

Teză de doctorat:

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

Doctorand: **Ing. Mircea Laurențiu DAN**

Conducător științific: **Prof.univ.dr.ing. Nicolae VASZILCSIN**

## REZUMAT

Teza de doctorat este structurată pe 5 capitole și conține studiile efectuate pe un număr de 6 perovskiți 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  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$ .

**Capitolul I** prezintă un studiu riguros de literatură în care sunt prezentate elemente structurale și proprietăți semnificative ale perovskiților cobaltului cu structură stratificată de tip 112 și 114. Este evidențiată capacitatea neobișnuită de acceptare/cedare a oxigenului a acestor compuși.

**Capitolul II** descrie metodele de preparare și caracterizare a perovskiților cobaltului utilizate în cadrul cercetărilor. Pentru perovskiții stratificați ai cobaltului de tip 112 și 114 studiați, corelarea proprietăților structurale și morfologice cu proprietățile electrice și electrochimice constituie metoda de studiu utilizată în partea experimentală a tezei.

**Capitolul III** conține rezultatele obținute în studiile pe compușii de tip 112. Se prezintă o caracterizare completă și complexă a perovskitului Y-112 prin analiză morfologică, studii termice și electrochimice în medii electrolitice apoase. De asemenea, se studiază influența substituției ionului trivalent ( $\text{Y}^{3+}$ ) cu un ion divalent, alcalino-pământos,  $\text{Ca}^{2+}$ , asupra comportării electrochimice și a capacității de acceptare/cedare a oxigenului în structura perovskitică.

**Capitolul IV** este structurat pe 4 subcapitole în care sunt redată studiile pe perovskiți stratificați de tip 114. Pornind de la perovskitul Y-114 s-au realizat substituții ale ionului de  $\text{Y}^{3+}$  cu ioni de  $\text{Ca}^{2+}$  și a ionilor de  $\text{Co}^{3+}$  cu ioni de  $\text{Fe}^{3+}$ . Sunt prezentate mecanismele proceselor care au loc la oxidarea, respectiv reducerea acestor compuși în mediile electrolitice alcaline și neutre. De asemenea, este prezentată comparativ eficiența metodelor termice, chimice și electrochimice pentru oxidarea perovskiților studiați.

**Capitolul V** prezintă concluziile generale asupra rezultatelor cercetării cu evidențierea obiectivelor urmărite și a elementelor de noutate.

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. Dintre materialele existente care să ofere o posibilitate continuă de adaptare la noile cerințe ale tehnologiei, au atras atenția oxizii metalelor tranziționale cu structura de perovskit.

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. 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 perovskiților 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 perovskiților, electrochimia își are un loc distinct, bine conturat în obținerea și posibilitatea de utilizare a acestui tip de compuși.

### Perovskiții cobaltului cu structura stratificată de tip 112

Structura perovskiților stratificați ai cobaltului de tip 112 cu formula generală  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  sau  $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  este dependentă atât de conținutul de oxigen, cât și de numărul de oxidare al ionilor de cobalt, întâlnindu-se trei cazuri, prezentate schematic în figura 1 [1].

Insertia oxigenului în cobaltați transformă structura inițială a acestuia într-o structură cristalină care poate fi descrisă ca fiind o secvență ordonată de straturi suprapuse de forma:  $[\text{CoO}_2]-[\text{BaO}]-[\text{CoO}_2]-[\text{LnO}_6]$  de-a lungul axei cristalografice  $c$  [2,3]. Modificarea structurii compușilor  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  este dependentă nu numai de conținutul de oxigen din perovskit ci și de temperatură.

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.

Un alt aspect important în studiul acestor perovskiți 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.

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.

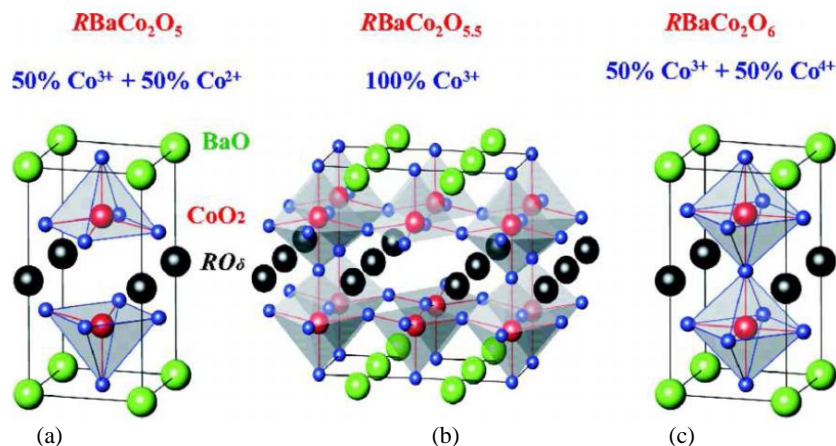


Fig. 1. Structuri cristaline ale cobaltaților stratificați  $RBaCo_2O_{5+\delta}$  pentru cele trei cazuri, când numărul mediu de oxidare al ionului de cobalt este: a) +2,5; b) +3 și c) +3,5 [1].

### 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  $LnBaZn_3AlO_7$  [4], ulterior descoperindu-se că aceeași structură caracterizează o serie de perovskiți ai cobaltului cu formula generală  $LnBaCo_4O_7$  (unde  $Ln = Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu$  și  $Y$ ) [5,6], recent adăugându-se și  $CaBaCo_4O_7$ . 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  $P63mc$ , descrisă pentru  $HoBaCo_4O_7$  [7] sau trigonală  $P31c$  pentru  $YbBaCo_4O_7$  [8]; aceste detalii despre aranjamentul spațial al atomilor nu afectează în mod semnificativ descrierea globală a structurii cobaltaților de tip 114.

