (R'_w(j \omega \tau_D)^{-\phi}) \text{cth}(j \omega \tau_D)^\phi \quad (4.14)$$

unde:  $R'_w$  este rezistența la difuziune,  $\tau_D$  este constanta de timp a difuziunii dată de  $\tau_D = \delta^2/D$ , cu  $\delta$  - grosimea stratului de difuziune și  $D$  - coeficientul de difuziune și  $\phi$  - un exponent între 0 și 1.

Elementul Warburg deschis descrie difuzia printr-un mediu în care una din limite este permeabilă pentru speciile care difuzează, în timp ce elementul Warburg închis este caracteristic difuziei printr-un mediu în care una din limite blochează difuzia speciilor. În acest caz partea imaginară a impedanței tinde către infinit, iar partea reală tinde către o valoare finită, arătând că la frecvențe joase nu are loc nici un transfer de sarcină, iar comportarea este pur capacitivă. Rezultatele modelării

datelor experimentale cu ajutorul acestui circuit echivalent sunt redată în tabelul 4.29.

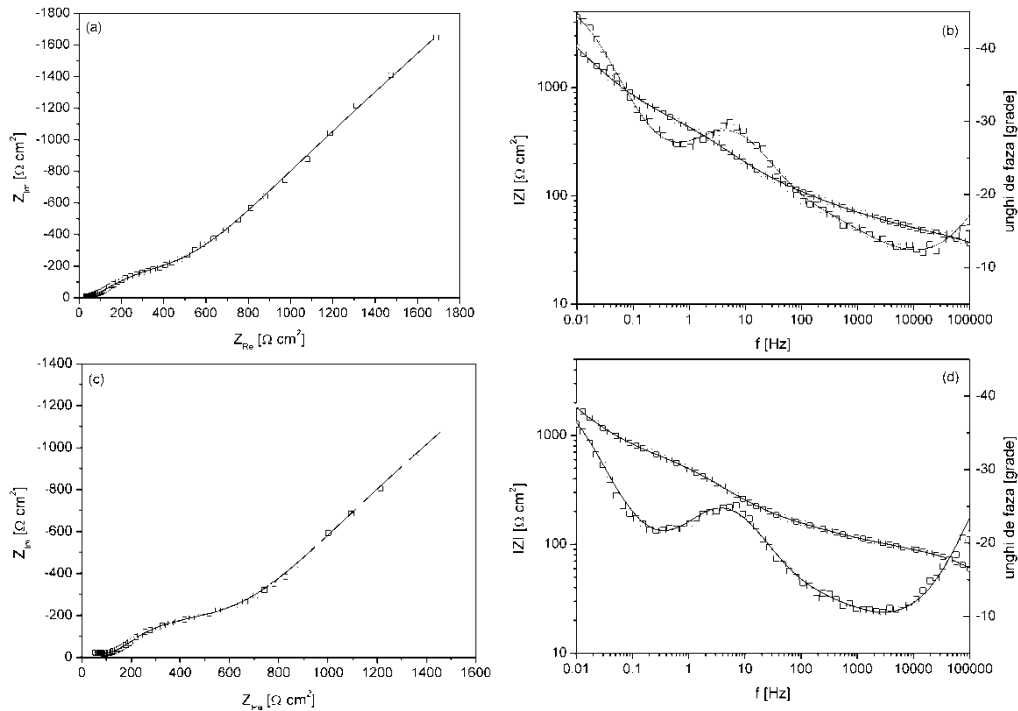


Fig. 4.78. Diagramele Nyquist (a, c) și Bode (b, d) înregistrate pentru oxidarea la  $E = 0,25$  V, reducerea la  $E = -0,65$  V a  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  în soluție de  $\text{KOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ . Datele experimentale sunt reprezentate prin simboluri deschise iar rezultatele fitării printr-o linie continuă.

Tabelul 4.29. Parametri determinați pentru circuitul echivalent în procesul de oxidare la  $E = 0,25$  V și reducere la  $E = -0,65$  V a  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  în  $\text{KOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$ .

Parametrul	$E = 0,25$ V	$E = -0,65$ V
$R_{\text{Ohm}} [\Omega \text{ cm}^2]$	8,0 (fixat)	8,0 (fixat)
$T [\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-1}]$	$2,31 \times 10^{-6}$ (3,0%)	$1,54 \times 10^{-6}$ (2,1%)
$n$	0,67 (fixat)	0,67 (0,6%)
$R_{\text{ct}} [\Omega \text{ cm}^2]$	27,5 (2,9%)	67,4 (1,9%)
$Z_0 [\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}]$	0,0025 (3,3%)	0,0033 (6,4%)
$k [\text{s}^{-1}]$	0,028 (36,0%)	0,020 (74,1%)
$R'_w [\Omega \text{ cm}^2]$	183,2 (3,8%)	214,1 (4,6%)
$\tau_D [\text{s}]$	0,026 (7,7%)	0,025 (9,6%)
$\phi$	0,32 (2,3%)	0,32 (2,9%)
$R [\Omega \text{ cm}^2]$	355,8 (4,8%)	464,6 (5,8%)
$C [\text{F cm}^{-2}]$	0,0184 (18,0%)	0,0402 (43,7%)
$\chi^2$	$2,8 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-4}$

În general se constată o bună corelare a datelor experimentale cu modelul propus, pe baza erorilor relative mici și a valorilor scăzute ale abaterii pătratice medii. Analiza parametrilor rezultați în urma modelării relevă valori ale capacității dublului strat similare cu cele ale compusului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  și cu aproximativ două



ordine de mărime mai mici decât ale  $\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$ , confirmând rezultatele analizei BET referitor la suprafața specifică.

Rezistența la transfer de sarcină are valori apropiate pentru  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  și  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ , arătând că substituția parțială a Co cu Fe nu îngreunează transferul de sarcină. Modificări importante se observă în schimb în cazul constantei de timp a difuziunii, respectiv a constantei de viteză a reacției chimice, care are valoarea cea mai mică dintre toți compușii studiați. O constantă de viteză redusă semnifică faptul că reacția de eliminare a unei molecule de apă cu formarea ionului oxid decurge greu, probabil datorită prezenței la interfață și a ionilor de fier. În concluzie, se poate afirma că în cazul compusului  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  reacția globală de inserție a ionului de oxigen este limitată de viteza reacției chimice.

#### 4.3.5. Studii electrochimice în mediu neutru

##### a) Determinarea potențialului de echilibru

Determinarea potențialului de echilibru al electrodului  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  în mediu neutru  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  s-a efectuat la fel ca în mediu alcalin, descris anterior. După 12 ore de la imersarea în soluție proaspătă se observă că valoarea acestuia este de  $E_{\text{ech}} = 0,107 \text{ V/Ag/AgCl}$ .

##### a) Voltametrie ciclică

Similar cu determinările efectuate în mediu alcalin pentru studiul comportării electrochimice în mediu neutru s-au trasat voltamograme ciclice la diferite viteze de polarizare, cuprinse între  $500$  și  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ , în soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

În figura 4.79 a și b sunt prezentate voltamogramele ciclice (5 cicluri) trasate la viteza de polarizare de  $500 \text{ mV s}^{-1}$ , pe electrod de  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$ , în soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , imediat după introducerea electrodului de perovskit în electrolit (a) și după stabilizare timp de 12 ore la OCP în electrolit (b). Voltamogramele au fost trasate pornind de la OCP în sens anodic, într-un domeniu de potențial larg, astfel încât să cuprindă toate procesele care au loc la nivelul interfeței  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5} - \text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

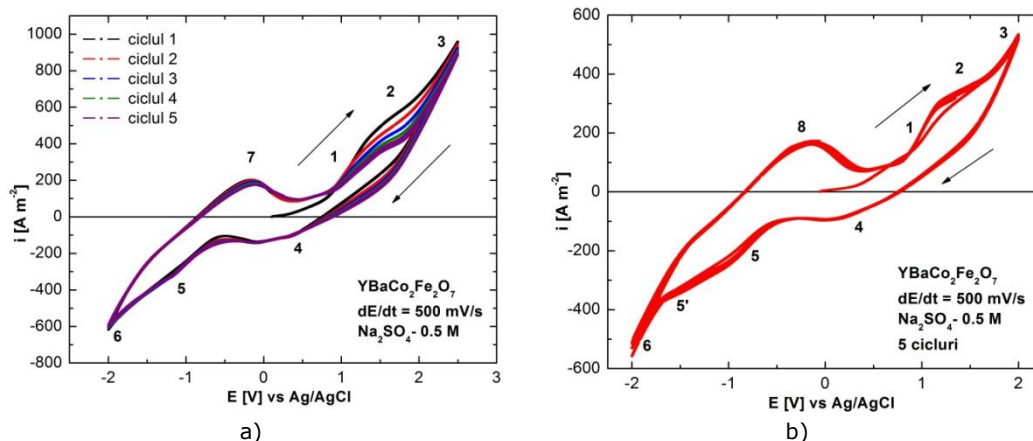


Fig. 4.79. Voltamograme ciclice pe electrod de  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  -  $500 \text{ mV s}^{-1}$ :  
(a) imediat după imersarea electrodului, (b) după echilibrarea interfeței timp de 12 ore.

Din analiza voltamogramelor se observă că la polarizare anodică apare domeniul de oxidare(1) în care are loc oxidarea ionilor de Co(II) din structura perovskitului la ioni de Co(III), urmată de un palier de curent limită, notat cu (2) în reprezentările grafice. În cazul curbelor trasate pe electrod proaspăt introdus în soluție se observă că valoarea densității de curent corespunzătoare palierului (2) descrește cu creșterea numărului de cicluri parcurse fiindcă interfața electrod perovskit solid/electrolit nu a avut timp să ajungă la echilibru, în timp ce pe electrod echilibrat în soluție de electrolit acest palier este bine conturat, voltamogramele fiind practic suprapuse. Deplasarea potențialului spre valori mai pozitive aduce interfața în domeniul în care are loc degajarea oxigenului pe suprafața perovskitului (3). La parcurgerea intervalului de potențial în sens invers, se observă apariția unui curent catodic relativ mic, care corespunde reducerii oxigenului remanent pe suprafața electrodului, urmat de palierul (5) caracteristic, așa cum s-a explicat și în cazul comportării în mediu alcalin, reducerii ionilor trivalenți de cobalt și fier. În cazul voltamogramelor reprezentate în figura 4.79.b se observă că acest palier este împărțit în două regiuni: cea pe care are loc reducerea ionilor (5) și palierul de curent limită (5') corespunzător acestor procese; la valori mai negative decât -1,75V/Ag/AgCl începe procesul de degajare a hidrogenului pe suprafața electrodului (6). Balaierarea potențialului înapoi spre OCP indică apariția picului pronunțat (7), caracteristic oxidării ionilor de Fe(II) la ioni de Fe(III).

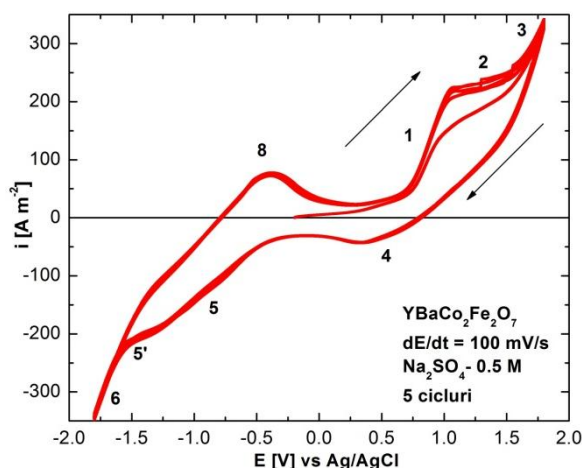


Fig. 4.80 – Voltamograme ciclice pe electrod de  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  - 100  $\text{mV s}^{-1}$ .

Prin reducerea vitezei de polarizare până la valoarea de 100  $\text{mV s}^{-1}$  se evidențiază palierul de curent limită (2) corespunzător procesului de oxidare a ionilor de cobalt (figura 4.80), în intervalul 1,00 - 1,50 V/Ag/AgCl; acesta este palierul dorit a fi delimitat în studiul capacității de acceptare și stocare a oxigenului în structura cristalină de către  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$ .

La viteza de polarizare de 10  $\text{mV s}^{-1}$  forma voltamogramelor trasate în mediu neutru diferă de cele trasate în mediu alcalin; înălțimea picului corespunzător procesului de oxidare a Fe(III) devine tot mai mic și corespunde unei densități de curent de aproximativ 25  $\text{A m}^{-2}$ , în timp ce palierul corespunzător curentului limită de oxidare a ionilor de Co(II) este situat la o valoare de aproximativ 125  $\text{A m}^{-2}$  (figura 4.81). Putem afirma că în mediul neutru este favorizat procesul de oxidare/reducere a ionilor de Co(II) la Co(III) și invers, iar procesul de reducere a

ionilor de  $\text{Fe(III)}$  are loc cu viteză mult mai mică, ionii fierului fiind mult mai activi electrochimic în mediu alcalin.

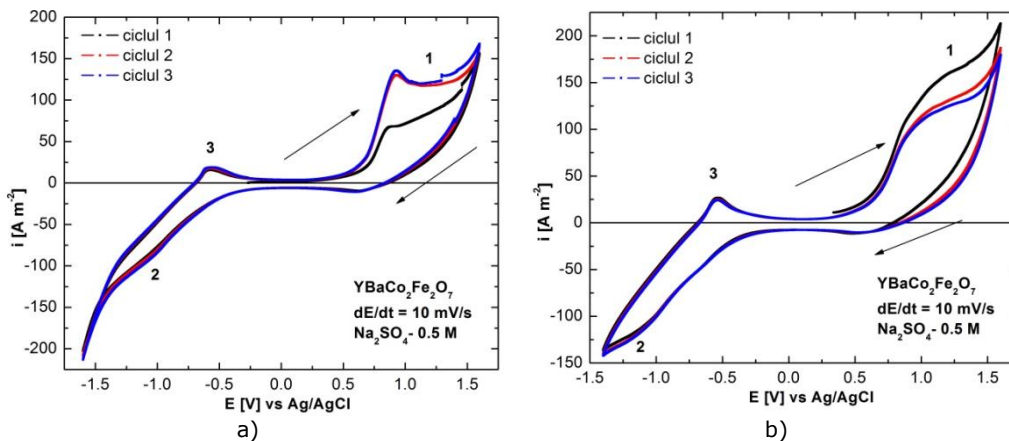


Fig. 4.81. Voltamograme ciclice pe electrod de  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  -  $10 \text{ mV s}^{-1}$ .

De asemenea, în voltamogramele ciclice din figura 4.82 se observă că polarizarea catodică influențează semnificativ valoarea densității de curent corespunzătoare palierului de curent limită caracteristic oxidării ionilor de  $\text{Co(II)}$ . Dacă procesul catodic este condus până când are loc degajarea abundentă a hidrogenului pe suprafața electrodului, aprox.  $-1.6\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$  valoarea densității curentului limită crește, aproape se dublează în ciclul 2 comparativ cu ciclul 1 după care se stabilizează, iar dacă polarizarea catodică se limitează imediat ce începe degajarea hidrogenului, aprox.  $-1,40 \text{ V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ , valoarea curentului limită scade cu numărul ciclului parcurs, acestea fiind și condițiile optime de studiu, știind că o degajare abundentă a hidrogenului are efect defavorabil asupra electrodului, conducând la apariția fisurilor și/sau la crearea unui mediu electrolitic în imediata apropiere a electrodului, care ar descompune electrodul perovskitic în  $\text{BaCoO}_{3-\delta}$  și  $\text{CoO}$  plus alți compuși ce conțin  $\text{Y}$  și  $\text{Co}$ .

Studiul voltametric al proceselor care au loc la interfața  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , la viteza de  $1 \text{ mV s}^{-1}$  este prezentat grafic în figurile 4.82a și b.

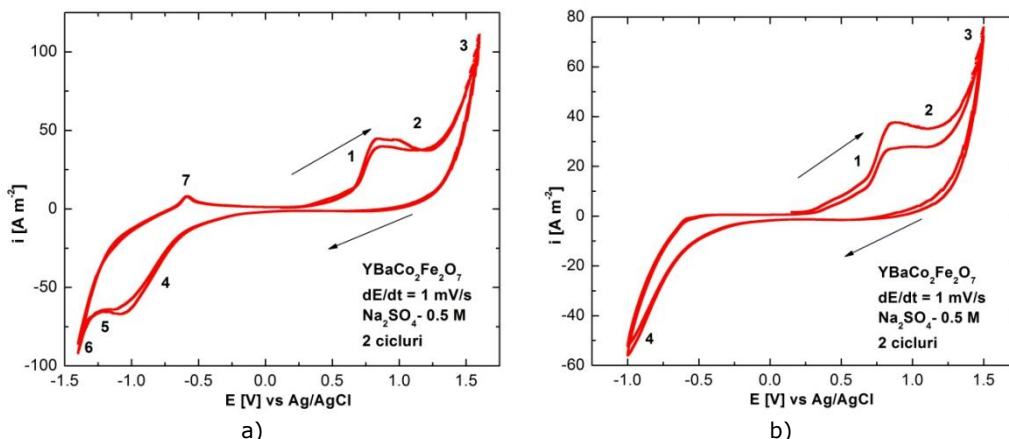


Fig. 4.82 - Voltamograme ciclice pe electrod de  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  -  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .

Se observă delimitarea tuturor proceselor care au loc la interfața electrod perovskitic/electrolit neutru, iar limitarea polarizării catodice până la procesul de reducere a ionilor trivalenți la ioni divalenți are ca efect dispariția picului (7), caracteristic oxidării Fe(II) la Fe(III) (figura 4.82.b). Se poate afirma că acest proces nu mai are loc în sistem datorită faptului că nu s-a ajuns la valoarea potențialului la care are loc procesul de reducere a Fe(III) din structura  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$ , acestea având loc la valori ale potențialului mai negative decât  $-1,00\text{V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ , valori la care s-au limitat în sens catodic determinările; astfel, singurele procese electrochimice înregistrate pe voltamogramele din figura 4.82.b sunt oxidarea ionilor de Co(II), degajarea oxigenului și reducerea catodică a ionilor Co(III) formați. Suprapunerea celor două cicluri ale voltamogramei indică un comportament cvasi-reversibil al sistemului studiat.

În studiile cronoamperometrice în mediu neutru, valorile potențialului caracteristic proceselor urmărite au fost determinate din reprezentarea grafică a voltamogramelor ciclice trasate la viteza de polarizare cea mai mică la care s-a lucrat ( $0,5\text{ mV s}^{-1}$ ) prezentate în figura 4.83, considerându-se  $E_{\text{ox}} = 1,00\text{ V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$ , corespunzător palierului de curent limită pentru procesul  $\text{Co}^{2+} \rightarrow \text{Co}^{3+} + e^-$  și  $E_{\text{degaj. oxigen}} = 1,50\text{ V}/\text{Ag}/\text{AgCl}$  pentru procesul de degajare a oxigenului pe suprafața electrodului.

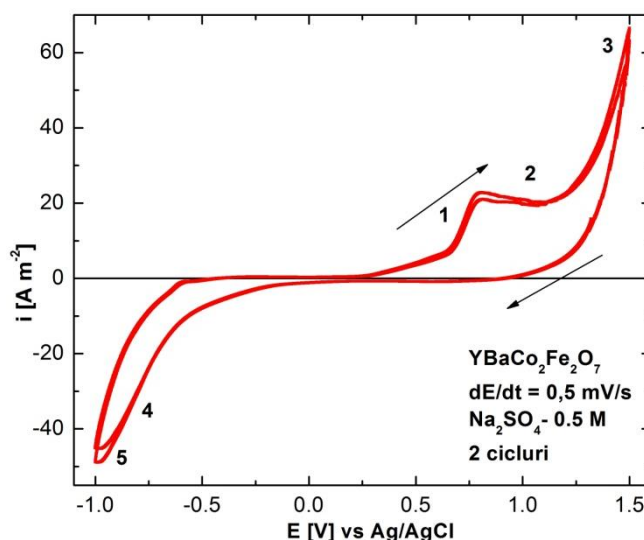


Fig. 4.83 – Voltamograme pe electrod de  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  -  $0,5\text{ mV s}^{-1}$ .

### c) Cronoamperometrie și cronopotențiometrie în soluție de $\text{Na}_2\text{SO}_4$ $0,5\text{ mol L}^{-1}$

Metodele cronoamperometrice utilizate în studiul capacității de oxidare și stocare a oxigenului de perovskitul  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  în  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5\text{ mol L}^{-1}$  sunt similare cu cele utilizate în mediul alcalin, iar rezultatele obținute sunt prezentate sub formă grafică în figura 4.84 și în tabelul 4.30. Din analiza datelor se observă că forma curbelor și valorile obținute sunt similare celor din mediul alcalin și putem afirma că în electrolit neutru comportarea acestui perovskit al cobaltului este similară cu comportarea din mediul alcalin, diferența fiind doar în determinările de cronopotențiometrie după etapa de cronoamperometrie, când intervalul dintre valoarea potențialului electrodului polarizat la  $E_{\text{ox}}$  și cel polarizat la  $E_{\text{degaj. oxigen}}$  este,

după o oră de relaxare la OCP, de aproximativ 200 mV în mediu neutru, comparativ cu 25 mV în mediu alcalin, ceea ce arată o primă influență favorabilă a electrolitului neutru în procesul de stocare a oxigenului în perovskitul studiat prin metode electrochimice.

Tabelul 4.30. Date de cronoamperometrie și cronopotențiometrie pentru sistemul YBaCo<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7,5</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>.

Cronoamperometrie			Cronopotențiometrie	
$E$ [V]/Ag/AgCl	$i_{final}$ [A m <sup>-2</sup> ]		$E_{final}$ [V] vs Ag/AgCl	
	$t = 15$ min	$t = 30$ min	$t = 30$ min	$t = 60$ min
1	9,86	7,15	0,619	0,622
1,50	58,11	54,02	0,778	0,836
	$t = 5$ min		$t = 30$ min	
- 1,00	-22,35		-0,178	

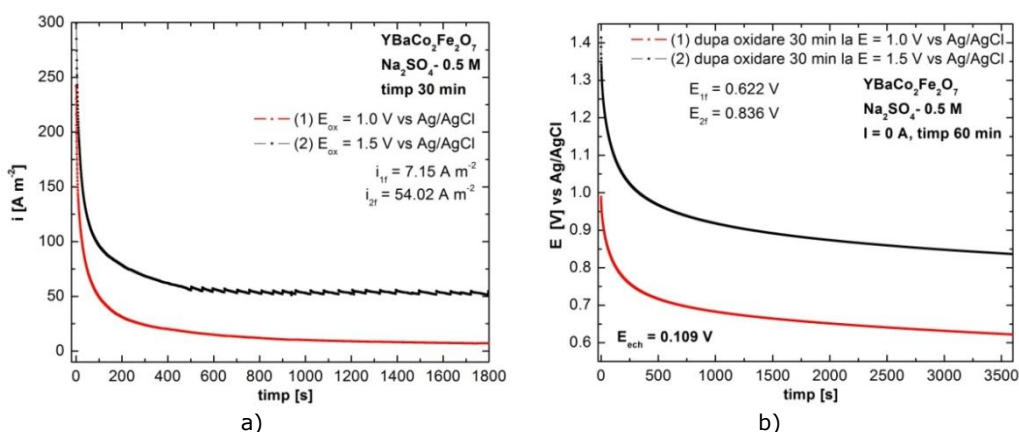


Fig.4.84 Studii electrochimice pentru sistemul YBaCo<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7,5</sub> - Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>: (a) cronoamperometrie, (b) cronopotențiometrie la curent zero imediat după etapa (a).

În figura 4.85 sunt prezentate variațiile excesului de oxigen  $\delta$  înregistrate din date de cronocoulometrie pentru sistemul YBaCo<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7,5</sub> / Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,5 mol L<sup>-1</sup>. S-a măsurat cantitatea de electricitate consumată în procesul de oxidare a electrozului perovskitic în timp la valoarea de  $E_{ox} = 1,00$  V/Ag/AgCl; ulterior a fost înregistrată aceeași mărime pentru procesul reversibil de reducere a formei oxidate a perovskitului la  $E_{Red} = -1,00$  V/Ag/AgCl, potențial la care, conform celor descrise anterior, are loc doar reducerea ionilor Co(III) din structura compusului.

Prin compararea datelor obținute în mediu neutru cu cele din mediu alcalin se observă a doua influență favorabilă a electrolitului neutru, care constă în faptul că prin oxidarea compusului la valoarea potențialului  $E_{ox}$ , corespunzătoare curentului limită, cantitatea de oxigen stocată în celula elementară a structurii cristaline este dublă în mediul neutru ( $2,92 \times 10^{-3}$  atomi/celulă elementară), față de mediul alcalin ( $1,44 \times 10^{-3}$  atomi/celulă elementară), în același interval de timp (30 minute). În ceea ce privește comportamentul în etapa de reducere, ceea ce echivalează cu cedarea oxigenului acumulat de perovskit, datele sunt comparabile, diferența nefiind atât de mare,  $9,60 \times 10^{-4}$  atomi de oxigen cedați/celulă elementară în mediu neutru, respectiv  $8,15 \times 10^{-4}$  atomi de oxigen cedați/unitatea cristalină în mediu alcalin în timp de 5 minute.

A treia influență favorabilă observată în mediu neutru în studiul proprietăților electrochimice ale perovskitului  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  constă în faptul că există posibilitatea de a evita participarea în reacțiile de la interfața electrod/electrolit a ionilor de Fe(III) din structura cristalină, dacă determinările se desfășoară până la potențialul de  $E_{\text{red}} = -1,00 \text{ V/Ag/AgCl}$ , acest fapt neputând fi evitat în mediu alcalin când ionii de Fe(III) sunt mult mai reactivi din punct de vedere electrochimic.

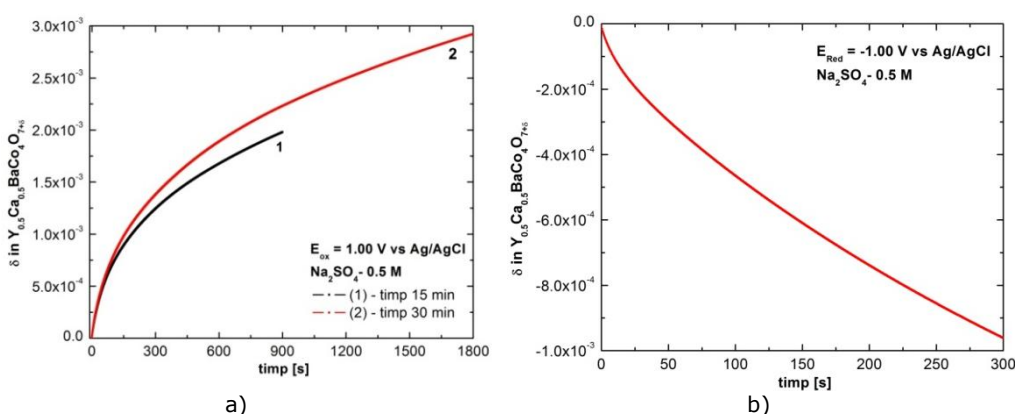


Fig. 4.85. Variația conținutului de oxigen  $\delta$  în timpul oxidării (a), respectiv reducerii (b) compusului  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$ .

De asemenea, similar cu determinările din mediu alcalin se poate calcula cu aproximație timpul necesar oxidării complete a perovskitului la valoarea potențialului  $E_{\text{ox}} = 1,00 \text{ V/Ag/AgCl}$ , respectiv reducerii formei oxidate a acestuia la stoechiometria inițială ( $E_{\text{red}} = -1,00 \text{ V/Ag/AgCl}$ ) utilizând metodele electrochimice în mediu neutru. Valorile duratelor de timp necesare pentru oxidarea la  $\delta_{\text{max}/2} = 0,5$  și  $\delta_{\text{max}} = 1$ , respectiv reducerea la  $\delta_{\text{max}/2} = 0,5$  și stoechiometria inițială a compusului  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5+\delta}$  ( $\delta_{\text{min}} = 0$ ) în mediu neutru sunt prezentate în tabelul 4.31.

Tabelul 4.31 Duratele de timp necesare oxidării, respectiv reducerii compusului  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5+\delta}$  prin metode electrochimice.

Oxidare electrochimică	$t$ [ore]	Formula stoechiometrică	$t$ [ore]	Formula stoechiometrică
$E_{\text{ox}} = 1,00 \text{ V/Ag/AgCl}$	$\delta_{\text{max}/2} = 0,5$	$\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{8,0}$	$\delta_{\text{max}} = 1$	$\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{8,5}$
	123		210	
Reducere electrochimică	$t$ [ore]	Formula stoechiometrică	$t$ [ore]	Formula stoechiometrică
$E_{\text{red}} = -1,00 \text{ V/Ag/AgCl}$	$\delta_{\text{max}/2} = 0,5$	$\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{8,0}$	$\delta_{\text{min}} = 0$	$\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$
	71		137	

#### d) Studii de spectroscopie de impedanță electrochimică pe compusul $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$ în mediu neutru

Oxidarea electrodului  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  în mediu neutru a fost urmărită prin înregistrarea spectrelor de impedanță la două valori ale potențialului,  $E = 0,50 \text{ V}$  respectiv  $E = 0,75 \text{ V}$ , acestea fiind prezentate în figura 4.86. Spectrele au fost înregistrate la frecvențe cuprinse între  $100 \text{ kHz}$  și  $0,01 \text{ Hz}$  și descriu comportarea perovskitului  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  la oxidare în soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ .

Se remarcă și în acest caz, prezența în reprezentările în planul complex a unui semicerc la frecvențe mari atribuit transferului de sarcină, urmat de o porțiune

liniară cu panta  $-0,6$  în domeniul frecvențelor medii și de o porțiune liniară cu panta  $-1$  în domeniul frecvențelor joase, caracteristică unui element de difuzie Warburg. De asemenea, în diagramele Bode se constată că unghiul de fază tinde către  $-45^\circ$  la frecvențe joase, indicând existența unui proces de difuzie.

Circuitul echivalent utilizat pentru modelarea datelor de impedanță este identic cu cel propus pentru oxidarea  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  în mediu bazic și cuprinde elemente de circuit caracteristice pentru etapa de transfer de sarcină și pentru reacția de formarea, respectiv etapa de difuzie a ionilor  $\text{O}^{2-}$ .

Rezultatele modelării pe baza acestui circuit echivalent sunt prezentate în tabelul 4.32.

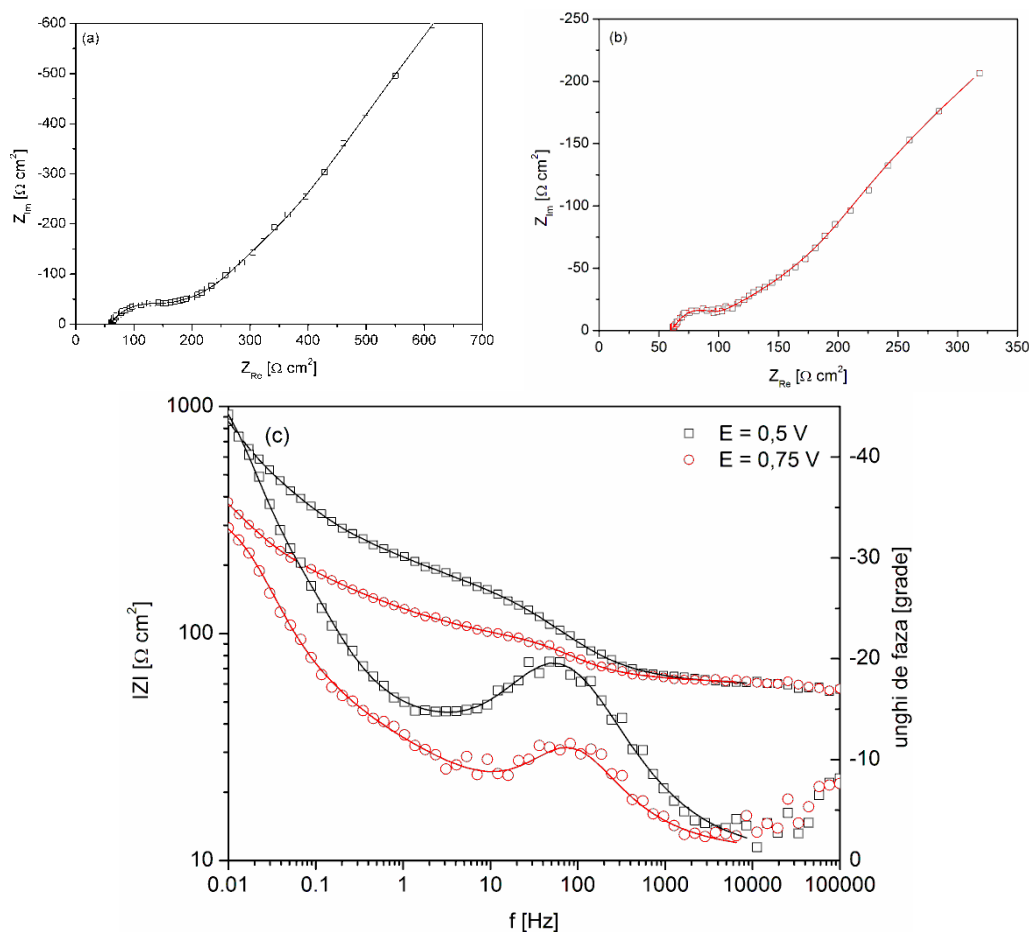


Fig. 4.86. Diagramele Nyquist (a, b) și Bode (c) înregistrate pentru oxidarea  $\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$  în  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  pentru diferite valori ale potențialului de electrod. Datele experimentale sunt reprezentate prin simboluri deschise iar rezultatele fitării printr-o linie continuă.

Pe baza valorilor obținute se poate aprecia că odată cu deplasarea potențialului spre valori mai pozitive situate în domeniul curentului limită, rezistența la transfer de sarcină scade, ajungând la aceleași valori ca și în mediu bazic. În

același timp rezistența la difuzie și constanta de timp a difuziunii cresc ușor, arătând că procesul global devine controlat de etapa de difuzie.

Tabelul 4.32. Parametri determinați pentru circuitul echivalent în procesul de oxidare  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  în mediu neutru.

<b>Parametrul</b>	<b><math>E = 0,50 \text{ V}</math></b>	<b><math>E = 0,75 \text{ V}</math></b>
$R_{\text{Ohm}} [\Omega \text{ cm}^2]$	57,5 (2,0%)	56,5 (2,0%)
$T [\text{F cm}^{-2} \text{ s}^{-1}]$	$2,17 \times 10^{-4}$ (3,0%)	$1,60 \times 10^{-4}$ (19,4%)
$n$	0,76 (4,1%)	0,92 (4,7%)
$R_{\text{ct}} [\Omega \text{ cm}^2]$	75,4 (14,2%)	22,6 (11,4%)
$Z_0 [\Omega \text{ cm}^2 \text{ s}^{-1/2}]$	0,0098 (5,8%)	0,0261 (31,2%)
$k [\text{s}^{-1}]$	0,34 (18,2%)	0,45 (30,2%)
$R'_w [\Omega \text{ cm}^2]$	7,7 (43,8%)	17,7 (17,1 %)
$\tau_D [\text{s}]$	0,0013 (fixat)	0,0127 (fixat)
$\phi$	0,26 (7,1%)	0,21 (4,8%)
$R [\Omega \text{ cm}^2]$	117,3 (8,4%)	125,1 (39,8%)
$C [\text{F cm}^{-2}]$	0,0101 (19,8%)	0,0171 (18,9%)
$\chi^2$	$3,3 \times 10^{-4}$	$5,6 \times 10^{-4}$

Constanta de viteză a reacției chimice este cu un ordin de mărime mai mare decât cea obținută în mediu bazic, deci reacția de formare a ionului oxid decurge mai ușor în mediu neutru.

Datele obținute în urma măsurărilor de impedanță arată că în mediu neutru procesul global de inserție a oxigenului este controlat tot de viteza reacției chimice, care însă decurge mai ușor decât în mediu bazic, confirmând rezultatele obținute prin cronoamperometrie, referitoare la dublarea cantității de oxigen stocate în mediu neutru.



## 4.4. Studii efectuate pe compusul CaBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub>

### 4.4.1 Preparare

Compusul CaBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (masa molară 525,14 g mol<sup>-1</sup>), denumit prescurtat Ca-114, a fost obținut prin substituția ionilor de ytriu din compusul YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> prezentat în subcapitolul 4.1. Acest compus face parte din seria perovskitelor cobaltului cu structura stratificată de tip 114, la nivelul rețelei cristaline hexagonale sau ortorombice, specifice compusului Y-114, având loc o distorsionare semnificativă, ca urmare a introducerii ionilor divalenți de Ca<sup>2+</sup> în locul ionilor trivalenți de Y<sup>3+</sup> [275-277]. Metodele de preparare a perovskitelor Ca-114 sunt identice cu cele descrise la punctul 4.1.1. pentru prepararea compusului Y-114.

### 4.4.2 Caracterizarea structurală prin difractometrie de raze X

Spectrul de raze X al compusului CaBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (PDF Number 00-056-0385) a fost indexat de către V.Caignaert și colab. în 2009, prezentat în figura 4.87, iar spectrul de raze X obținut pentru compusul preparat în laborator și utilizat în determinările experimentale este prezentat în figura 4.88 după rafinare cu ajutorul programului FoolProof, fiind specificați și parametrii geometrici ai rețelei cristaline.

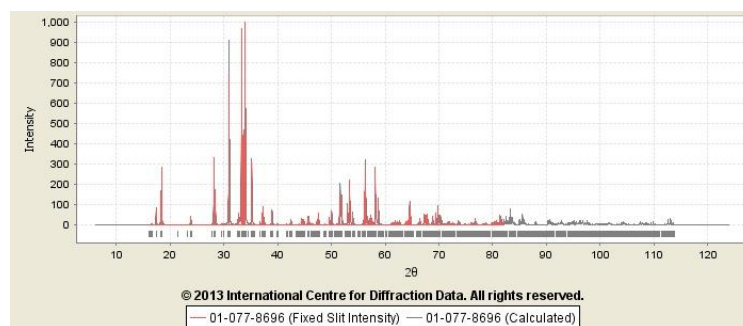


Fig.4.87. Spectrul de raze X al compusului CaBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> (PDF Number 01-077-8696).

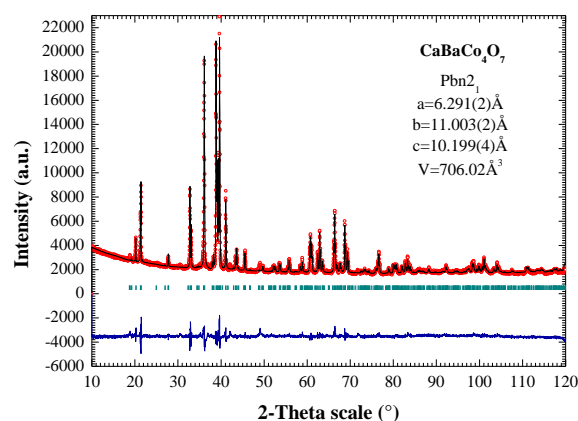


Fig.4.88. Spectrul de raze X al perovskitelor CaBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> preparat; Inserat: parametrii celulei elementare.

### 4.4.3 Caracterizarea morfologică prin SEM

Micrografiile SEM pentru electrodul de  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  după preparare sunt prezentate în figura 4.89 și după oxidarea electrochimică, în figura 4.90.

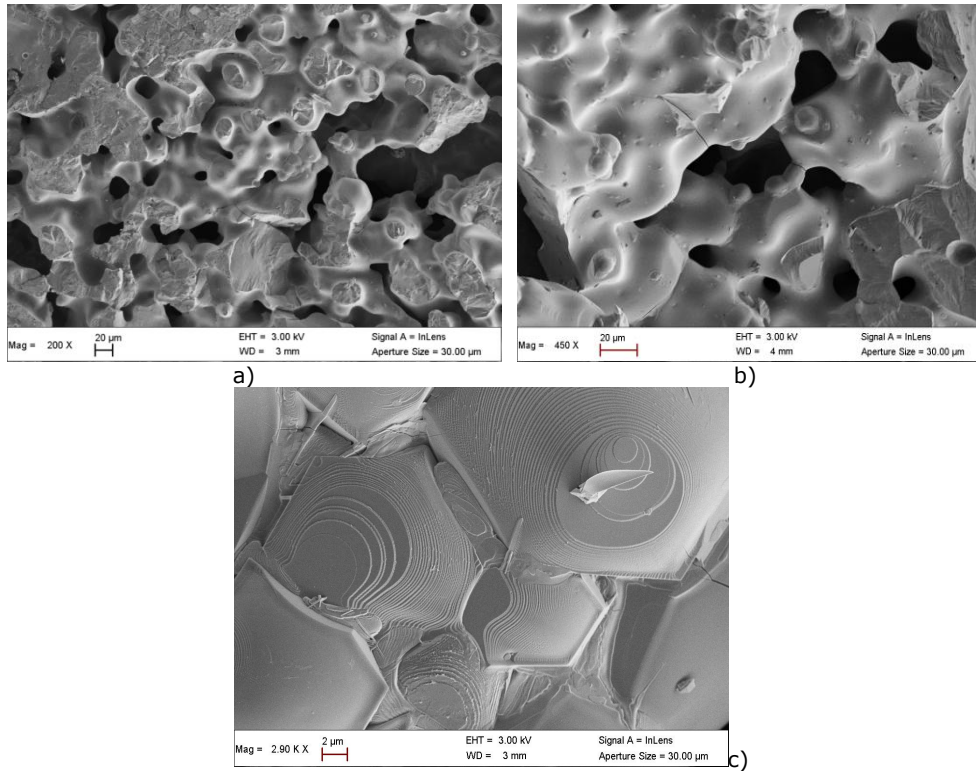
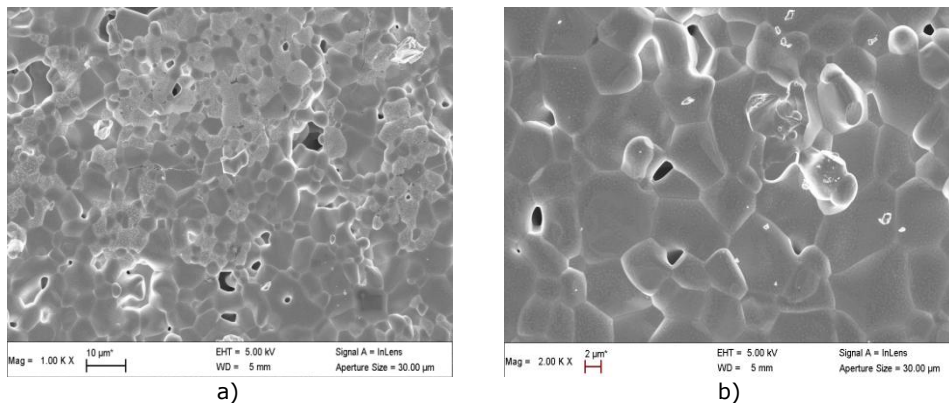
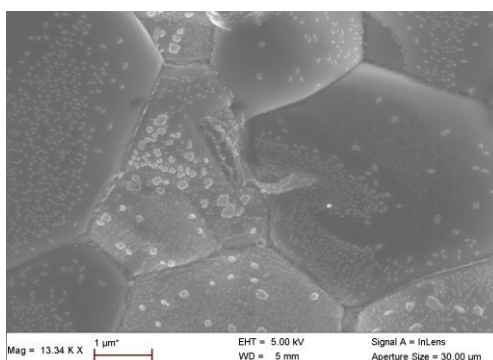


Figura 4.89. Micrografiile SEM ale compusului  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  după preparare.

Din analiza acestora se observă că electrodul de Ca-114 are o structură poroasă, cu un număr mare de canale care favorizează atât pătrunderea electrolitului, cât și adsorbția/desorbția oxigenului în interiorul acestuia. După etapa de oxidare electrochimică se observă o compactizare a suprafeței electrodului.



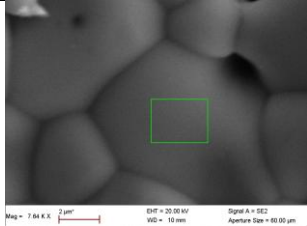
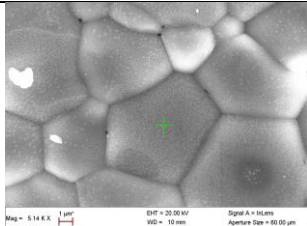


c)

Figura 4.90. Micrografii SEM ale compusului Ca-114 după oxidare electrochimică.

Analiza EDAX s-a efectuat în 4 puncte ale electrodului confecționat din perovskitul  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  imediat după preparare și după efectuarea studiilor electrochimice. Procentele atomice medii ale celor 3 metale din compoziția perovskitului obținute sunt prezentate în tabelul 4.33. Deși este o metodă semicantitativă, rezultatele confirmă compoziția perovskitului Ca-114.

Tabelul 4.33. Procentele medii ale atomilor metalelor din compoziția Ca-114.

Formula perovskitului: $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$			
		% atomi teoretic	% atomi experimental
		Ca	16.66
	Ba	16.66	18.17
	Co	66.68	66.02
a) după preparare			
		% atomi	% atomi
		Ca	16.66
	Ba	16.66	18.25
	Co	66.68	65.11
b) după oxidare electrochimică			

#### 4.4.4. Studii termogravimetrice

Similar cu studiile termice efectuate pe compusul Y-114, comportamentul termic al compusului  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  a fost investigat în flux de oxigen pentru a se studia capacitatea de acceptare/cedare a oxigenului în structura acestui perovskit. Măsurătorile termogravimetrice au fost efectuate în intervalul de temperatură 30 - 700°C cu o viteză de încălzire de 5 K/min. Limita superioară a temperaturii a

fost aleasă din considerentele explicate la punctul 4.1.5. În figura 4.91 este prezentată curba TG înregistrată pentru perovskitul  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  în flux de oxigen.

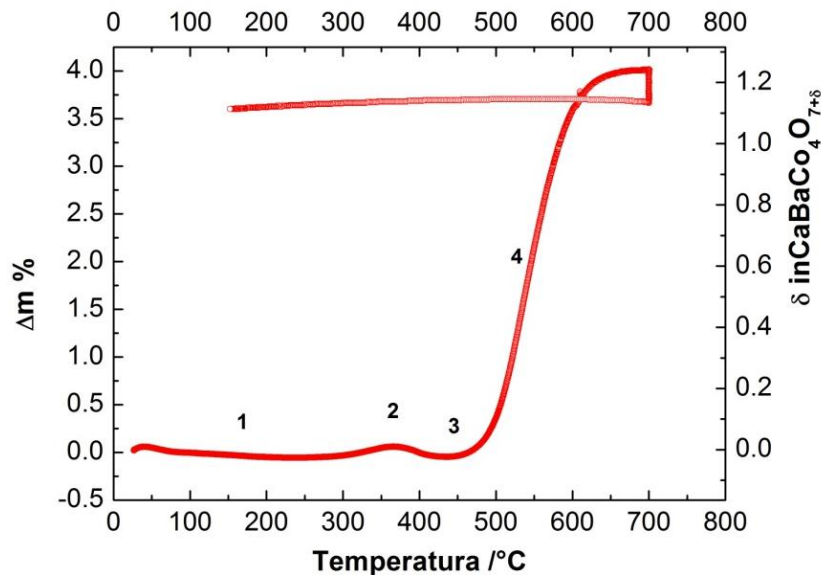


Fig.4.91. Variația masei perovskitului  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  și a cantității de oxigen acceptată/cedată în timpul încălzirii cu o viteză de 5 K/min în flux de oxigen.

Din analiza curbei TG se observă o comportare, la încălzire în flux de oxigen, puțin diferită a compusului Ca-114 comparativ cu cea a Y-114. Variațiile masei în timpul determinărilor TG se datorează acceptării, respectiv cedării de oxigen în și din perovskit. În primul interval cuprins între 30 și 300°C (1) are loc o ușoară scădere a masei oxidului mixt de aproximativ 0,15%, datorată compactizării rețelei cristaline a perovskitului. După temperatura de 300°C (2) are loc o creștere a masei oxidului mixt de aproximativ 0,3%, până la 375°C, ca urmare a adsorbției oxigenului din fluxul gazos. Cantitatea de oxigen introdusă în perovskit este mică, știind că 1 atom de oxigen reprezintă 3,04% din masa molară a perovskitului studiat și reprezintă 1/3 din cantitatea de oxigen acceptată în structura compusului Y-114 în același interval. După 375°C, întregul exces de oxigen acumulat în compus este cedat până la 450°C (3). Reacția reversibilă care descrie comportamentul Ca-114 în intervalele 1-3 din figura 4.91 este:



După temperatura de 475°C, are loc o acumulare puternică de oxigen din fluxul gazos în structura perovskitului, cu o creștere a masei compusului de aproximativ 4% ceea ce corespunde unui maxim a valorii  $\delta = 1,25$ . Acest comportament este datorat distrugerii rețelei perovskitice a compusului  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  cu formarea compușilor  $\text{CaCo}_2\text{O}_4$ ,  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ,  $\text{BaCoO}_{2.6}$ ,  $\text{BaCoO}_3$ , așa cum se observă în spectrele de raze X prezentate în figura 4.92.

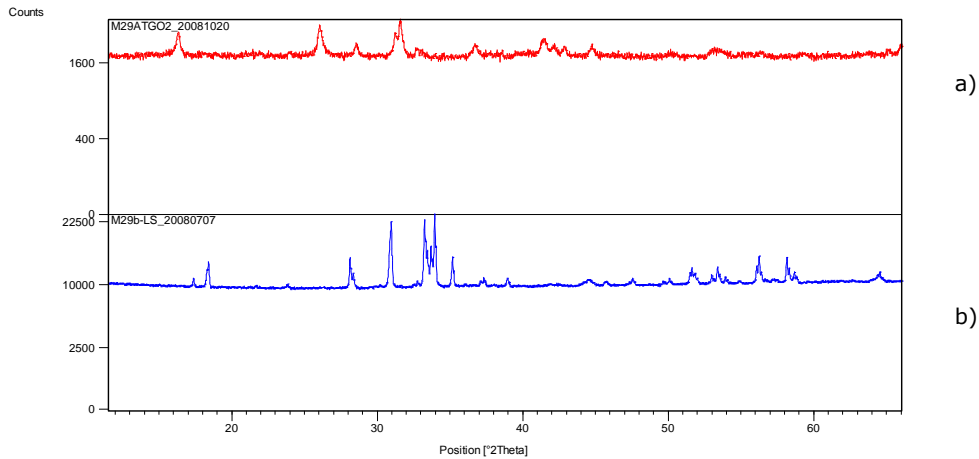


Fig.4.92. Spectre de raze X: a probei supuse tratamentului termic la  $700^\circ\text{C}$  (a) și a probei inițiale de  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  (b).