Proprietățile cobaltaților din seria  $LnBaCo_4O_7$  sunt datorate în special elasticității structurii cristaline ale acestora, ca efect al valenței mixte a ionilor de cobalt [9,10]. Studiile efectuate pe acest tip de perovskiți stratificați cu structură de tip 114 prezintă un comportament neobișnuit privind capacitatea de acceptare/cedare a oxigenului în structura cristalină a acestora. Capacitatea de absorbție/desorbție a oxigenului este influențată de metoda de preparare a acestor compuși și de fluxul gazos utilizat în tratamentele termice. În procesul de acceptare/cedare a oxigenului o caracteristică importantă este capacitatea lor de a se adapta din punct de vedere structural excesului de oxigen, indiferent de tipul simetriei rețelei cristaline: hexagonală sau ortorombică.

În figura 2 sunt prezentate pozițiile din structura cristalină a cobaltaților stratificați  $Ln(R)BaCo_4O_{7+\delta}$  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.

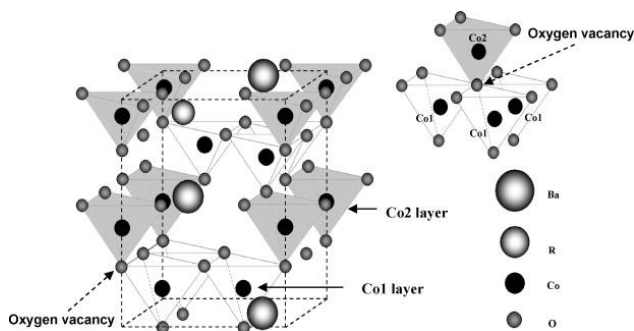


Fig. 2. Poziționarea vacanțelor de oxigen în structura stratificată a  $Ln(R)BaCo_4O_{7+\delta}$  [10].

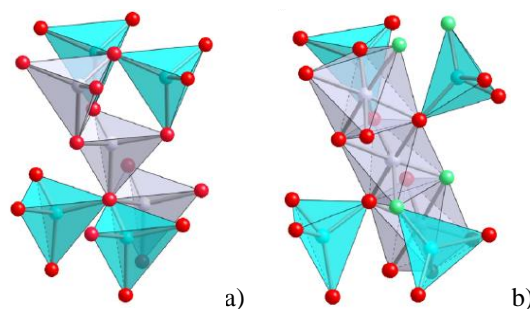


Fig. 3. Fragmente structurale ale  $YBaCo_4O_7$  (a) și  $YBaCo_4O_8$  (b) [11].

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. 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.  $YBaCo_4O_8$  formează o superstructură ortorombică mare în raport cu  $YBaCo_4O_7$  [11,12]. Simplificat sunt prezentate în figura 3 fragmente structurale pentru  $YBaCo_4O_7$  (a) și  $YBaCo_4O_8$  (b), putându-se observa deplasarea drastică a unor atomi de oxigen și a celor două noi poziții pentru atomii de oxigen acceptați în structura cristalină [11]. 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).

Din seria cobaltaților stratificați de tip 114, compusul  $YBaCo_4O_7$  prezintă o structură destul de flexibilă și poate accepta diverse substituții de cationi [12-15] cum ar fi: substituția  $Y^{3+}$  cu  $Ca^{2+}$  și 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. S-a demonstrat 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, 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 celulei elementare 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 [14]. Ionul  $\text{Ca}^{2+}$  este raportat ca singurul cation bivalent, care poate înlocui complet ioni  $\text{R}^{3+}$  în structura Ln-114 [16]. 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.

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.

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. Pentru caracterizarea compoziției, structurii și purității perovskitilor sintetizați și utilizați în studiile electrochimice s-au utilizat: difracția de raze X (XRD) și analizele termogravimetrice (TG) și EDAX.

Investigarea morfologiei electrozilor s-a realizat prin microscopie electronică de scanning (SEM) și prin analize BET. Studiile comportării electrochimice ale perovskitilor studiați au avut la baza metode specifice: voltametria liniară și ciclica, metoda dreptei 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 perovskitii cobaltului de tip 114 a fost determinat prin metoda titrării iodometrice.

### Studii efectuate pe compusul $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$

Comportamentul termic al compusului  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  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  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ . Creșterea masei probei de aproximativ 1% în intervalul 300 - 420 C, 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.

Studiul comportării electrochimice a  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  s-a efectuat în medii alcaline și neutre urmărindu-se în special posibilitatea de intercalare electrochimică a oxigenului în rețeaua cristalină a acestui perovskit.

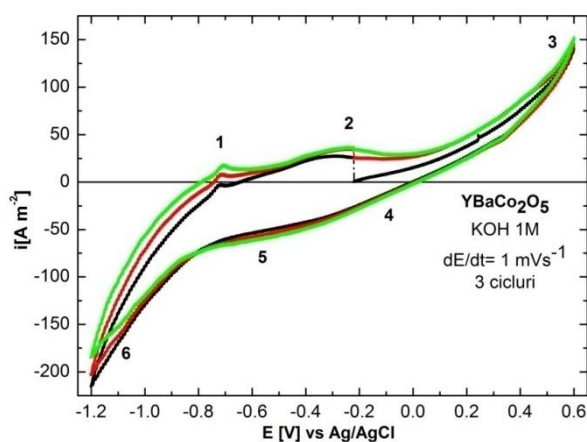


Fig. 3. Voltamograme ciclice pe  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  - KOH 1M.

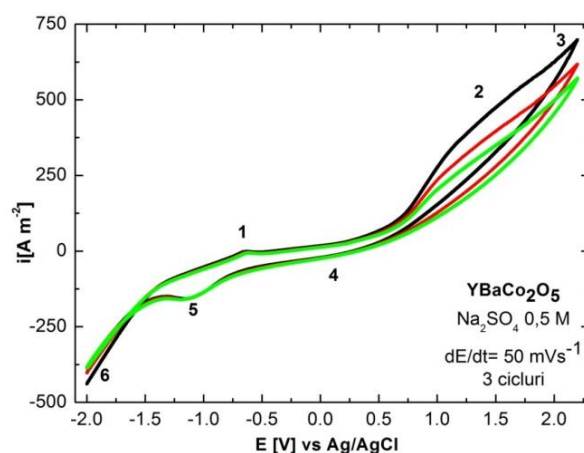
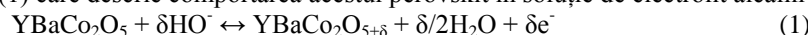


Fig. 4. Voltamograme ciclice pe  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  -  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  0,5M.