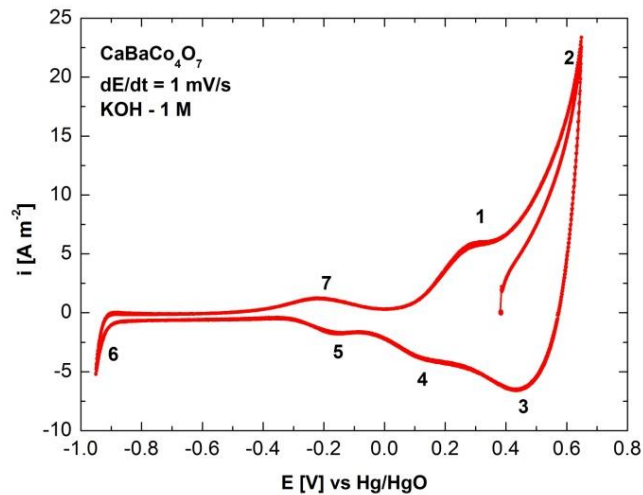
#### 4.4.5. Studii electrochimice în mediu alcalin

Din punctul de vedere al studiilor electrochimice efectuate și prezentate în ceea ce urmează, este relevant să menționăm că raportul numărului de cationi de  $\text{Co}^{2+}$  și  $\text{Co}^{3+}$  din celula elementară a compusului Ca-114 este de 1:1, comparativ cu 3:1 în Y-114 [278].

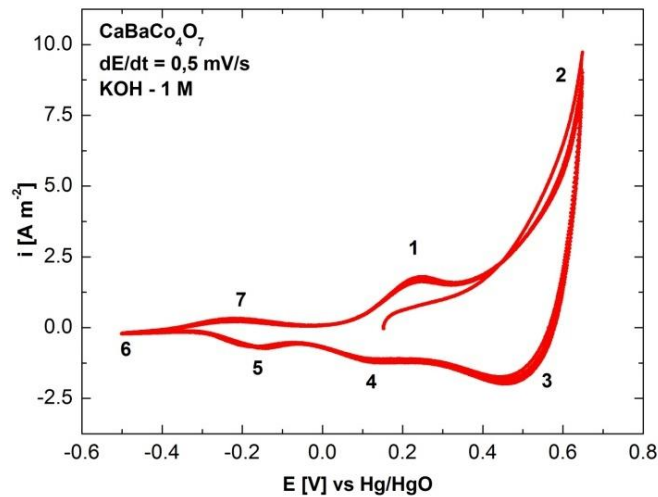
Determinările experimentale au fost efectuate în condiții similare cu cele descrise anterior pentru cei trei perovskiti ai cobaltului din seria 114 studiați.

Separarea picurilor și palierelor caracteristice proceselor care au loc la interfața  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7 - \text{KOH}$   $1 \text{ mol L}^{-1}$  a fost evidențiată la viteze mici de polarizare, de maxim  $1 \text{ mV s}^{-1}$ . În figura 4.93 sunt prezentate voltamogramele ciclice (3 cicluri) trasate pe electrod de  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ , la o viteză de polarizare de  $1 \text{ mV s}^{-1}$ , în intervalul de potențial cuprins între degajarea anodică a oxigenului și degajarea catodică a hidrogenului, pornind de la OCP, în sens anodic. Comportamentul electrochimic al Ca-114 este similar cu cel al Y-114.

Din analiza curbelor ciclice se observă 7 procese distincte care au loc la interfața electrod/electrolit alcalin. Pornind de la potențialul în circuit deschis, la polarizarea anodică a interfeței, apare un palier net de curent (1) atribuit oxidării  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}} + \text{e}^-$ . La potențiale mai pozitive are loc reacția de degajare a oxigenului (2). La parcurgerea domeniului de potențial în sens invers, se înregistrează un pic catodic de mare intensitate (3), datorat reducerii oxigenului remanent atât pe suprafață cât și în porozitățile electrodului de lucru. La deplasarea potențialului electrodului de lucru spre valori mai negative, se înregistrează un palier catodic (4) la o valoare a potențialului de  $0,15 \text{ V/Hg/HgO}$  asociat procesului de reducere  $\text{Co}^{\text{III}} + \text{e}^- \rightarrow \text{Co}^{\text{II}}$ . La potențiale mai negative decât  $-0,05 \text{ V/Hg/HgO}$  are loc procesul de reducere al ionilor de  $\text{Co}(\text{II})$ , din structura perovskitului, la cobalt metalic (5), conform reacției:  $\text{Co}^{\text{II}} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$ . La valori și mai negative, începe degajarea hidrogenului pe suprafața electrodului de lucru (6). Scanarea potențialului de lucru în sens anodic până la OCP conduce la obținerea picului (7), de mică intensitate, la o valoare a potențialului de aproximativ  $-0,2 \text{ V/Hg/HgO}$ , datorat procesului de oxidare a cobaltului metalic la ioni  $\text{Co}(\text{II})$ .

Fig.4.93. Voltamograme ciclice (3 cicluri) pe electrod de  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  -  $1 \text{ mV s}^{-1}$ .

Procesele catodice de reducere a ionilor de  $\text{Co(II)}$  și de degajare a hidrogenului pe suprafața electrodului pot conduce la distrugerea, atât a rețelei perovskitice a Ca-114, cât și a electrodului de lucru. Aceste influențe nefavorabile se pot evita sau diminua prin îngustarea intervalului de polarizare în sens catodic, așa cum se poate observa în figura 4.94, în care sunt prezentate voltamograme ciclice (3 cicluri) trasate la o viteză de polarizare de  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Fig.4.94. Voltamograme ciclice (3 cicluri) pe electrod de  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  -  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ .

În figurile 4.93 și 4.94 se observă că valorile densităților de curent corespunzătoare palierului limită de oxidare a ionilor de  $\text{Co(II)}$  sunt mici, ceea ce înseamnă că interfața electrod perovskitic-electrolit este străbătută de o mică cantitate de electricitate. În încercarea de a crește conductivitatea electrodului, s-a utilizat pasta de carbon, într-un procent de 15% la confecționarea electrozilor sub

formă de discuri. Această pastă este inertă din punct de vedere electrochimic în domeniul de potențial în care s-au efectuat determinările.

Pe un astfel de electrod,  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7 + 15\% \text{C}$ , s-au trasat voltamogramele ciclice (5 cicluri) la o viteză de polarizare de  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ , prezentate în figura 4.95, pe care se pot evidenția mult mai bine cele 7 procese caracteristice care au loc la interfața Ca-114/electrolit alcalin [278].

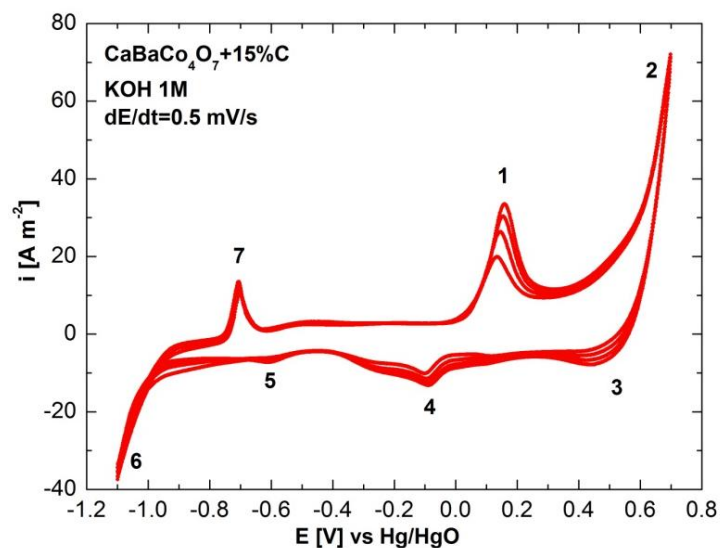


Fig.4.95. Voltamograme ciclice (5 cicluri) pe electrod de  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  -  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Se observă, de asemenea, că prin utilizarea unui electrod preparat conform descrierii de mai sus, sunt favorizate procesele anodice de oxidare și că valoarea densității de curent anodic corespunzătoare procesului de oxidare a ionilor de  $\text{Co(II)}$  a crescut de la 2 la  $35 \text{ A m}^{-2}$ .

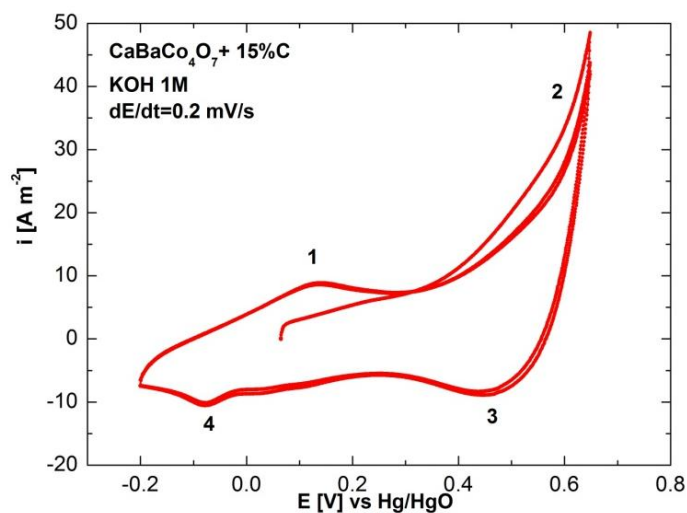


Fig.4.96. Voltamograme ciclice (3 cicluri) pe electrod de  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  -  $0,2 \text{ mV s}^{-1}$ .

Prin îngustarea intervalului de potențial în sens catodic, până la valoarea de  $-0,2$  V/Hg/HgO, se obțin voltamograme ciclice în care sunt evidențiate doar procesele electrochimice caracteristice studiilor capacității de acceptare/cedare a oxigenului de către perovskitul Ca-114 prin metode electrochimice. În figura 4.96 sunt prezentate astfel de voltamograme, trasate la o viteză de polarizare foarte mică, de  $0,2$   $\text{mV s}^{-1}$ . Din analiza lor se observă că, în domeniul de potențial ales, se înregistrează doar procesele anodice de oxidare a ionilor Co(II) și de degajare a oxigenului, respectiv de reducerea a oxigenului remanent și a ionilor de Co(III) din structura perovskitului.

De asemenea, se observă că prin utilizarea unui astfel de electrod, la scanarea intervalului de polarizare inițial, cuprins între degajarea oxigenului și degajarea hidrogenului, la valori ale vitezei de polarizare de peste  $10$   $\text{mV s}^{-1}$ , pe voltamograma ciclică (figura 4.97), nu apar înregistrate palierele corespunzătoare procesului de reducere a ionilor Co(II) la Co metalic și celui invers, de oxidare.

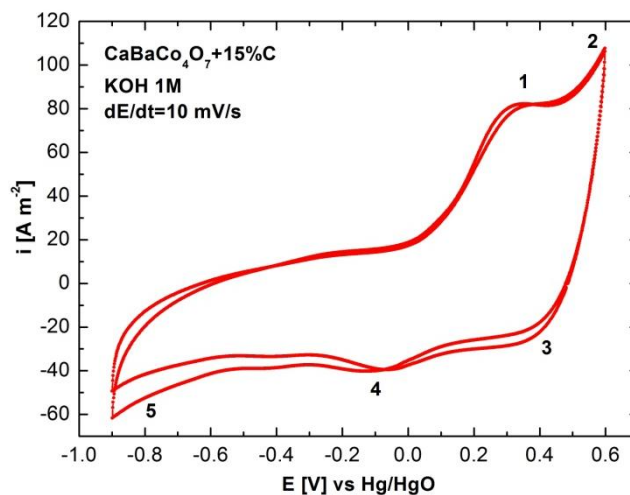


Fig.4.97. Voltamograme ciclice (2 cicluri) pe electrod de  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  -  $10$   $\text{mV s}^{-1}$ .

Capacitatea de oxidare a perovskitului Ca-114 în mediu alcalin a fost studiată și prin studii de cronoamperometrie și cronopotențiometrie. Oxidarea s-a efectuat prin cronoamperometrie la o valoare a potențialului  $E = 1,00$  V/Hg/HgO corespunzător procesului de degajare a oxigenului pe suprafața electrodului de  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ . S-a ales această valoare a potențialului considerând că prezența oxigenului gazos în sistemul electrochimic ar constitui un avantaj pentru a obține un randament de oxidare cât mai ridicat și implicit un exces de oxigen  $\delta$  cât mai mare în  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ .

Oxidarea compusului  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  prin cronoamperometrie a fost urmată de studii de cronopotențiometrie la curent zero.

În figura 4.98 a și b sunt prezentate două seturi de determinări cronoamperometrice timp de 200, respectiv 300 de ore, urmate de cronopotențiometrie la curent zero, timp de 48 de ore. Duratele de timp atât de mari au fost alese pe baza rezultatelor prezentate anterior la analiza termică și de voltmetria ciclică când s-a observat că procesul de oxidare al Ca-114 decurge cu viteză mică.



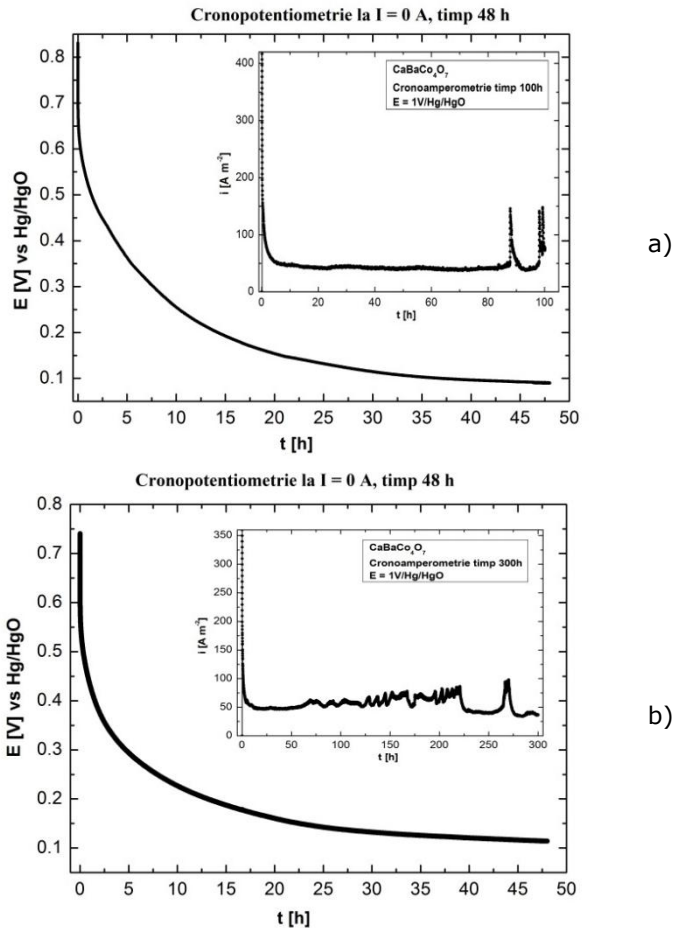


Fig.4.98. Cronopotențimetrie la  $I = 0$  A după cronoamperometrie la  $E = 1,00$  V/Hg/HgO pe electrod de  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  în  $\text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$  timp de 200 de ore (a) și 300 de ore (b).

Valoarea potențialului inițial, la OCP, considerat potențial de echilibru al interfeței  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_{7+\delta} / \text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$  pentru  $\delta = 0$ , a fost pentru ambele determinări  $E = 0,075$  V/Hg/HgO. După oxidare timp de 200, respectiv 300 de ore și relaxare la  $I = 0$  A, timp de 48 de ore, valorile potențialelor la OCP sunt  $E = 0,091$  V/Hg/HgO, respectiv  $E = 0,114$  V/Hg/HgO, ceea ce înseamnă că echilibrul sistemului este deplasat spre valori mai pozitive ca urmare a oxidării perovskitului Ca-114.

Studii referitoare la variația excesului de oxigen ( $\delta$ ) introdus în structura cristalină a Ca-114 funcție de timp, duratele de timp necesare oxidării compusului  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  prin metode electrochimice la diferite valori ale excesului de oxigen  $\delta$ , precum și determinări în mediu de electrolit neutru vor constitui obiectul unor cercetări ulterioare.

#### 4.4.6. Oxidarea chimică

Studiul capacității de acceptare/cedare a oxigenului în structura compusului Ca-114 preparat s-a efectuat și prin oxidare chimică într-un amestec oxidant compus din hipoclorit de sodiu 97% și hidroxid de potasiu, în condițiile prezentate la 4.1.8. S-au efectuat seturi de determinări la diferite intervale de timp, cuprinse între 1 și 4 săptămâni. Conținutul de oxigen din perovskit s-a determinat folosind titrarea iodometrică.

Rezultatele obținute sunt prezentate în tabelul 4.34 și se observă că pentru oxidarea perovskitului Ca-114, conținutul maxim de oxigen obținut după oxidarea chimică a fost 7,55, cu un exces de  $\delta = 0,55$  față de etapa de preparare, într-un interval de timp de 4 săptămâni.

Tabelul 4.34. Conținutul de oxigen și valența medie a ionilor de cobalt din compusul Ca-114 după oxidare chimică, obținute prin titrare iodometrică.

Etapa	Timp oxidare	Număr de oxidare mediu a ionilor de cobalt	$\delta$	CaBaCo <sub>4</sub> O <sub>7+<math>\delta</math></sub>
După preparare	-	2,50	-0,01	CaBaCo <sub>4</sub> O <sub>6,99</sub>
Oxidare chimică în NaClO + KOH	1 săptămână	2,62	0,23	CaBaCo <sub>4</sub> O <sub>7,23</sub>
	2 săptămâni	2,69	0,38	CaBaCo <sub>4</sub> O <sub>7,38</sub>
	3 săptămâni	2,75	0,50	CaBaCo <sub>4</sub> O <sub>7,50</sub>
	4 săptămâni	2,78	0,55	CaBaCo <sub>4</sub> O <sub>7,55</sub>

Așa cum s-a prezentat anterior, oxidarea compusului CaBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> la CaBaCo<sub>4</sub>O<sub>7+ $\delta$</sub>  este posibilă prin trei metode: tratament termic, oxidare chimică și oxidare electrochimică. În tabelul 4.35 sunt prezentate comparativ rezultatele obținute pentru conținutul de oxigen, precum și valența medie a ionilor de cobalt din compusul Ca-114, după oxidarea prin aceste metode.

De asemenea, au fost înregistrate spectre de raze X pentru probele de CaBaCo<sub>4</sub>O<sub>7+ $\delta$</sub>  oxidate prin aceste metode, fiind prezentate în figura 4.99.

Tabelul 4.34. Conținutul de oxigen și valența medie a ionilor de cobalt din compusul Ca-114 după oxidare prin diferite metode obținute prin titrare iodometrică.

Metoda	Timp oxidare	Număr de oxidare mediu a ionilor de cobalt	$\delta$	CaBaCo <sub>4</sub> O <sub>7+<math>\delta</math></sub>
După preparare	-	2,50	-0,01	CaBaCo <sub>4</sub> O <sub>6,99</sub>
Tratament termic la 300°C	-	2,63	0,25	CaBaCo <sub>4</sub> O <sub>7,25</sub>
Tratament termic la 700°C	-	-	1,22	Se distruge structura Ca-114
Oxidare chimică în NaClO + KOH	4 săptămâni	2,78	0,55	CaBaCo <sub>4</sub> O <sub>7,55</sub>
Oxidare electrochimică în KOH, E <sub>ox</sub> = 1,00 V	100 ore	2,67	0,33	CaBaCo <sub>4</sub> O <sub>7,33</sub>
	200 ore	2,81	0,62	CaBaCo <sub>4</sub> O <sub>7,62</sub>

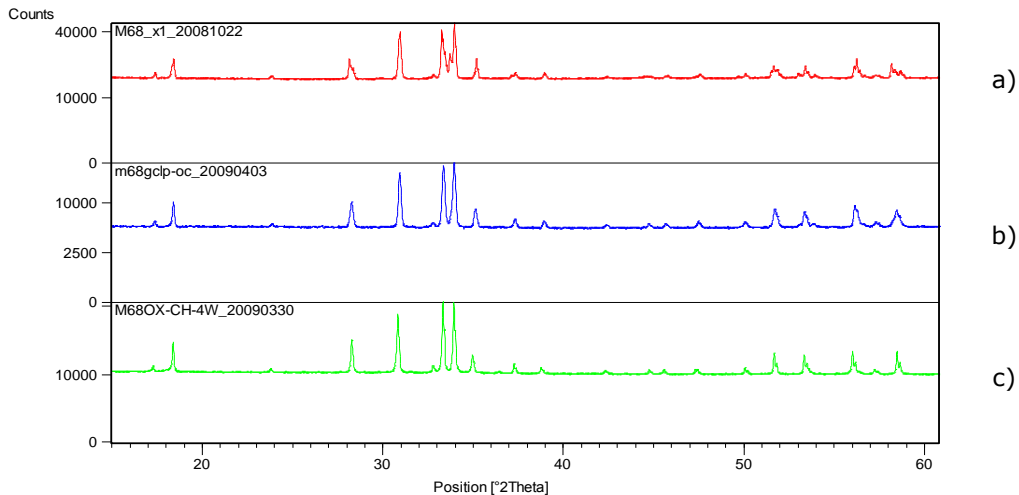


Fig.4.99. Spectre de raze X pentru probe de perovskit  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ :  
 a) după preparare ( $\delta = 0,01$ ), b) după oxidare electrochimică 200 de ore ( $\delta = 0,62$ )  
 c) după oxidare chimică timp de 4 săptămâni ( $\delta = 0,55$ ).

Spectrele de raze X ale compusului  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_{7,5}$  au fost rafinate cu ajutorul programului FoolProof, fiind propuse două sisteme de cristalizare, hexagonal și ortorombic, caracteristice perovskitelor stratificați de tip 114, pentru care au fost calculați parametrii geometrici ai rețelei cristaline. Rezultatele obținute sunt prezentate în figurile 4.100 și 4.101.

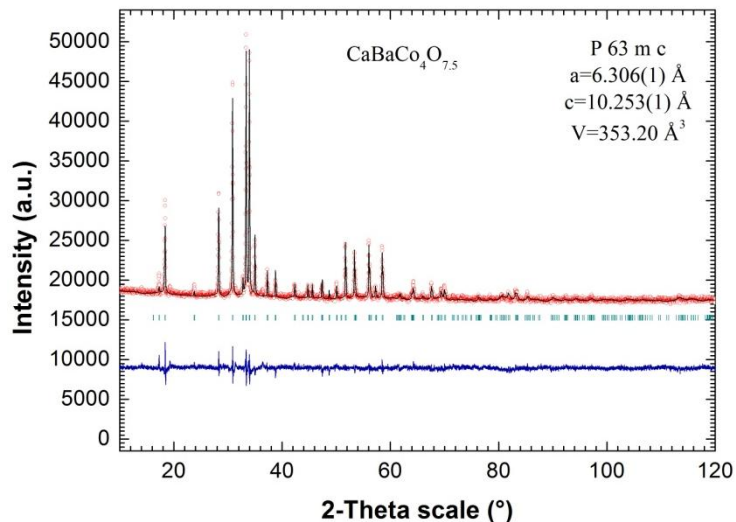


Fig.4.100. Spectru de raze X al perovskitelui  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_{7,5}$ ; sistem de cristalizare hexagonal;  
 Inserat: parametrii celulei elementare.

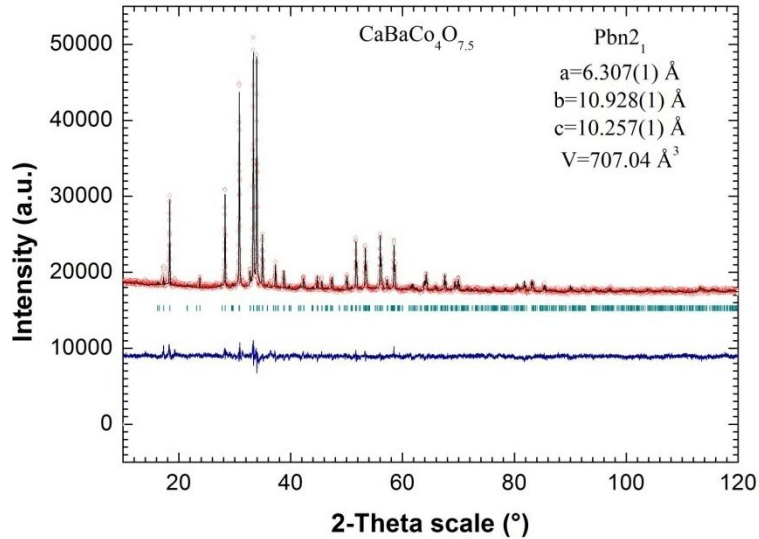


Fig.4.101. Spectru de raze X al perovskitului  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_{7,5}$ ; Sistem de cristalizare ortorombic; Inserat: parametrii celulei elementare.

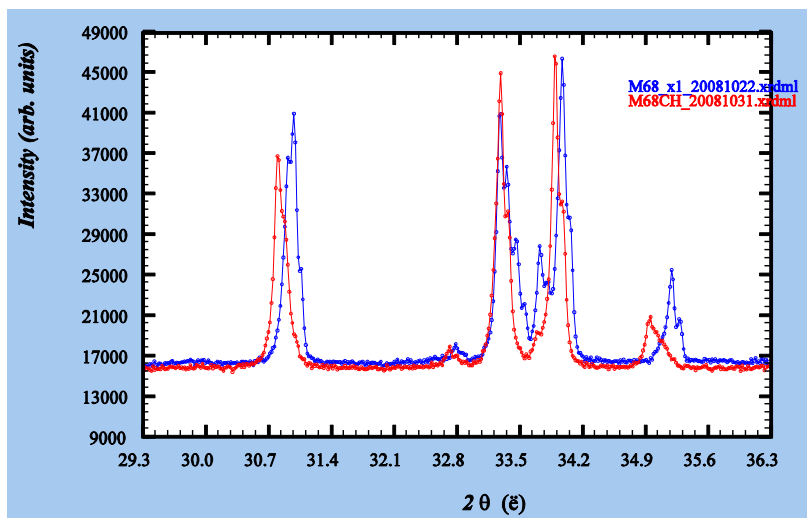


Fig.4.102. Comparație între spectrele de raze X al perovskitului  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  și  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_{7,5}$ .

Din analiza comparativă a spectrelor de raze X al compusului preparat  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  cu cel al formei oxidate  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_{7,5}$  (figura 4.102), se observă că prin oxidare chimică sau electrochimică, structura distorsionată a Ca-114 ca urmare a substituției ionilor de  $\text{Y}^{3+}$  cu ioni de  $\text{Ca}^{2+}$ , se reorganizează în structura standard 114, caracteristică compusului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ .

## Capitolul 5. Concluzii finale

Partea experimentală a tezei conține studiile efectuate pe un număr de 6 perovskiți ai cobaltului cu structura stratificată de tip 112 și 114, referitoare la sinteza și caracterizarea acestora. Compușii studiați au fost:  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  și  $\text{CaBaCo}_2\text{O}_5$  cu structură stratificată de tip 112, respectiv  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ ,  $\text{YBaFe}_2\text{Co}_2\text{O}_{7,5}$ ,  $\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$  și  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  de tip 114.

Cercetările și contribuțiile originale ale tezei se referă la analiza comportării electrochimice a perovskiților cobaltului în medii apoase alcaline și neutre care prezintă o importanță deosebită pentru elucidarea mecanismelor care au loc atât la interfața perovskit/soluție de electrolit, cât și în interiorul compusului, precum și modul cum acestea influențează capacitatea de acceptare/cedare a oxigenului de către oxizi mici.

Pentru perovskiții stratificați ai cobaltului de tip 112 și 114 studiați, corelarea proprietăților structurale și morfologice cu proprietățile electrice și electrochimice au constituit metoda de studiu utilizată în partea experimentală.

Un alt aspect important în studiile experimentale pe acești perovskiți l-a constituit posibilitatea de substituție sau de dopare a lor; astfel se produc distorsiuni în rețeaua cristalină a cobaltaților stratificați de tip 112 și 114, care influențează atât proprietățile electrice și magnetice ale acestora, cât și comportamentul electrochimic în mediile studiate și procesul de acceptare/cedare a oxigenului în structura perovskitică. De asemenea, doparea acestora cu ioni de metale alcalino-pământoase oferă noi avantaje în utilizarea lor ca materiale catodice și deschide noi direcții de cercetare.

**Elementele de originalitate** se referă la:

- studiul comportării electrochimice a perovskiților cobaltului cu structura stratificată de tip 112 și 114 amintiți anterior, în medii alcaline și neutre, punându-se în evidență procesele care au loc la interfața electrod/soluție de electrolit;
- studiul capacității de oxidare a perovskiților studiați prin metode electrochimice;
- studii privind reversibilitatea proceselor de oxidare/reducere electrochimică a acestor perovskiți;
- utilizarea electrolitului neutru în studiile electrochimice ale perovskiților;
- determinarea excesului de oxigen introdus în compus prin metode electrochimice;
- determinarea duratelor de timp necesare oxidării compusului la diferite valori ale excesului de oxigen  $\delta$ ;
- caracterizarea comportării electrochimice a perovskitului în medii apoase prin spectroscopie de impedanță electrochimică;
- propunerea unor mecanisme de reacție pentru oxidarea și reducerea perovskiților în mediile electrochimice alcaline și neutre.

Complexitatea părții experimentale efectuate și prezentate detaliat în capitolele anterioare a constat în faptul că pentru cei 6 perovskiți studiați s-au parcurs următoarele etape:

**I** - Obținerea perovskiților și caracterizarea lor: preparare din precursori (metoda reacției în stare solidă și metoda sol gel), determinarea purității prin difracție de raze X și EDAX, prezentarea structurii cu ajutorul programului Diamond,

prepararea electrozilor, caracterizarea morfologică prin SEM, analize BET și studii ale comportării termice a perovskitelor în fluxuri de aer, oxigen și azot.

**II** - Studii electrochimice în medii apoase alcaline (KOH - 1 mol L<sup>-1</sup>) și neutre (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> - 0,5 mol L<sup>-1</sup>): determinarea potențialelor de echilibru, evidențierea proceselor care au loc la interfața electrod perovskitic/electrolit, influența vitezei de polarizare asupra proceselor de electod, influența polarizării anodice și catodice avansate, studiul reversibilității proceselor de oxidare-reducere a perovskitelor în medii apoase, propunerea unor mecanisme pentru procesele de oxidare și reducere a perovskitelor în mediile de electrolit utilizate și confirmarea acestora prin spectroscopie de impedanță electrochimică.

**III** - Studii ale capacității de oxidare a acestor perovskiti: cronoamperometrie cuplată cu cronopotentiometrie pentru oxidare electrochimică, oxidare prin metode termice, oxidare chimică, determinarea excesului de oxigen introdus în structura perovskitică, determinarea duratelor de timp necesare oxidării compușilor la diferite valori ale excesului de oxigen ( $\delta$ ), studiul influenței cantității suplimentare de oxigen introdusă în perovskit asupra structurii cristaline prin difracție de raze X și asupra morfologiei electrodului prin SEM.

**Caracteristicile comune**, atât pentru perovskiti stratificați de tip 112, cât și pentru cei de tip 114 studiați sunt următoarele:

- Metoda de preparare aleasă: reacție în stare solidă sau sol gel, se alege în funcție de microstructura dorită pentru electrodul ce urmează a fi utilizat în determinări electrochimice. Deși metoda sol-gel este recomandată pentru obținerea unui electrod cu o structură în care există mai mulți centri de cristalizare și cu dimensiuni ale granulelor mai mici, aceasta prezintă dezavantajul că se pot obține cantități de perovskit reduse (max 10 g).

- Morfologia electrozilor fabricați din perovskiti studiați prin SEM reliefează atât o structură complexă de tip granular, cu dimensiuni ale grăunților mari precum și prezența cavităților și a canalelor care favorizează accesul reactanților și implicit procesul de oxidare a perovskitelor. Imaginile SEM înregistrate după oxidarea electrochimică a perovskitelor prezintă o compactizare avansată a structurii electrodului;

- Perovskiti cobaltului studiați sunt sensibili la oxidare și la reducere prin metode electrochimice, atât în mediu alcalin, cât și în mediu neutru;

- Procesele de oxidare, respectiv reducere electrochimică a perovskitelor analizați sunt reversibile, atât în mediu alcalin, cât și neutru;

- Procesele de acceptare-cedare a unei anumite cantități de oxigen în structura cristalină prin metode electrochimice sunt, de asemenea, reversibile; acest fapt a fost demonstrat prin cicluri succesive de polarizare anodică și catodică la interval de timp constant.

- Datele de cronopotentiometrie, obținute după etapa de oxidare prin cronoamperometrie, efectuate pe cei 6 perovskiti indică influența favorabilă a degajării oxigenului pe electrod în timpul oxidării anodice, asupra excesului de oxigen introdus în rețeaua perovskitică, potențialul în circuit deschis, înregistrat după oxidare, arătând o polarizare spre valori mai pozitive a electrodului, ceea ce corespunde cu o cantitate mai mare de oxigen acceptată în structură în etapa de oxidare electrochimică.

Din datele obținute în studiile electrochimice efectuate în cele două medii apoase s-au determinat potențialele de echilibru ( $E_{ech}$ ), intervalele potențialelor corespunzătoare procesului de oxidare a perovskitelor ( $E_{Ox}$ ) și domeniile potențialelor

corespunzătoare curentului limită ( $E_{crt.lim}$ ) caracteristice sistemelor perovskit stratificat al cobaltului/electrolit. Aceste valori sunt prezentate în tabelul 6.1.