Pentru a se putea evidenția totalitatea proceselor care au loc la interfața electrod perovskitic  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  - KOH 1 mol  $\text{L}^{-1}$  s-au trasat voltamograme ciclice la viteze de polarizare mici (figura 4). Pornind de la OCP în sens anodic se observă picul anodic (2) corespunzător oxidării ionilor  $\text{Co(II)}$  din  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  la  $\text{Co(III)}$ , conform reacției electrochimice:  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}} + e^-$ . 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  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$ . Palierul catodic (5) corespunde reducerii ionilor de  $\text{Co(III)}$  la  $\text{Co(II)}$  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 (1) care descrie comportarea acestui perovskit în soluție de electrolit alcalin este:



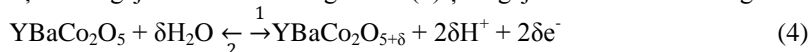
fiindu-i asociate cele două reacții de degajare anodică a oxigenului (2) și degajare catodică a hidrogenului (3):



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 mol  $\text{L}^{-1}$ . În

figura 4 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) ( $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}} + e^-$ ). 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.

Comportarea electrochimică a compusului în mediu neutru este descrisă de reacția globală (4), 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.



Din datele obținute în studiile cronoamperometrice și cronocoulometrice și din determinările variației 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 perovskitului prin metode electrochimice.

Tabelul 1. Duratele de timp necesare oxidării compusului  $\text{YBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  la diferite valori ale excesului de oxigen  $\delta$ .

Oxidare/Reducere electrochimică	t [ore] $\delta = 0,25$	t [ore] $\delta_{max} = 0,5$
$E_{\text{ox}} = -0,25 \text{ V}$	62,5	133
$E_{\text{ox}} = 0,00 \text{ V}$	31	65,5
Numărul de oxidare mediu al ionilor de cobalt	2,75	3
Formula stoechiometrică	$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,25}$	$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,5}$
$E_{\text{red}} = -0,75 \text{ V}$	19,4	38,5
Numărul de oxidare mediu al ionilor de cobalt	2,75	2,5
Formula stoechiometrică	$\text{YBaCo}_2\text{O}_{5,25}$	$\text{YBaCo}_2\text{O}_5$

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 (figura 5).

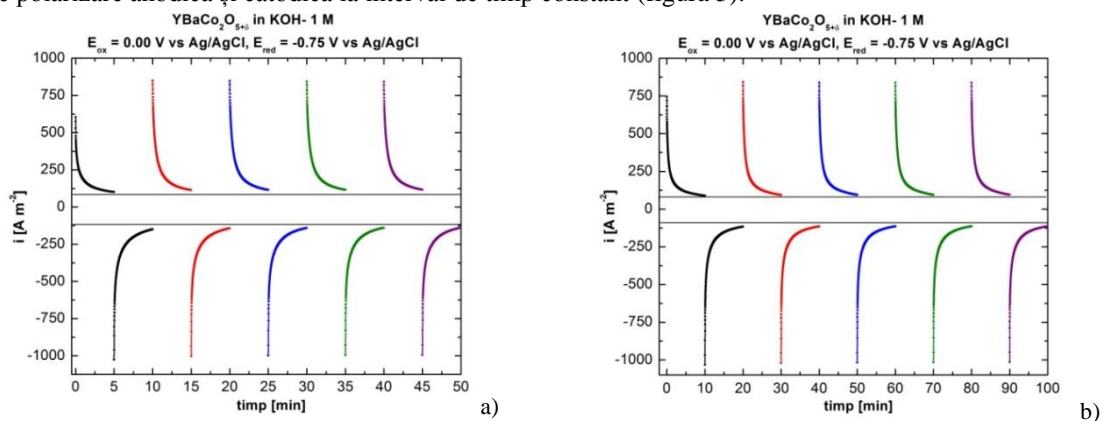


Fig. 5. Cicluri de cronoamperograme pentru oxidarea-reducerea perovskitului Y-112 timp de 5 min (a), respectiv 10 min (b).

Acest comportament reversibil la oxidare-reducere electrochimică în mediu alcalin este caracteristic tuturor perovskiților studiați în această teză, cu structura stratificată de tip 112 și 114.

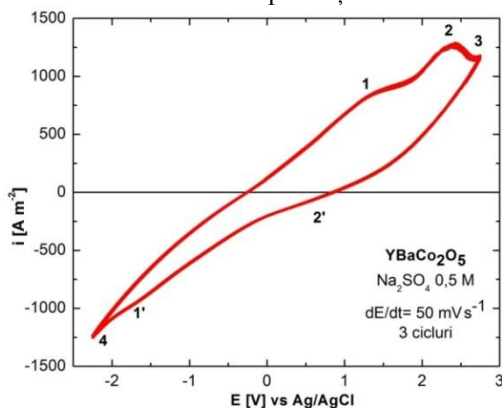


Fig. 6. Voltamograme ciclice pe electrod de  $\text{YBaCo}_2\text{O}_5$  - 50  $\text{mV s}^{-1}$ .



În cazul utilizării unui electrod oxidat electrochimic, 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 (figura 6).

### Substituiția ionilor de $Y^{3+}$ cu ioni de $Ca^{2+}$ cu formarea perovskitului $CaBaCo_2O_{5+\delta}$

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 [17]. Acest comportament se poate explica atât prin morfologia suprafeței prezentată anterior, cât și prin faptul că la polarizare anodică, ionii de  $Co^{3+}$  din perovskit se oxidează foarte greu și numai în anumite condiții la  $Co^{4+}$ , 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  $Co^{2+}$ . 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  $Co^{3+}$ .