Tabel 6.1. Valorile  $E_{ech}$ ,  $E_{ox}$  și  $E_{crt.lim}$  caracteristice sistemelor perovskit/electrolit

Electrolit	Perovskit	$E_{ech}$ [V]/Ag/AgCl	$E_{ox}$ [V]/Ag/AgCl	$E_{crt.lim}$ [V]/Ag/AgCl
KOH 1M	YBaCo <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0,335	-0,34 ÷ 0,00	0,00 ÷ 0,20
	CaBaCo <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	-0,168	-0,17 ÷ 0,90	0,90 ÷ 1,50
	YBaCo <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	-0,195	-0,20 ÷ 0,20	0,20 ÷ 0,75
	YBaFe <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>7,5</sub>	-0,079	-0,08 ÷ 0,20	0,20 ÷ 0,50
	Y <sub>0,5</sub> Ca <sub>0,5</sub> BaCo <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	-0,020	-0,02 ÷ 0,45	0,45 ÷ 0,80
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5M	YBaCo <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,098	0,10 ÷ 1,15	1,15 ÷ 1,55
	CaBaCo <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,255	0,260 ÷ 0,65	0,65 ÷ 1,60
	YBaCo <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0,081	0,08 ÷ 1,45	1,45 ÷ 2,00
	YBaFe <sub>2</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>7,5</sub>	0,107	0,11 ÷ 0,80	0,80 ÷ 1,30
	Y <sub>0,5</sub> Ca <sub>0,5</sub> BaCo <sub>4</sub> O <sub>7</sub>	0,122	0,12 ÷ 1,25	1,25 ÷ 1,60

**Studiile pe perovskiți ai cobaltului cu structura stratificată de tip 112** au scos în evidență următoarele aspecte specifice acestei clase de compuși:

- Pe baza studiilor voltametrice a fost posibilă elaborarea unui mecanism asociat procesului de oxidare electrochimică a oxidului mixt YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, confirmat și prin spectroscopie de impedanță electrochimică. Acesta se bazează pe apariția unui gradient de activitate a oxigenului între stratul superficial al electrodului și masa oxidului mixt în timpul procesului de polarizare anodică, care echivalează cu difuzia acestuia în interiorul cristalului de YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5</sub>, simultan cu desfășurarea procesului de oxidare a ionilor Co(II) prezenți în stratul superficial;

- Datele de spectroscopie de impedanță electrochimică obținute demonstrează că viteza de difuzie a oxigenului în structura perovskitului este mult mai mică decât viteza de transfer de sarcină, cât și decât viteza de difuzie a ionilor hidroxil din interiorul soluției la interfață;

- În conformitate cu mecanismul propus, oxidarea ionilor Co(II) aflați pe suprafața electrodului în timpul procesului de polarizare anodică, la o valoare a potențialului aproape de OCP, este un proces controlat de reacția de transfer de sarcină. La potențiale mai pozitive, oxidarea ionilor de Co(II), cât și difuzia ionilor de oxigen în masa electrodului este controlată de procesul de difuzie a electrolitului;

- S-a calculat timpul necesar oxidării complete a perovskitului prin metode electrochimice în cele două medii apoase, știind că valoarea maximă a cantității de oxigen introdusă în perovskit poate fi  $\delta = 0,5$  ioni oxigen/mol perovskit;

Tabelul 6.2 Duratele de timp necesare oxidării compusului YBaCo<sub>2</sub>O<sub>5+δ</sub>.

Electrolit	Oxidare electrochimică	$t$ [ore] $\delta = 0,25$	$t$ [ore] $\delta_{max} = 0,5$
KOH 1 mol L <sup>-1</sup>	$E_{ox} = 0,50$ V	305	610
	$E_{ox} = 1,00$ V	250	505
	$E_{ox} = 1,25$ V	135	275
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0,5 mol L <sup>-1</sup>	$E_{ox} = -0,25$ V	62,5	133
	$E_{ox} = 0,00$ V	31	65,5
	Reducere electrochimică $E_{red} = -0,75$ V	19,4	38,5

- Se observă că în mediu alcalin durata de timp necesară oxidării complete a unui mol de Y-112 este mult mai mică decât în mediu neutru, dar cu toate acestea se recomandă utilizarea mediului neutru, mai ales pentru aplicații în care soluțiile alcaline nu pot fi folosite;

- Datele de cronoamperometrie, respectiv cronopotențiometrie, corespunzătoare procesului de reducere electrochimică subliniază faptul că procesul de cedare a oxigenului, prin reducerea ionilor de Co(III) din structura cristalină a Y-112, decurge cu o viteză mai mare decât procesul de oxidare cuplat;

- Substituția totală a ionului trivalent -  $Y^{3+}$  cu un ion divalent, alcalinopamantos -  $Ca^{2+}$ , a influențat atât comportamentul electrochimic al perovskitului de tip 112 în cele două medii electrolitice, alcalin și neutru, cât și capacitatea de acceptare/cedare a oxigenului în structura perovskitică;

- Studiile voltametrice au arătat că electrozul de Ca-112, proaspăt preparat, se comportă ca un material suport, singurele procese care au loc la interfață sunt cele de degajare a oxigenului și hidrogenului pe suprafața electrozului. Astfel s-a demonstrat necesitatea unei etape inițiale de activare a suprafeței electrozului, prin prepolarizare catodică, pentru reducerea unei părți din ionii de  $Co^{3+}$ ;

- Comportamentul termic, investigat atât în flux de aer, cât și de azot, al compusului Y-112 este diferit de cel al Ca-112; din analiza curbei TG obținută pentru Y-112 se observă că are loc o creștere a masei probei de aproximativ 1% în intervalul 300 - 420°C, ceea ce corespunde unei creșteri de circa 4 g/mol perovskit Y-112, adică creșterea conținutului de oxigen de la  $\delta = 0$  inițial, în proba supusă analizei termice, la  $\delta = 0,25$ ; în schimb cantitatea de oxigen acceptată în Ca-112 până la 350°C este foarte mică +0.1 ioni  $O^{2-}$ /mol, probabil datorită faptului că în Ca-112 ionii de cobalt se găsesc la cifra de oxidare +3, structura inițială caracteristică perovskitului Y-112 fiind distorsionată, mult mai compactă, iar oxidarea acestora la +4 se realizează mai greu;

- Caracteristic pentru Ca-112 este faptul că la temperaturi de peste 750°C, are loc eliberarea bruscă a 0.59 atomi oxigen/mol, ceea ce poate conduce la distrugerea structurii stratificate de tip 112 și formarea altor oxizi ai elementelor din sistem. În flux de azot procesul de cedare a oxigenului decurge cu viteză mai mare încă de la temperatura de 550°C;

- Datele de cronocoulometrie pentru sistemul perovskit-112/electrolit, au permis determinarea excesului de oxigen ( $\delta$ ) introdus în structura cristalină în funcție de timp, în procesul de oxidare electrochimică a compusului;

Tabel 6.3. Variația  $\delta$  în procesul de oxidarea electrochimică.

Perovskit	Electrolit	$E$ [V/Ag/AgCl]	$\delta \times 10^3$			
			$t$ [min]			
			15	30	60	120
YBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+<math>\delta</math></sub>	KOH 1 mol L <sup>-1</sup>	-0,25	3	5	8	12
		0,00	5	8	13	20
CaBaCo <sub>2</sub> O <sub>5+<math>\delta</math></sub>		0,75	1,1	1,7	2,3	2,6
		1,25	2,3	3	3,8	4,3

- Se observă că, deși perovskitul Ca-112 prezintă proprietatea de acceptare/cedare a oxigenului în structura cristalină caracteristică perovskitilor stratificați ai cobaltului, oxidarea electrochimică a acestuia decurge mai lent comparativ cu cea a compusului Y-112.

- O caracteristică a perovskitilor stratificați de tip 112 este faptul că valorile excesului de oxigen  $\delta$ , obținute pentru oxidarea electrochimică în mediu neutru,



sunt mai mici comparativ cu cele obținute în mediu alcalin, la aceeași durată de oxidare.

Din **studiile pe perovskiti ai cobaltului cu structura stratificată de tip 114** rezultă următoarele aspecte caracteristice acestei clase de compuși:

- Structura destul de flexibilă a compusului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  a permis substituției de cationi, cum ar fi substituția ionilor de  $\text{Y}^{3+}$  cu  $\text{Ca}^{2+}$  și a ionilor de  $\text{Co}^{3+}$  cu  $\text{Fe}^{3+}$ . Interesul din punct de vedere electrochimic și argumentarea studiilor efectuate au fost justificate de modificarea valenței medii a ionului de cobalt care influențează, atât capacitatea maximă de acumulare a oxigenului în structura perovskitică, cât și procesul reversibil de acceptare-cedare a oxigenului;

- Comportamentul termic al acestei clase este dependent de compoziția chimică a perovskitului. Astfel, în cazul  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ ,  $\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$  și  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  există un interval optim, cuprins între aproximativ 240 și 400°C, în care are loc o creștere a masei oxidului mixt ca urmare a adsorbției oxigenului din fluxul gazos în structura perovskitică. De asemenea, caracteristic este și faptul că la valori mai ridicate de 700°C există pericolul distrugerii rețelei perovskitice a celor doi compuși cu formarea precursorilor sau a altor oxizi ai metalelor componente. Pentru  $\text{YBaFe}_2\text{Co}_2\text{O}_{7,5}$  intervalul optim este cuprins între aproximativ 350 și 830°C, iar peste 900°C se distruge structura perovskitică;

- Procesul de oxidare electrochimică a Co(II) la Co(III) constă de fapt în inserția unor atomi de oxigen în rețeaua cristalină la  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ . În consecință, în timpul oxidării rețeaua cristalină se compactează, îngreunând difuzia ulterioară a oxigenului. Acesta este motivul pentru care oxidarea Co(II) la Co(III) nu poate fi completă, așa cum s-a constatat și în cazul oxidării chimice cu oxigen molecular;

- Mecanismul propus pentru procesul de oxidare a perovskitelor de tip 114, confirmat și de spectrele de impedanță electrochimică, se fundamentează pe următoarele considerente: la polarizarea anodică a electrodului de lucru, imediat după OCP, procesul de oxidare a ionilor de Co(II) este controlat de etapa de transfer de sarcină. La potențiale mai pozitive, devine lentă etapa de difuzie a ionilor de hidroxil din soluție la interfață;

- Mecanismul procesului de reducere s-a bazat pe faptul că la polarizare catodică începe reducerea ionilor de Co(III), care va genera un exces de sarcini electrice negative la interfață și va favoriza migrarea ionilor  $\text{O}^{2-}$  spre soluția de electrolit. În interiorul dublului strat interfacial, ionii de  $\text{O}^{2-}$  reacționează cu protonii din moleculele de apă vecine formând ioni  $\text{HO}^-$ . Procesul de reducere a ionilor de Co(III) este controlat, încă de la început, de difuzia ionilor de oxigen din interiorul electrodului spre interfață;

- Valorile grosimii stratului de difuziune (80 μm), calculate pe baza rezultatelor obținute prin spectroscopie de impedanță electrochimică, sunt caracteristice pentru electrozi rugoși în soluții staționare. De altfel, structura rugoasă a suprafeței este relevată de imaginile SEM;

- Din punctul de vedere al rețelei cristaline globale a cobaltaților stratificați de tip 114, adsorbția atomilor de oxigen suplimentari produce distorsiuni semnificative ale structurii cristaline ortorombice sau hexagonale inițiale și apariția unor straturi ondulate. Excepția este întâlnită în cazul compusului  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  care prezintă structura inițială distorsionată ca urmare a substituției ionilor de  $\text{Y}^{3+}$  cu ioni de  $\text{Ca}^{2+}$ , iar prin oxidare chimică sau electrochimică, aceasta se reorganizează în structura standard 114, caracteristică compusului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ ;

- Studiile de impedanță electrochimică au scos în evidență faptul că procesele de oxidare și reducere electrochimică a acestor compuși oxidici sunt

controlate atât de etapa de transfer de sarcină, cât și de reacția chimică. Valorile rezistenței la transfer de sarcină determinate pentru reacția de reducere sunt sensibil mai mari decât cele obținute în timpul oxidării, ceea ce arată că afinitatea pentru oxidare a perovskitelor din seria 114 este mai pronunțată decât cea pentru reducere, atât în mediu alcalin, cât și neutru, fapt observat și prin voltametrie ciclică;

- Rezultatele experimentale obținute pe această clasă de compuși au scos în evidență avantajele utilizării mediului neutru (soluții de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ ), cu specificația că procesul electrochimic de acceptare/cedare a oxigenului de către perovskitiile de tip 114 trebuie condus într-un interval de potențial optim pentru a se evita reacțiile catodice de degajare a hidrogenului și de reducere a ionilor de  $\text{Co(II)}$  la cobalt metallic care ar conduce la distrugerea structurii cristaline a perovskitului;

- Datele coulometrice au permis determinarea duratei de timp necesare pentru oxidarea completă a perovskitului Y-114 la  $\delta_{\text{max}} = 1,50$ , fiind de aproximativ 53 de ore în mediu alcalin la un potențial de  $E_{\text{ox}} = 0,65\text{V/Ag/AgCl}$  și de 18 ore mediu neutru, la un potențial de  $E_{\text{ox}} = 1,50 \text{ V/Ag/AgCl}$ . Pentru  $\text{Y}_{0,5}\text{Ca}_{0,5}\text{BaCo}_4\text{O}_7$  oxidarea completă la  $\delta_{\text{max}} = 1,25$ , duratele de timp sunt de 8,8 de ore în mediu alcalin la  $E_{\text{ox}} = 0,65\text{V/Ag/AgCl}$  și de 25 ore mediu neutru la un  $E_{\text{ox}} = 1,25 \text{ V/Ag/AgCl}$ . Pentru oxidarea completă la  $\delta_{\text{max}} = 1,00$  a  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$ , duratele de timp sunt de 480 de ore în mediu alcalin la  $E_{\text{ox}} = 0,50\text{V/Ag/AgCl}$  și de 210 ore mediu neutru la un  $E_{\text{ox}} = 1,00 \text{ V/Ag/AgCl}$ ;

- Avantajele utilizării electrolitului neutru au fost evidențiate cel mai pronunțat în cazul perovskitului  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$ . Prin compararea rezultatelor obținute în studiul capacității de stocare a oxigenului în perovskitul  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  prin metode electrochimice, se observă că prin oxidarea compusului la valoarea potențialului  $E_{\text{ox}}$ , corespunzătoare curentului limită, cantitatea de oxigen stocată în celula elementară a structurii cristaline este dublă în mediul neutru ( $2,92 \times 10^{-3}$  atomi/celulă elementară), față de mediul alcalin ( $1,44 \times 10^{-3}$  atomi/celulă elementară), în același interval de timp (30 minute). În ceea ce privește comportamentul în etapa de reducere, ceea ce echivalează cu cedarea oxigenului acumulat de perovskit, datele sunt comparabile.

- Datele obținute în măsurătorile de impedanță pe compusul  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$  arată că, în mediu neutru, procesul global de inserție a oxigenului controlat de viteza reacției chimice, decurge mai ușor decât în mediu bazic, confirmând rezultatele obținute prin cronoamperometrie, referitoare la dublarea cantității de oxigen stocate în comparație cu mediu alcalin;

- Pentru compușii  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  și  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  s-au studiat comparativ trei metode de oxidare: tratament termic, oxidare chimică și oxidare electrochimică. În cazul compusului Y-114 randamentele de oxidare, la  $\delta_{\text{max}} = 1,5$  ioni de oxigen/celulă elementară, s-au obținut prin tratamentele termice la temperatura de  $300^\circ\text{C}$  și oxidare chimică timp de 4 săptămâni, metodele electrochimice sunt eficiente, necesitând un timp de oxidare mai lung. În cazul compusului Ca-114, valorile cele mai mari pentru excesul de oxigen  $\delta$ , introdus în structura perovskitică, s-au obținut prin oxidare electrochimică ( $\delta = 0,62$  ioni de oxigen/celulă elementară) și chimică ( $\delta = 0,55$  ioni de oxigen/celulă elementară).

Datele experimentale obținute recomandă utilizarea perovskitelor de tip 112 și 114 studiate pentru următoarele aplicații practice:

- membrana separatoare pentru oxigen;
- oxidarea parțială/totală a hidrocarburilor ușoare;
- prepararea componentelor pilelor de combustie de tip SOFC și IT-SOFC.

## BIBLIOGRAFIE

- [1] A.S. Bhalla, R. Guo and R. Roy, *Mat. Res. Innovat.*, 4, (2000), 3-26.
- [2] J.G. Bednorz and K.A. Muller, *Reviews of Modern Physics*, 60, (1988), 585-600.
- [3] S. Jin, T.H. Tiefel, M. McCormack, R.A. Fastnacht, R. Ramesh, L.H. Chen, *Science*, 264, (1994), 413-415.
- [4] Y. Teraoka, H.M. Zhang, K. Okamoto, N. Yamazoe, *Materials Research Bulletin*, 23, (1988), 51-58.
- [5] J. Fontcuberta, L. Balcells, M. Bibes, J. Navarro, C. Frontera, J. Santiso, J. Fraxedas, B. Martinez, S. Nadolski, M. Wojcik, E. Jedryka, M. J. Casanove, *Journal Magn. Mater*, 242-245, (2002), 98.
- [6] D. Greig, P. Grund, *Newsletter of the Magnetism & Magnetic Materials Initiative*, The giant magnetoresistance, Issue 4, Winter, (1992/1993).
- [7] A. F. Weels "Structural inorganic chemistry, 5th edition, Oxford Science Publications, 1990.
- [8] K. Kuang, *Magnetic Sensors - Principles and Applications*, InTech, 2012.
- [9] Y. Takahashi, H. Zama, *Physica C*, 357-360, (2001), 1364-1367.
- [10] N.Q. Minh, *Journal of the American Ceramic Society*, 76, (1993), 563-588.
- [11] J. Fleig, *Journal of Power Sources*, 105, (2002), 228-238.
- [12] H.J.M. Bouwmeester, *Catalysis Today*, 82, (2003), 141-150.
- [13] T. Maiyalagan, K. A. Jarvis, et. al., *Nature Communications*, 5, (2014), 3949.
- [14] Y. Tsujimoto, K. Yamaura, E. T. Muromachi, *Appl. Sci.*, 2(1), (2012), 206-219.
- [15] Y. Teraoka, H. M. Zang, S. Furukawa, N. Yamazoe, *Chem. Lett*, 11 (1985), 1743.
- [16] D. T. Bray, U. Merten, *J. Electrochem. Soc.*, 111, (1964), 447.
- [17] L.D. Burke, H. Rickert, R. Steiner, *Z. Phys. Chem. N. F.*, 74, (1971), 146.
- [18] T. Ishihara, *Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells*, Springer Science & Business Media, New York, USA, 2009.
- [19] Y. Zhang, et al., *Electrochimica Acta*, 134, (2014), 107-115.
- [20] J.H. Kim, F. Prado, et al., *J. Electrochem. Soc.*, 155, (2008), 1023-1028.
- [21] R. Wang, et al., *Journal of Power Sources*, 239, (2013), 443-448.
- [22] J. Kim, et al., *Electrochimica Acta*, 56, (16), (2011), 5740-5745.
- [23] R.H. Mitchell, *Perovskites modern and ancient*, Almaz Press, Ontario, 318, 2002.
- [24] L. G Tejuca, *Properties and applications of perovskite-type oxides*, Dekker, New York, 382, 1993.
- [25] E. H. Nickel, *The Canadian Mineralogist*, 33, (1995), 689-690.
- [26] A. Munoz, et al., *J. of Physics-Condensed Matter*, 12(7), (2000), 1361-1376.
- [27] T. Hashimoto, et al., *Solid State Ionics*, 132(3-4), (2000), 181-188.
- [28] M. R. Levy, PhD Thesis, University of London, 2005
- [29] V. M. Goldschmidt, *Geochemische Verteilungsgesetze der Elemente*, VII, VIII, 1927-1928
- [30] [http://chemwiki.ucdavis.edu/Inorganic\\_Chemistry/Coordination\\_Chemistry/Coordination\\_Numbers/Jahn-Teller\\_Distortions](http://chemwiki.ucdavis.edu/Inorganic_Chemistry/Coordination_Chemistry/Coordination_Numbers/Jahn-Teller_Distortions)
- [31] F. Fauth, E. Suard, V. Caignaert, *Phys. Rev. B*, 65, (2001), 060401.
- [32] R. Freitag, J. Conradie, *J. Chem. Educ.*, 90 (12), (2013), 1692-1696.
- [33] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Pergamon Press Chemistry of the Elements*, 1290-1294, 1984.