În mediu de electrolit neutru,  $Na_2SO_4$  0,5 mol  $L^{-1}$ , după activarea suprafeței la viteza de polarizare de 50  $mV s^{-1}$  se reușește separarea picurilor corespunzătoare proceselor care au loc la interfața  $CaBaCo_2O_5 - Na_2SO_4$  0,5 mol  $L^{-1}$ . Pe voltamograma ciclică prezentată în figura 7a, trasată pornind de la OPC se constată că, la polarizarea anodică a interfeței, apare un picul anodic (1) atribuit oxidării  $Co^{II} \rightarrow Co^{III} + e^-$ , ionii de  $Co^{II}$  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).

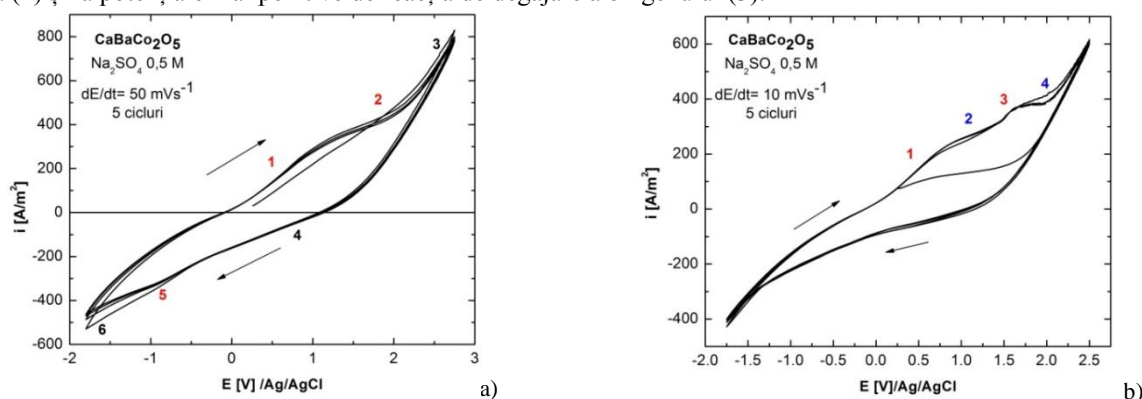


Fig.7. Voltamograme ciclice pe electrod de  $CaBaCo_2O_5$ , la viteze de polarizare: 50  $mV s^{-1}$  (a) și 10  $mV s^{-1}$  (b).

La parcurgerea domeniului de potențial în sens invers, se înregistrează un curent catodic de mică intensitate (4), datorat reducerii oxigenului remanent pe suprafața electrodului. La deplasarea potențialului electrodului de lucru spre valori și mai negative, se înregistrează picul catodic (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 7b, pe palierul anodic se evidențiază apariția palierului de oxidare 3 și a palierului curentului limită 4, acestea putând fi atribuite procesului de oxidare  $Co^{III} \rightarrow Co^{IV} + e^-$ , sau oxidării  $Co^{II} \rightarrow Co^{III} + e^-$  din interiorul compusului, suprafața electrodului fiind complet oxidată.

### Studii efectuate pe compusul $YBaCo_4O_7$

Un factor care influențează cinetica procesului de oxidare este morfologia suprafeței, care a fost analizată prin microscopie electronică de scanning. Din analiza microgرافیilor SEM pentru electrodul de Y-114 (figura 8) se observă că electrodul are o structură poroasă datorată aglomerărilor de cristalite, ceea ce echivalează cu o suprafață specifică mare. De asemenea, numărul mare de pori existenți în interiorul electrodului ceramic, conduce la existența canalelor care favorizează absorbția/desorbția oxigenului și creează o concentrație mare de ioni superficiali activi.

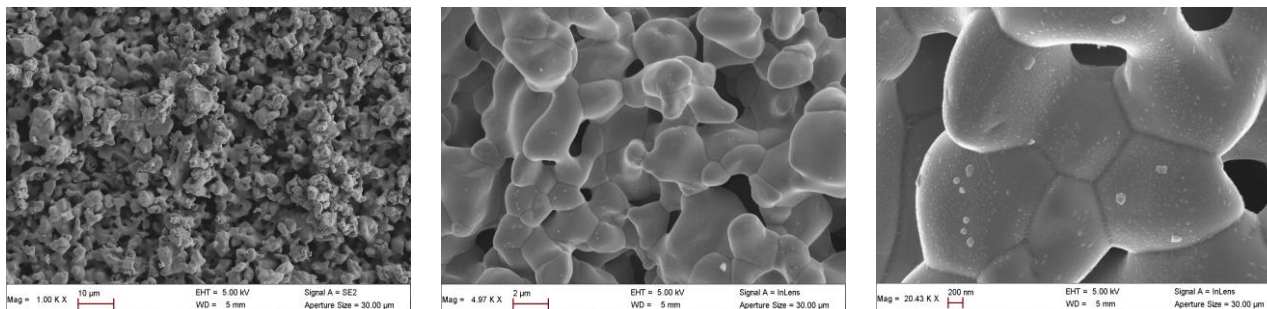


Figura 8. Microgرافیile SEM ale compusului  $YBaCo_4O_7$  după preparare.

Comportamentul termic al compusului  $YBaCo_4O_7$  a fost investigat în flux de oxigen pentru a se studia capacitatea de acceptare/cedare a oxigenului în structura acestui perovskit. În intervalul cuprins între 240 și 400  $^{\circ}C$  are loc o creștere a masei oxidului mixt de aproximativ 1%, până la 360  $^{\circ}C$ , ca urmare a adsorbției oxigenului din fluxul gazos în structura perovskitică (conform reacției:  $YBaCo_4O_7 + \delta/2O_2 \rightarrow YBaCo_4O_{7+\delta}$ ) având loc ușoare distorsiuni ale structurii cristaline a compusului,

comportament ce definește capacitatea de acceptare a oxigenului de către compuşii perovskitici ai cobaltului cu structura de tip 114 (figura 9).