- [34] K. Mizushima, P. C. Jones, P. J. Wiseman, J. B. Goodenough, *Materials Research Bulletin* 15, (1980), 783.
- [35] N. B. Ivanova, S. G. Ovchinnikov, M. M. Korshunov, I. M. Eremin, N. V. Kazak, *Physics-Uspekhi* 52, (2009), 789.
- [36] J. Shi, R. Yan, Y. Zhu, X. Zhang, *Talanta*, 6, (2003), 157.
- [37] H. D. Bhatt, R. Vedula, S. B. Desu, G. C. Fralick, *Thin Solid Films*, 350, (1999) 249.
- [38] Image taken from [faculty.uml.edu/ndeluca/84.334/topics/topic6.htm](http://faculty.uml.edu/ndeluca/84.334/topics/topic6.htm)
- [39] S. Blundell, Oxford University Press *Magnetism in Condensed Matter* (2001).
- [40] J. Wu, C. Leighton, *Phys. Rev. B*, 67, (2003), 174408.
- [41] S. Yamaguchi, Y. Okimoto, Y. Tokura, *Phys. Rev. B*, 55, (1997), R8666.
- [42] Y. Tokura, Y. Okimoto, S. Yamaguchi, H. Taniguchi, *Phys. Rev. B*, 58 (4), (1998), R1699.
- [43] S. Noguchi, S. Kawamata, K. Okuda, H. Nojiri, M. Motokawa, *Phys. Rev. B*, 66, (2002), 094404
- [44] J. Baier, S. Jodlauk, et al., *Phys. Rev. B*, 71, (2005), 014443.
- [45] A. Reichl, diploma thesis, Universität zu Köln, Germany, 2002.
- [46] G. Demazeau, M. Pouchard, et al., *J. of Solid State Chem.*, 9, (1974), 202.
- [47] G. Thornton, B.C. Tofield, et al., *J. of Solid State Chem.*, 61, (1986), 301.
- [49] Z. Ropka, R. J. Radwanski, *Physica B*, 312-313, (2002), 777-779.
- [50] H.A. Jahn, E. Teller, *Proc. Roy. Soc. Lond.*, 161, (1937), 220.
- [51] D. Louca, J.L. Sarrao, *Phys. Rev. Lett.*, 91, (2003), 155501.
- [52] D. Louca, *Physica B*, 329-333, (2003), 835-836.
- [53] B. Raveau, Md. M. Seikh, *Cobalt Oxides: From Crystal Chemistry to Physics*, First Edition, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 5, 2012.
- [54] S. Tsubouchi, et al., *Phys. Rev. B*, 69, (2004), 144406.
- [55] A. Ghoshray, et al., *Phys. Rev. B*, 69, (2004), 064424.
- [56] B.N. Ivanova, et al., *Phys. Solid State*, 49, (2007), 1498.
- [57] Z. Jirak, et al., *Phys. Rev. B*, 78, (2008), 014432.
- [58] A. Munoz, et al., *Phys. Rev. B*, 73, (2006), 104442.
- [59] B. Scherrer, S. Tanasescu, et al., *Phys. Rev. B*, 84, (2011), 085113.
- [60] Z. Ali, I. Ahmad, *Journal of Electronic Materials*, 42 (3), (2013), 438-444.
- [61] C. de la Calle, A. Aguadero, J.A. Alonso, M.T. Fernandez-Diaz, *Solid State Sciences*, 10 (12), (2008,) 1924 - 1935.
- [62] X.L. Wang, H. Sakurai, E. T. Muromachi, *J. Appl. Phys.* 97, (2005), 519.
- [63] Z.Q. Deng, W.S. Yang, et al., *J. Solid State Chem.* 179, (2006), 362.
- [64] J.G. Grenier, S. Ghodbane, G. Demazeau, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Mater. Res. Bull.* 14, (1979), 831
- [65] Y. Takeda, R. Kanno, T. Takada, O. Yamamoto, M. Takano, Y. Bando, *Z. Anorg. Allg. Chem.* 259, (1986), 540.
- [66] E.F. Bertaut, P. Blum, A. Sagnieres, *Acta Crystallogr.* 12, (1959), 149.
- [67] M.V. Zinkevich, V.V. Vashook, *Vesti Akademii Navuk Belarusi, Ser. Khim. Navuk.*, 3, (1993), 48.
- [68] H. Kruidhof, H.J.M. Bovwmeester, F.H.E. Doorn, A. Burggraaf, *J. Solid State Ionics*, 63, (1993), 816.
- [69] P. Bezdzicka, A. Wattiauz, J.C. Grenier, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 619, (1993), 7.
- [70] A. Nemudry, P. Rudolf, R. Schollhorn, *Chem. Mater.*, 8, (1996), 2232.
- [71] R. Le Tocquin, W. Paulus, A. Cousson, C. Prestipino, C. Lamberti, *J. Am. Chem. Soc.*, 128 (40), (2006), 13161.
- [72] L. Barbey, et al., *J. Solid State Chem.*, 112, (1994), 148.

- [73] D. S. Tsvetkov, I. L. Ivanov, D. A. Malyshkina, A. Yu. Zueva, *Dalton Transactions*, 43, (2014), 11862-11866.
- [74] J.C. Burley, et al., *J. Solid State Chem.*, 170, (2003), 339.
- [75] T. Vogt, et al., *Phys. Rev. Lett.*, 84, (2000), 2969.
- [76] F. Fauth, et al., *Eur. Phys. J. B*, 21, (2001), 163.
- [77] L. Barbey, et al., *J. Solid State. Chem.*, 115, (1995), 514.
- [78] Y. Moritomo, T. Akimoto, et al., *A. Phys. Rev. B*, 61, (2000), R13325.
- [79] V.Pralong, V.Caignaert, S.Hebert, A.Maignan, B.Raveau, *Solid State Ionics*, 177, (2006), 1879.
- [80] M.M. Seikh, C.Simon, V.Caignaert, V. Pralong, M.B. Lepetit, S.Boudin, B. Raveau, *Chem. Mat.*, 20, (2008), 231.
- [81] E.L. Rautama, V.Caignaert, et.al., *Chem. Mat.*, 21, (2009), 102.
- [82] S. Streule, A. Podlesnyak, et al., *Phys. Rev. B*, 73 (9), (2006), 094203.
- [83] Nakajima, T.; Ichihara, M.; Ueda, Y. *J. Phys. Soc. Jpn.*, 74, (2005), 1572.
- [84] E.L Rautama, P. Boullay, et al., *Chem. Mat.*, 20, (2008), 2742.
- [85] S. Streule, A. Podlesnyak, et al., *Physica B: Condensed Matter*, 378–380, (2006), 539–540.
- [86] M.M. Seikh, et al., *Chem.Mater.*, 20, (2008), 231.
- [87] A.A. Taskin, et al., *Phys. Rev. B*, 71, (2005), 134414.
- [88] M. Soda, et al., *J. Phys. Soc. Jpn.*, 72, (2003), 1729.
- [89] K.H. Ahn, T. Lookman, A. Saxena, A.R. Bishop, *Phys. Rev. B*, 68, (2003), 092101
- [90] E.L. Rautama, PhD thesis, Aalto, Finland, 2010.
- [91] K. Conder, A. Podlesnyak, et al., *J. Magnetism and Magnetic Materials*, 310, (2007), 907–909
- [92] V. A. Cherepanov, L. Ya. Gavrilova, E. A. Filonova, M. V. Trifonova, V. I. Voronin, *Mater. Res. Bull.*, 34, (1999), 938.
- [93] G. L. Bychkov, S. V. Shiryaev, *Cryst. Res. Technol.*, 40, (2005), 395 – 399.
- [94] P.S. Anderson, C.A. Kirk, J. Knudsen, I.M. Reaney, A.R. West, *Solid State Sci.*, 7, (2005), 1149.
- [95] A. Maignan, C. Martin, D. Pelloquin, N. Nguyen, B. Raveau, *J. Solid State Chem.*, 142, (1999), 247-260.
- [96] E.L. Rautama, M. Karppinen, *J.Solid State Chem.*, 183, (2010), 1102–1107.
- [97] T. V. Aksenova, et al., *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 85 (3) , (2011), 427–432.
- [98] K. Zhang, L. Ge, *Acta Materialia*, 56 (17) , (2008), 4876–4889.
- [99] X.T. Zhang, H.S. Hao, X. Hu, *Physica B, Physics of Condensed Matter*, 403, (2008), 3406–3409.
- [100] J. Xue, Y. Shen, T. He, *Journal of Power Sources*, 196, (2011), 3729–3735.
- [101] H. Song, et al., *Sensors and Actuators B, Chemical*, 177, (2013), 50–54.
- [102] J.H. Kim, et al., *Solid State Ionics*, 253, (2013), 81–87.
- [103] M. Seikh, B. Raveau, V. Caignaert, V. Pralong, *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 320 (21) , (2008), 2676–2681.
- [104] S. Yoo, *Electrochimica Acta*, 100, (2013), 44–50.
- [105] Y.N. Kim, J.-H. Kim, A. Manthiram, *J. Power Sources*, 195, (2010), 6411–6419.
- [106] D.J.L. Brett, A. Atkinson, N.P. Brandon, S.J. Skinner, *Chem. Soc. Rev.* 37 (2008), 1568–1578.
- [107] X.Zhang, H. Hao, Q. He, X. Hu, *Physica B Condensed Matter*, 394 (1), (2007), 118-121.
- [108] H. Mueller-Buschbaum, et al. *Z. Naturforsch. B*, 51, (1996), 343.

- [109] M. Valldor, et al. *Solid State Sci.*, 4, (2002), 923-931.
- [110] M. Valldor, *J. Phys. Condens. Matter*, 16, (2004), 9209.
- [111] M. Valldor, *Solid State Sci.*, 6, (2004), 251.
- [112] B. Dalslet, P. Blennow, P. V. Hendriksen, N. Bonanos, D. Lybye, M. Mogensen, *J. Solid State Electrochem.*, 10, (2006), 547.
- [113] S. Räsänen, Aalto University publication series DOCTORAL DISSERTATIONS, 128, Helsinki, Finland, 2012, ISBN 978-952-60-4811-6
- [114] G.L. Bychkov, et al., *J. Cryst. Growth*, 275, (2005), 813.
- [115] E.A. Juarez-Arellano, et al., *Winkler Phys. Rev. B*, 79, (2009), 064109.
- [116] A. Huq, et al., *J. Solid State Chem.*, 179, (2006), 1136-1145.
- [117] H. Hao et al., *Physica B* 387, (2007), 98-102.
- [118] N. Nakayama, et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, 300, (2006), 98.
- [119] V. Caignaert, et al., *Solid State Sci.*, 8, (2006), 1160.
- [120] A. I. Rykov, et al., *New Journal of Physics*, 12, (2010), 043035.
- [121] M. Markina, et al., *J. Magn. Magn. Mater.*, 322, (2009), 1249.
- [122] W. Schweika, P. Boni, *Physica B*, 297, (2001), 155.
- [123] T. Sarkar, V. Caignaert, V. Pralong, B. Raveau, *Chem. Mater.*, 22 (23), (2010), 6467-6473.
- [124] Z. A. Kazei, V. V. Snegirev, A. S. Andreenko, L. P. Kozeeva, *Journal of Experimental and Theoretical Physics*, 113 (2) , (2011), 245-250.
- [125] K. Zhang, et al., *J. of Alloys and Compounds*, 492, (2010), 552-558.
- [126] T. Motohashi, et al., *Materials Science and Engineering B*, 148, (2008), 196-198.
- [127] Y. Nagai, et al., *Catal. Today*, 74, (2002), 225-234
- [128] M. Karppinen, H. Yamauchi, et al., *Chem. Mater.*, 18, 2006, 490-494.
- [129] J. Kim, A. Manthiram, *Chem. Mater.*, 22, (2010), 822-831.
- [130] S. Kadota, M. Karppinen, et al., *Chem. Mater.*, 20, (2008), 6378-6381.
- [131] Z. Rui, J. Ding, *Fuel*, 94, (2012), 191-196.
- [132] Q. Yang, Y.S. Lin, *AIChE J*, 52, (2006), 574-81.
- [133] O. Chmaissem, et al., *Journal of Solid State Chemistry*, 181, (2008), 664-672.
- [134] H. Hao, et al., *Solid State Ionics*, 177, (2006), 631-637.
- [135] Y.N. Kim, J. Kim, A. Manthiram, *Int. J. Hydrogen Energy*, 36, (2011), 15295-15303.
- [136] S. Wang, H. Hao, B. Zhu, J. Jia, X. Hu, *J. Mater. Sci.*, 43, (2008), 5385-5389.
- [137] V. Pralong, V. Caignaert, et al., *J. Solid State Chem.*, 184, (2011), 2588-2594.
- [138] V.B. Vert, J.M. Serra, J.L. Jorda, *Electrochemistry Communications*, 12 (2), (2010), 278-281.
- [139] H. Hao, Q. H. Y. Cheng, L. Zhao, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 75, (2014), 495-499.
- [140] C. H. Chen, H. Kruidhof, et al., *Journal Of Applied Electrochemistry*, 27, (1997), 71-75.
- [141] C. Wagner, *Advanced Electrochemical Engineering*, 4, Wiley, New York, 40, 1966.
- [142] H. L. Tuller, *Nonstoichiometric Oxides*, Academic Press, New York, 271, 1981.
- [143] M. H. Hebb, *J. Chem. Phys.* 20, (1952), 185.
- [144] H.M. Zhang, Y. Shimizu, Y. Teraoka, N. Miura, N. Yamazoe, *Journal of Catalysis*, 121 (2), (1990), 432-440
- [145] T. Inoue, J. Kamimae, M. Ueda, K. Eguchi and H. Arai, *J. Mater. Chem.* 3, (1993), 751.