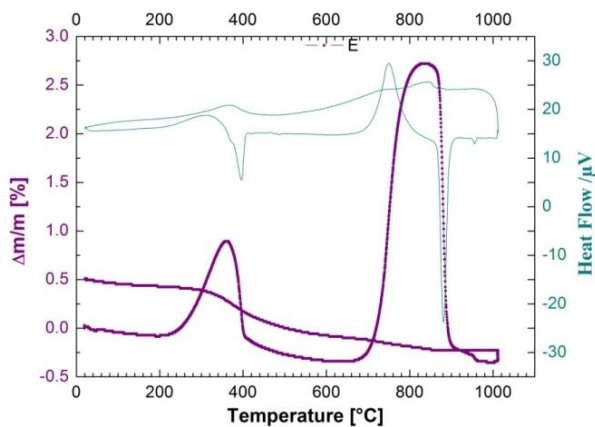


Fig.9. Variația masei  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  în timpul încălzirii cu o viteză de 5 K/min în flux de oxigen.

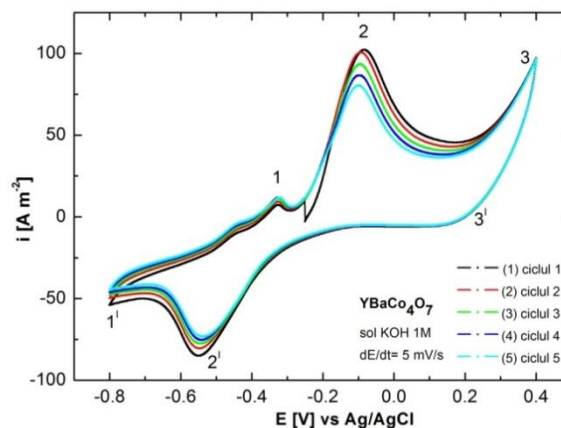


Fig.10. Voltamograme ciclice pe  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  -  $5 \text{ mV s}^{-1}$ .

Încercările preliminare au arătat că viteza de polarizare la care se obține separarea picurilor corespunzătoare proceselor care au loc la interfața  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7 - \text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$  este de  $5 \text{ mV s}^{-1}$ . Din voltamogramele redată în figura 10 (5 cicluri), trasate pornind de la potențialul în circuit deschis (OCP) se constată că, la polarizarea anodică a interfeței  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7 - \text{KOH } 1 \text{ mol L}^{-1}$ , apare un pic anodic (2) la o valoare a potențialului de aproximativ  $-0,10 \text{ V/Ag/AgCl}$  atribuit oxidării  $\text{Co}^{\text{II}} \rightarrow \text{Co}^{\text{III}} + \text{e}^-$ . La potențiale mai pozitive devine vizibilă ramura care corespunde reacției de degajare a oxigenului (3). 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.

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  $\text{Co}(\text{II})$  la  $\text{Co}(\text{III})$  din regiunea adiacentă suprafeței. Difuzia oxigenului spre interiorul cristalitelor se desfășoară cu viteză mult mai mică decât transferul de sarcină sau difuzia ionilor de hidroxid din soluție la interfață [18-20].

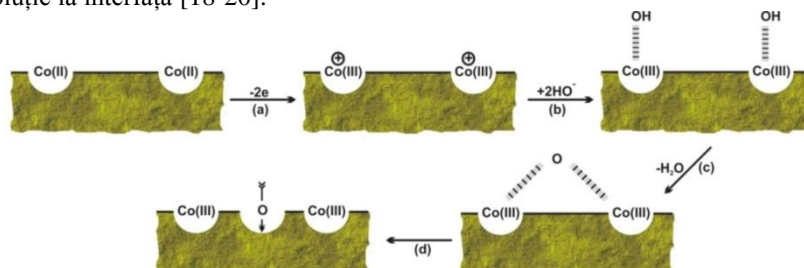


Fig. 11. Mecanismul propus pentru oxidarea electrochimică a  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  în mediu alcalin:

- oxidarea ionilor de  $\text{Co}(\text{II})$  de la suprafața electrodului;
- formarea legăturilor ionice între ionii  $\text{HO}^-$  și ionii  $\text{Co}(\text{III})$  de la suprafața electrodului;
- eliminarea unei molecule de apă și rearanjarea structurală a compusului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$ ;
- difuzia oxigenului în interiorul electrodului de lucru; ||||| interacțiuni preponderent ionice.

Prin urmare, procesul de oxidare electrochimică a  $\text{Co}(\text{II})$  la  $\text{Co}(\text{III})$  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  $\text{Co}(\text{II})$  la  $\text{Co}(\text{III})$  nu poate fi completă, așa cum s-a constatat și în cazul oxidării chimice cu oxigen molecular [18]. 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:  $4\text{OH}^- \rightarrow \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^-$ .

Conform mecanismului prezentat, la polarizarea anodică a electrodului de lucru, după depășirea OCP, procesul de oxidare a ionilor de  $\text{Co}(\text{II})$  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.

La polarizare catodică, așa cum a fost menționat anterior, în cazul în care potențialul electrodului este suficient de negativ, va începe reducerea ionilor de  $\text{Co}(\text{III})$ . 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  $\text{Co}(\text{III})$  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 12 [18-20].

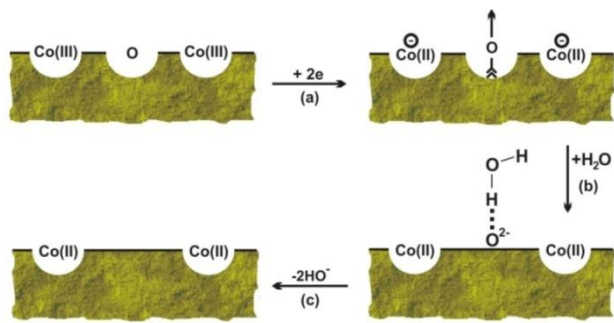


Fig. 12. Mecanismul propus pentru reducerea electrochimică a  $\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  în mediu alcalin: a) reducerea ionilor Co (III) de la interfața electrodului; b) interacțiunea anionilor de oxigen  $\text{O}^{2-}$  cu moleculele de apă; c) extragerea ionilor  $\text{H}^+$  din moleculele de apă și rearanjarea perovskitului în structura inițială de dinaintea oxidării electrochimice;  $\ominus$  - sarcină necompensată

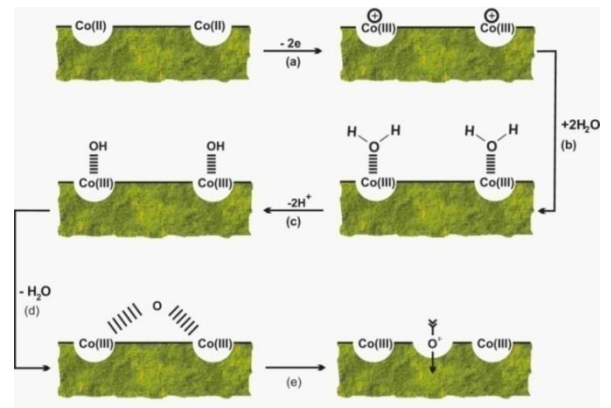


Fig.13. Mecanismul propus pentru oxidarea electrochimică a  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$  în soluții de electrolit neutru: a) oxidarea ionilor de  $\text{Co}^{2+}$  de la interfața electrodului; b) adăugarea de molecule de apă la noii cationi de  $\text{Co}^{3+}$  formați; c) eliminarea ionilor de  $\text{H}^+$ ; c) eliminarea de molecule de apă și rearanjare structurală a compusului  $\text{YBaCo}_4\text{O}_7$ ; d) difuzia ionilor de oxigen;  $\parallel \parallel \parallel \parallel \parallel$  - interacțiune preponderent ionică.

Mecanismul procesului global de oxidare prin metode electrochimice a Co (II) la Co (III) în soluție apoasă neutră, prezentat în figura 13. 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. 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 [21,22].

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. 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 (figura 14), 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.

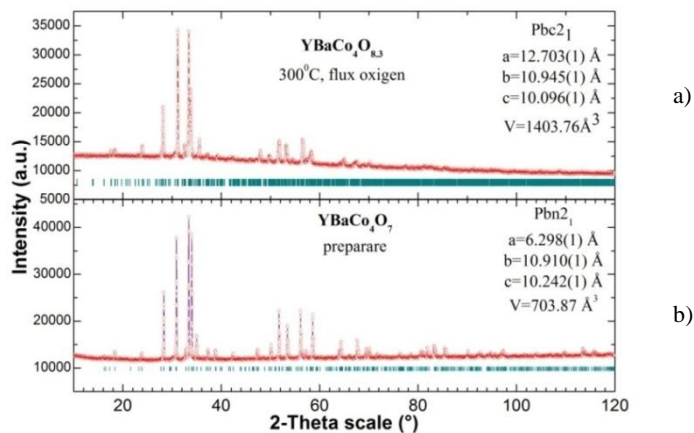


Fig.14. Spectrul de raze X al Y-114 preparat (a) și oxidat prin tratament termic (b); Inserat: parametrii celulei elementare

Au fost determinate experimental prin titrare iodometrică conținutul de oxigen și valența medie a ionilor de cobalt din probe de Y-114 oxidat prin diferite metode, rezultatele obținute fiind prezentate comparativ în tabelul 2.

Tabelul 2. Conținutul de oxigen și valența medie e ionilor de cobalt din compusul Y-114 după oxidare.

Metoda	Timp oxidare	Număr de oxidare mediu a ionilor de cobalt	$\delta$	$\text{YBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$
După preparare	-	2,255	0,01	$\text{YBaCo}_4\text{O}_{7,01}$
Tratament termic la 300°C	-	2,900	1,35	$\text{YBaCo}_4\text{O}_{8,3}$
Tratament termic la 850°C	-	-	1,75	Se distruge structura Y-114
Oxidare chimică în $\text{NaClO} + \text{KOH}$	4 săptămâni	3,000	1,5	$\text{YBaCo}_4\text{O}_{8,5}$
Oxidare electrochimică în $\text{KOH}$ , $E_{\text{ox}} = 0,50 \text{ V}$	24 ore	2,650	0,8	$\text{YBaCo}_4\text{O}_{7,8}$
Oxidare electrochimică în $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , $E_{\text{ox}} = 0,50 \text{ V}$	24 ore	2,500	0,5	$\text{YBaCo}_4\text{O}_{7,5}$



## Studii efectuate pe compusul $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_7$

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.

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 3 iar în mediu neutru în tabelul 4.

Tabelul 3. Duratele de timp necesare oxidării compusului  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_{7+\delta}$  în mediu alcalin, prin metode electrochimice.

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	6,5	13,8	21	28,5	35,5
$E_{ox} = 0,65$ 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					
$E_{Red} = -0,50$ 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

Tabelul 4. Duratele de timp necesare oxidării compusului  $Y_{0,5}Ca_{0,5}BaCo_4O_{7+\delta}$  în mediu neutru, prin metode electrochimice.

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

## Studii efectuate pe compusul $YBaCo_2Fe_2O_{7,5}$

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 [23]. 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 (Ar sau Ar+5% $H_2$ ) 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. Compusul preparat prin această metodă are formula  $YBaCo_2Fe_2O_{7,5}$ . În celula elementară sunt 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.

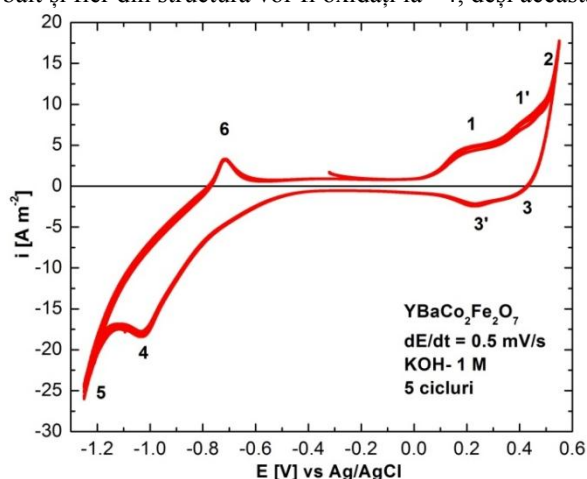


Fig. 15. Voltamograme ciclice pe  $YBaCo_2Fe_2O_{7,5}$  - KOH 1M.