- [146] D. J. Vischjager, P. J. van der Put and J. Schonmann, *Solid State Ionics* 27, (1988), 199.
- [147] Ch. Ftikos, S. Carter, B. C. H. Steele, *J. Euro. Ceram.Soc.* 12, (1993), 79.
- [148] I. Riess, *Solid State Ionics* 44, (1991), 207.
- [149] I. Riess, S. Kramer H. L. Tuller, *Solid State Ionics*, Elsevier Science, 499, 1992.
- [150] M. V. Patrakeev, I. A. Leonidov, et al., *Solid State Ionics* 66, (1993), 61.
- [151] S. Rasanen, H. Yamauchi, M. Karppinen, *Chem. Lett.*, 37, (2008), 638-639.
- [152] H.J.T. Ellingham, *J. Soc. Chem. Ind.*, 63, (1944), 125.
- [153] J.O'M. Bockris, T. Otagawa, V.Young, *J.Electroanal. Chem.*, 15, (1983), 633.
- [154] J.O'M. Bockris, T. Otagawa, *J. Phys. Chem.*, 87 (15), (1983), 2960-2971.
- [155] D.B.Meadowcraft, *Nature*, 226, (1980), 847.
- [156] A.C.C.Tseung, *J.Electrochem.Soc.*, 125, (1978), 1660.
- [157] F.R.van Buren, C. Boesveld, A.J. Bouman, *J.Electroanal. Chem*, 87, (1978), 353.
- [158] F.R.van Buren, A.J.Bouman, C.Boesveld, *J.Electroanal. Chem*, 87, (1978), 389.
- [159] **A.G.C. Kobussen, H. Willems, G.H.J. Broers**, *J.Electroanal. Chem and Interfacial Electrochem.*, 142, (1982), 85-94.
- [160] A.G.C. Kobussen, H. Willems, G.H.J. Broers, *J.Electroanal. Chem and Interfacial Electrochem.*, 142, (1982), 67-84.
- [161] J.C. Grenier, A. Wattiaux, L. Fournes, M. Pouchard and J. Etourneau, *J. Phys. IV France*, 7, (1997), 49.
- [162] A. Wattiaux, L. Fournès, A. Demourgues, N. Bernaben, J. C. Grenier, M. Pouchard, *Solid State Communications*, 77, (1991), 489-493 .
- [163] J.C. Grenier, J. P. Doumerc, Y. Muraoka, S. Petit, *Solid State Ionics*, 108, (1-4), (1998), 9-15.
- [164] J.C. Grenier, A. Wattiaux, C. Monroux, M. Pouchard, J.P. Locquet, *Physica C: Superconductivity*, 235-240, (1994), 79-82.
- [165] J.C. Grenier, A. Wattiaux, A. Demourgues, M. Pouchard, P. Hagenmuller, *Solid State Ionics*, 63-65, (1993), 825-832.
- [166] J.C. Grenier, A. Wattiaux, J.P. Doumerc, P. Dordor, L. Fournes, J.P. Chaminade, M. Pouchard, *Journal of Solid State Chemistry*, 96(1), (1992), 20-30.
- [167] J.C. Grenier, M. Pouchard, A. Wattiaux, *Current Opinion in Solid State and Materials Science*, 1(2), (1996), 233-240.
- [168] K.M. Ismail, W.A. Badawy, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (11), (2000), 1303-1311.
- [169] W.A. Badawy, F.M. Al-Kharafi, J.R. Al-Ajmi, *Journal of Applied Electrochemistry* 30, (2000), 693-704.
- [170] N. Spataru, C. Terashima, K. Tokuhiko, et al., *Journal of The Electrochemical Society*, 150 (7), (2003), 337-341.
- [171] J. B. Goodenough, R. Manoharan, M. Paranthaman, *J. Am. Chem. Soc.* 112, , (1990), 2076.
- [172] J.C. Grenier, J-M. Bassat, J.P. Doumerc, et al., *J. Mater. Chem.*, 9, (1999), 25-33.
- [173] T.J. Mazanec. *Solid State Ionics*, 70, (1994), 11.
- [174] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando. *Appl Phys Lett*, 86, (2005), 091910.
- [175] H. Rickert, *Electrochemistry of solids, an introduction*, Springer Verlag Berlin, Chapter 7, 1982.
- [176] M.H.R. Lankhorst, Ph.D. Thesis, University of Twente, The Netherlands, 1997.
- [177] M.W. den Otter, Thesis of the University of Enschede, The Netherlands, 2000.

- [178] K. Zhang, L. Ge, *Acta Materialia*, 56, (2008), 4876–4889.
- [179] P.J. Gellings, H.J.M. Bouwmeester, *Catal Today*, 12, (1992), 1.
- [180] Y.S. Lin, Y. Zeng, *J Catal*, 164, (1996), 220.
- [181] J.E. ten Elshof, B.A. van Hassel, H.J.M. Bouwmeester, *Appl Catal A*, 130, (1995), 195.
- [182] G. Zhang, M. Liu, *Sensors and Actuators B: Chemical* 69, (2000), 144–152.
- [183] M. Ghasdi, H. Alamdari, *Sensors and Actuators B*, 148, (2010), 478–485.
- [184] G. Korotcenkov, *Materials Science and Engineering B*, 139, (2007), 1–23.
- [185] E. Comini, *Analytica Chimica Acta*, 568, (2006), 28–40.
- [186] J.W. Fergus, *Sensors and Actuators B*, 123, (2007), 1169–1179.
- [187] A. Mineshige, J. Izutsu, et al., *Solid State Ionics*, 176, (2005), 1145–1149.
- [188] L. Malavasi, C. Tealdi, et al., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 118, (2006), 121–128.
- [189] A.V. Salker, N.J. Choi, et al., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 106, (2005), 461–467.
- [190] L. Malavasi, C. Tealdi, et al., *Sensors and Actuators B: Chemical*, 105, (2005), 407–411.
- [191] N.N. Toan, S. Saukko, V. Lantto, *Physica B: Condensed Matter*, 327, (2003), 279–282.
- [192] S. C. Singhal, *Solid State Ionics*, 135, (2000), 305.
- [193] B. C. H. Steele, A. Heinzl, *Nature*, 414, (2001), 345.
- [194] L.J. Gauckler, D. Beckel, et al., *Chimia*, 58, (2004), 837–850.
- [195] K. Huang, H. Y. Lee, J. B. Goodenough, *J. Electrochem. Soc.*, 145, (1998), 3220.
- [196] A. Boudghene Stambouli, E. Traversa, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 6, (2002), 433–455.
- [197] T. Ishihara, *Structure and Properties of Perovskite Oxides, Fuel Cells and Hydrogen Energy*, 1–16, 2009.
- [198] M. Palcut, K. Wiik, T. Grande, *J. Phys. Chem. B*, 111, (2007), 2299.
- [199] T. Z. Sholklapper, C. P. Jacobson, S. J. Visco, L. C. De Jonghe, *Fuel Cells*, 8, (2008), 303–312.
- [200] N.Q. Minh, T. Takahashi, *Science and Technology of Ceramic Fuel Cells*, Elsevier, Amsterdam, 1995.
- [201] J. Fleig, *Annu. Rev. Mater. Res.*, 33, (2003), 361.
- [202] A. Chronos, B. Yildiz et al., *Energy Environ. Sci.*, 4, (2011), 2774–2789.
- [203] A. Tarancon, M. Burriel, et al., *J. Mater. Chem.*, 20, (2010), 3799.
- [204] A. J. Jacobson, *Chem. Mater.*, 22, (2010), 660–674.
- [205] S.B. Adler, *Solid State Ionics*, 111, (1998), 125.
- [206] S. J. Skinner, J. A. Kilner, *Solid State Ionics*, 135, (2000), 709.
- [207] E. V. Tsipis, V. V. Kharton, *J Solid State Electrochem* 12, (2008), 1367–1391.
- [208] Y. Jia, H. Jiang, M. Valkeapää, M. Karppinen, E. I. Kauppinen, *EMC 2008 14th European Microscopy Congress, Aachen, Germany, 2008*, 535–536
- [209] E.V. Tsipis, V.V. Kharton, et al., *J Solid State Electrochem.*, 9, (2005), 547.
- [210] N.V. Podberezskaya, A.I. Smolentsev, L.P. Kozeva, M.Y. Kameneva, A.N. Lavrov, *Crystallography Reports*, 58, 5, (2013), 682–686.
- [211] E.V. Tsipis, V.V. Kharton, J.R. Frade, *Solid State Ionics*, 177, (2006), 1823.
- [212] A.A. Taskin, A.N. Lavrov, Y. Ando, *Physical Review B*, 71 (13), (2005), 134414.
- [213] O. Parkkima, M. Karppinen, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014 (25), (2014), 4056–4067.



- [214] M. Karppinen, H. Yamauchi, H. Fjellvåg, T. Motohashi, PCT/JP2006313436, Int. Patent Appl., 2006.
- [215] W. F. Libby, Science, 171, (1975), 499.
- [216] L. A. Pedersen, W. F. Libby, Science, 176, (1972), 1355.
- [217] G. Kremenec, et. al., J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1, 81, (1985), 939.
- [218] H. Arai, et. al., J. Appl. Catal., 26, (1986), 265.
- [220] B. Ma, U. Balachandran, J. H. Park, J. Electrochem. Soc., 143, (1996), 1736.
- [221] P. J. Gellings, H. J. M. Bouwmeester, Catal. Today, 58, (2000), 1.
- [222] W. Jin, J. Chem. Eng. Sci., 55, (2000), 2617.
- [223] M. L. Craus, N. Cornei, s.a., Perovskiti magnetorezistivi: sinteză, proprietăți, aplicații, Ed. Allfa, Iași, 2008.
- [224] C. J. Brinker, G. W. Scherer, Sol-Gel Science, the Physics and Chemistry of Sol-Gel Processing. San Diego, 1990.
- [225] T. F. Stoica, M. Gartner, M. Losurdo, V. Teodorescu, M. Blanchin, T. Stoica, M. Zaharescu, Thin Solid Films, 455-456, (2004), 509-512.
- [226] D. Predoi, O. Crisan, A. Jitianu, M. C. Valsangiacom, M. Raileanu, M. Crisan, M. Zaharescu, Thin Solid Films, 515, (2007), 6319-6323.
- [227] R. C. Mehrotra, Journal of Non-Crystalline Solids, 100, (1988), 1-15.
- [228] W. L. Bragg, Proceedings of the Cambridge Philosophical Society, 17, (1913), 43-57.
- [229] [http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bragg\\_diffraction\\_2.svg](http://commons.wikimedia.org/wiki/File:Bragg_diffraction_2.svg)
- [230] [http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical\\_Chemistry/Instrumental\\_Analysis/Diffraction/Powder\\_X-ray\\_Diffraction](http://chemwiki.ucdavis.edu/Analytical_Chemistry/Instrumental_Analysis/Diffraction/Powder_X-ray_Diffraction).
- [231] [http://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive\\_X-ray\\_spectroscopy](http://en.wikipedia.org/wiki/Energy-dispersive_X-ray_spectroscopy).
- [232] I. Lazau, C. Pacurariu, R. Ianos, R. Lazau, S. Borcanescu, Metode moderne de analiza si caracterizare a micro si nanomaterialelor Editura Politehnica, 2012.
- [233] J. Goldstein, Scanning electron microscopy and X-ray microanalysis vol. 1, 2003.
- [234] A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, Micro si Nanomateriale - Electrochimia starii solide, Editura Politehnica, ISBN 978-606-554-563-2, 2013.
- [235] N. Vaszilcsin, Introducere in electrochimie, Editura Politehnica, ISBN 978-973-625-978-4, 2009.
- [236] N. Nemes, N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, Electrochimie principii si experiente, Editura Politehnica Timisoara, ISBN 978-973-625-995-1, 2009.
- [237] A. J. Bard, L. R. Faulkner, Electrochemical Methods: Fundamentals and Applications, John Wiley and Sons Publishers, New York, 2001.
- [238] Bartlett P. N. (Editor), Bioelectrochemistry: Fundamentals, Experimental Techniques and Applications, John Wiley & Sons, Ltd., ISBN 978-0470843642, 2008.
- [239] Conf. Dr. Ing. Graziella Liana TURDEAN - „Program doctoral performant pentru formarea resursei umane înalt calificate în cercetarea științifică interdisciplinară” Contract POSDRU/21/1.5/G/36154.
- [240] [www.scribner.com/files/tech-papers/ElectrochemicalImpedance Spectroscopy](http://www.scribner.com/files/tech-papers/ElectrochemicalImpedanceSpectroscopy).
- [241] J. E. Sunstrom IV, K. V. Ramanujachary, M. Greenblatt, M. Croft, Journal Of Solid State Chemistry, 139, (1998), 388-397.
- [242] A. S. Urusova, V. A. Cherepanov, T. V. Aksenova, L. Ya. Gavrilova, E. A. Kiselev, Journal of Solid State Chemistry, 202, (2013), 207-214.
- [243] Y. Liu, Journal of Alloys and Compounds, 477, (2009), 860-862.
- [244] G. Aurelio, F. Bardelli, R. Junqueira Prado, R. D. Sánchez, M. E. Saleta, G. Garbarino, Chem. Mater., 25 (16), (2013), 3307-3314.
- [245] W. J. Ge, Q. Shao, Y. Z. Ding, X. Y. Lu, Advanced Materials Research 830, (2013), 130-134.

- [246] H. Wang, C. Dong, C. Chen, J. Liu, M. Liu, C. Ma, *Recent Developments in Biological, Electronic and Functional Thin Films and Coatings*, 2013.
- [247] **M. Dan**, N. Duteanu, A. Nenicioiu, L. Preda, *New Trends And Strategies In The Chemistry Of Advanced Materials With Relevance In Biological Systems, Technique And Environmental Protection*, Timisoara, Romania, 2014.
- [248] H. Haoshan, Z. Limin, H. Jie, H. Xing, H. Hongwei, *J Rare Earths*, 27, (2009), 815-818
- [249] A. Maignan, S. Hébert, V. Caignaert, V. Pralong, Pelloquin *D Solid State Commun*, 147, (2008), 470-473
- [250] V.V. Kharton, A.A. Yaremchenko, E.N. Naumovich, *J Solid State Electrochem*, 3, (1999), 303-326.
- [251] E.V. Tsipis, D.D. Khalyavin, S.V. Shiryayev, K.S. Redkina, P. Núñez, *Mater Chem Phys*, 92, (2005), 33-38.
- [252] M.D. Levi, H. Gizbar, E. Lancry, Y. Gofer, E. Levi, D. Aurbach, *J Electroanal Chem*, 569, (2004), 211-223.
- [253] H. Gerischer, *Z Phys Chem*, 198, (1951), 216.
- [254] B.A. Boukamp, H.J.M. Bouwmeester, *Solid State Ionics*, 157, (2003), 29-33.
- [255] A. Kellenberger, N. Vaszilcsin, W. Brandl, *J Solid State Electrochem*, 11, (2007), 84-89.
- [256] **M. Dan**, N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, N. Duteanu, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 15 (6), (2011), 1227-1233.
- [257] **M. Dan**, V.Pralong, A. Kellenberger, N. Duteanu, 2nd Regional Symp. on Electrochemistry of SE Europe Belgrade, Serbia, 6-10 iunie, 2010.
- [258] **M. Dan**, V. Pralong, N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, N. Duteanu, 2nd Int. Conference on Chemistry and Chemical Eng., Timisoara, ISSN2068-374X, 2010
- [259] **M. Dan**, N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, N. Duteanu, *Studia Universitatis Babes-Bolyai, Chemia*, 56 (1), (2011), 119-126.
- [260] **M. Dan**, N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, N. Duteanu, 2nd Regional Symp. on Electrochemistry of SE Europe Belgrade, Serbia, 6-10 iunie, 2010.
- [261] M. Valldor, *Solid State Sciences*, 8, (2006), 1272-1280.
- [262] W. Schweika, M. Valldor, P. Lemmens, *Physical Review Letters*, 98, (2007), 067201 .
- [263] J. R. Stewart, G. Ehlers, et al., *Physical Review B*, 83, (2011), 024405 .
- [264] I.D. Brown, D. Altermatt, *Acta Crystallogr. B*, 41, (1985), 244.
- [265] N. N. Hoang, Bond valence calculation for perovskites, Cornell University, 1-11, 2013.
- [266] A. Maignan, V. Caignaert, D. Pelloquin, S. Hébert, V. Pralong, J. Hejtmanek, D. Khomskii, *Phys. Rev. B*, 74, (2006), 165110
- [267] **M. Dan**, V.D. Craia-Joldes, N. Duteanu, *New Trends And Strategies In The Chemistry Of Advanced Materials With Relevance In Biological Systems, Technique And Environmental Protection*, Timisoara, Romania, 2014;
- [268] M. Valldor, N. Hollmann, J. Hemberger, J. A. Mydosh, *Phys. Rev. B*, 78, (2008), 024408.
- [269] E.V. Tsipis, J.C. Waerenborgh, M. Avdeev, V.V. Kharton, *J. Solid State Chem.*, 182, (2009), 640.
- [270] O. Parkkima, H. Yamauchi, M. Karppinen, *Chem. Mater.*, 25(4), (2013), 599-604.
- [271] S. M. Zhang, H. Z. Song, et al., *Advanced Materials Research*, 306-307, (2011), 1520-1523.
- [272] V. Duffort, T. Sarkar, V. Caignaert, et al., *Journal of Solid State Chemistry*, 205, (2013), 225-235.

- [273] V. Duffort, V. Caignaert, V. Pralong, N. Barrier, B. Raveau, M. Avdeev, H. Zheng, J.F. Mitchell, *J. Solid State Chem.*, 191, (2012), 225-231.
- [274] T. Komiyama, T. Motohashi, Y. Masubuchi, S. Kikkawa, *Materials Research Bulletin* 45, (2010), 1527-1532.
- [275] R. D. Johnson, K. Cao, F. Giustino, P. G. Radaelli, *Phys. Rev. B* 90, (2014), 045129.
- [276] V. Caignaert, V. Pralong, A. Maignan, B. Raveau, *Solid State Communications*, 149 (11-12), (2009), 453-455.
- [277] Z. Qu, L. Ling, L. Zhang, L. Pi, Y. Zhang, *Solid State Communications*, 151 (13), (2011), 917-919.
- [278] **M. Dan**, N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, N. Duteanu, V. Pralong, 4th Regional South East Europe Symposium of Electrochemistry, Ljublijana, Slovenia, 2013.
- [279] **M. Dan**, N. Vaszilcsin, A. Borza, N. Duteanu, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timisoara)*, 55 (2), 2010, 162 -166.
- [280] **M. Dan**, N. Vaszilcsin, T. Toma, B. Pancan, N. Duteanu, *Chem. Bull. "Politehnica" Univ. (Timisoara)*, 57 (2), 2012, 99 -101.