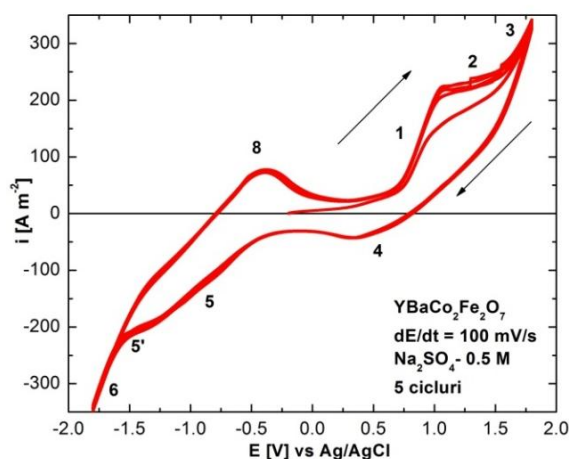


Fig. 16. Voltamograme ciclice pe  $YBaCo_2Fe_2O_{7,5}$  -  $Na_2SO_4$  0,5 M.

Trasarea voltamogramelor ciclice în mediu alcalin, la o viteză foarte mică de  $0.5 \text{ mV s}^{-1}$  (figura 15) 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 Co(II) la 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 Co(II) de la suprafața electrodului, permite difuzia ionilor de oxigen  $O^{2-}$ , prin microcanale și oxidarea ionilor de cobalt(II)



aflați în masa electrodului. De asemenea, prin compararea dimensiunii picului (6) corespunzător oxidării ionilor Fe(II) cu palierul anodic (1) și (1') corespunzătoare oxidării ionilor de Co(II) și cu picul (4) atribuit reducerii ionilor trivalenți de fier și cobalt, ne îndreptățeste să afirmăm că în mediu alcalin, la viteze de polarizare mici, procesul anodic descris de echilibrul:  $\text{Co}^{\text{II}} \leftrightarrow \text{Co}^{\text{III}} + e^-$ , este favorizat în detrimentul procesului descris de echilibrul:  $\text{Fe}^{\text{II}} \leftrightarrow \text{Fe}^{\text{III}} + e^-$ .

În figura 16 sunt prezentate voltamogramele ciclice (5 cicluri) trasate la viteza de polarizare de  $100 \text{ mV s}^{-1}$ , pe electrod de  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$ , în soluție de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$   $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ . Din analiza acestora 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. 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  $-1,75 \text{ V/Ag/AgCl}$  începe procesul de degajare a hidrogenului pe suprafața electrodului (6). Bălcierea potențialului înapoi spre OCP indică apariția picului pronunțat (7), caracteristic oxidării ionilor de Fe(II) la ioni de Fe(III).

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 la stoechiometria inițială a compusului  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5+\delta}$  ( $\delta_{\text{min}} = 0$ ), în mediu alcalin sunt prezentate în tabelul 6, iar în mediu neutru în tabelul 7.

Tabelul 5. Duratele de timp necesare oxidării și reducerii compusului  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5+\delta}$  în mediu alcalin.

Oxidare electrochimică	t [ore] $\delta_{\text{max}2} = 0,5$	Formula stoechiometrică	t [ore] $\delta_{\text{max}} = 1$	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] $\delta_{\text{max}2} = 0,5$	Formula stoechiometrică	t [ore] $\delta_{\text{min}} = 0$	Formula stoechiometrică
$E_{\text{red}} = -1,10 \text{ V/Ag/AgCl}$	107	$\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{8,0}$	210	$\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$

Tabelul 6. Duratele de timp necesare oxidării și reducerii compusului  $\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5+\delta}$  în mediu neutru.

Oxidare electrochimică	t [ore] $\delta_{\text{max}2} = 0,5$	Formula stoechiometrică	t [ore] $\delta_{\text{max}} = 1$	Formula stoechiometrică
$E_{\text{ox}} = 1,00 \text{ V/Ag/AgCl}$	123	$\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{8,0}$	210	$\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{8,5}$
Reducere electrochimică	t [ore] $\delta_{\text{max}2} = 0,5$	Formula stoechiometrică	t [ore] $\delta_{\text{min}} = 0$	Formula stoechiometrică
$E_{\text{red}} = -1,00 \text{ V/Ag/AgCl}$	71	$\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{8,0}$	137	$\text{YBaCo}_2\text{Fe}_2\text{O}_{7,5}$

### Studii efectuate pe compusul $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$

Pe un electrod de  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7 + 15\% \text{ C}$ , s-au trasat voltamogramele ciclice (5 cicluri) la o viteză de polarizare de  $0,5 \text{ mV s}^{-1}$ , prezentate în figura 17, pe care se pot evidenția mult mai bine cele 7 procese caracteristice care au loc la interfața Ca-114/electrolit alcalin [24].

Așa cum s-a prezentat anterior, oxidarea compusului  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  la  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_{7+\delta}$  este posibilă prin trei metode: tratament termic, oxidare chimică și oxidare electrochimică. În tabelul 7 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.

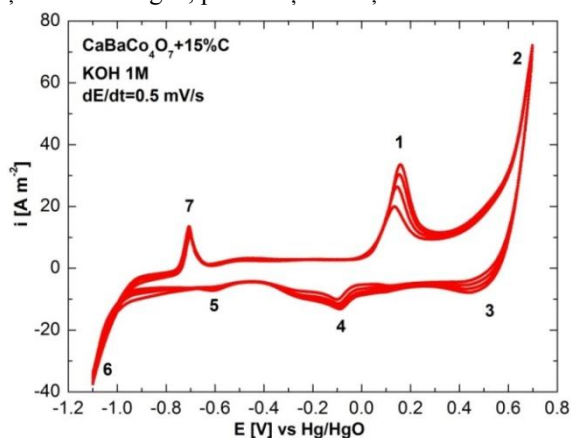


Fig. 17. Voltamograme ciclice (5 cicluri) pe electrod de  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7 + 15\% \text{ C}$  în soluție de  $\text{KOH} \text{ 1M}$ ,  $dE/dt = 0,5 \text{ mV s}^{-1}$ .

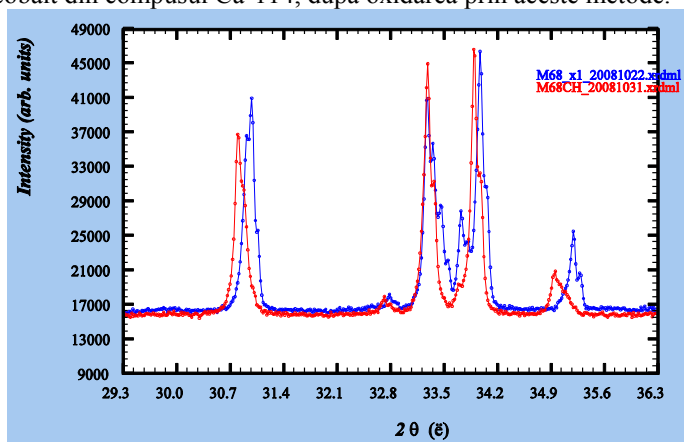


Fig. 18. Comparare între spectrele de raze X al perovskitului  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_7$  și  $\text{CaBaCo}_4\text{O}_{7,5}$ .

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 18), 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 Y-114.

Tabelul 7. 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>

Structura destul de flexibilă a compusului YBaCo<sub>4</sub>O<sub>7</sub> a permis substituții de cationi, cum ar fi substituția ionilor de Y<sup>3+</sup> cu Ca<sup>2+</sup> și a ionilor de Co<sup>3+</sup> cu Fe<sup>3+</sup>. Interesul din punct de vedere electrochimic și argumentarea studiilor efectuate, a fost justificat 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.

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 în 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.

Avantajele utilizării electrolitului neutru s-a evidențiat cel mai pronunțat în cazul perovskitelor YBaCo<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>O<sub>7,5</sub>. Datele experimentale obținute recomandă utilizarea perovskitelor de tip 112 și 114 studiate pentru următoarele aplicații practice: membrana separatoare pentru oxigen - permeabilitatea electrochimică a oxigenului în perovskitei cobaltului - separarea oxigenului de puritate ridicată, oxidarea parțială/totală a hidrocarburilor ușoare, prepararea componentelor pilelor de combustie de tip SOFC și IT-SOFC.

**Contribuțiile originale** se referă la:

- studiul comportării electrochimice a unor perovskitei ai cobaltului cu structura 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 studiate prin metode electrochimice;
- studii privind reversibilitatea proceselor de oxidare/reducere electrochimică a acestor perovskitei;
- 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.

### Bibliografie:

- [1] S. Streule, A. Podlesnyak, et al., Physica B: Condensed Matter, 378–380, (2006), 539–540.
- [2] T. Hashimoto, et al., Solid State Ionics, 132(3-4), (2000), 181–188.
- [3] A. Reichl, diploma thesis, Universität zu Köln, Germany, 2002.
- [4] Mueller-Buschbaum, H. et al. Z. Naturforsch. B, 51, (1996), 343.
- [5] Valldor, M. et al. Solid State Sci., 4, (2002), 923-931.
- [6] Valldor, M. J. Phys. Condens. Matter, 16, (2004), 9209.
- [7] E.A. Juarez-Arellano, et al., Winkler Phys. Rev. B, 79, (2009), 064109.
- [8] A. Huq, et al., J. Solid State Chem., 179, (2006), 1136-1145.
- [9] Z. A. Kazei, et al., Journal of Experimental and Theoretical Physics, 113 (2), (2011), 245–250.
- [10] K. Zhang, et al., J. of Alloys and Compounds, 492, (2010), 552–558.
- [11] O. Chmaissem, et al., Journal of Solid State Chemistry, 181, (2008), 664–672.
- [12] H. Hao, et al., Solid State Ionics, 177, (2006), 631-637.
- [13] Y.N. Kim, J. Kim, A. Manthiram, Int. J. Hydrogen Energy, 36, (2011), 15295-15303.
- [14] S. Wang, H. Hao, B. Zhu, J. Jia, X. Hu, J. Mater. Sci., 43, (2008), 5385-5389.
- [15] V. Pralong, V. Caignaert, et al., J. Solid State Chem., 184, (2011), 2588-2594.
- [16] M. Valldor, Solid State Sci., 6, (2004), 251-266.
- [17] M. Dan, N. Duțeanu, A. Nencioiu, L. Preda, New Trends And Strategies In The Chemistry Of Advanced Materials With Relevance In Biological Systems, Technique And Environmental Protection, Timișoara, Romania, 2014.
- [18] M. Dan, N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, N. Duțeanu, Journal of Solid State Electrochemistry, 15 (6), (2011), 1227-1233.
- [19] M. Dan, V. Pralong, A. Kellenberger, N. Duțeanu, 2nd Regional Symp. on Electrochem, of SE Europe Belgrade, Serbia, 2010.
- [20] M. Dan, V. Pralong, N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, N. Duțeanu, 2nd Int. Conference on Chemistry and Chemical Eng., 2010
- [21] M. Dan, N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, N. Duțeanu, Studia Universitatis Babeș-Bolyai, Chemia, 56 (1), (2011), 119-126.
- [22] M. Dan, N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, N. Duțeanu, 2nd Regional Symp. on Electrochemistry of SE Europe Belgrade, Serbia, 2010.
- [23] S. M. Zhang, H. Z. Song, et al., Advanced Materials Research, 306-307, (2011), 1520-1523.
- [24] M. Dan, N. Vaszilcsin, A. Kellenberger, N. Duțeanu, V. Pralong, 4th Regional South East Europe Symposium of Electrochemistry, Ljubljana, Slovenia, 2013.