

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES  $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$   
(y =1,4; 1,5; x= 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5) COMO POTENCIALES ELECTRODOS EN  
CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFCs)**

**LAURA PATRICIA DOMÍNGUEZ JAIMES**

**JEISSON ESTEHUART MARIÑO BARRETO**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2016**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES  $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$   
( $y = 1,4; 1,5$ ;  $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ) COMO POTENCIALES ELECTRODOS EN  
CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFCs)**

**LAURA PATRICIA DOMÍNGUEZ JAIMES  
JEISSON ESTEHUART MARIÑO BARRETO**

**Trabajo de grado presentado como requisito para optar al título de  
Ingeniero Químico**

**DIRECTOR:**

**Dr. GILLES HENRI GAUTHIER  
Ingeniero Químico, Ph.D.**

**CODIRECTORES:**

**M.Sc. MÓNICA VIVIANA SANDOVAL  
Química, M.Sc.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICO-QUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2016**

## DEDICATORIA

*A mi madre, Gladys Jaimes D., por ser el motor de mi vida. Por enseñarme aquellas grandiosas cosas que no se pueden aprender en un salón; por sus sacrificios de amor y su apoyo incondicional. A mi padre David Domínguez C., por sus deseos incansables de verme convertida en una excelente profesional y por su ejemplo de perseverancia. Para ellos mi eterna gratitud y por ellos todo lo que soy.*

*A mi hermano José David Domínguez J., por su compañía en cada paso de mi vida y por ser el mayor ejemplo de excelencia académica.*

*A mis amigos, aquella familia que decidí elegir, gracias por hacer parte de la mejor etapa de mi vida, por enseñarme que nunca caminamos solos y que después de cada esfuerzo llega la recompensa.*

*A Gustavo Villamizar por su amor incondicional durante estos años, por acompañarme en cada pequeña victoria y por ser mi polo a tierra en momentos difíciles.*

**LAURA PATRÍCIA DOMÍNGUEZ JAIMES**

## DEDICATORIA

*En primer lugar dedico este logro obtenido a Dios, pues creo que nada pasa  
sin su consentimiento.*

*A mis padres, quienes son mi soporte e inspiración en todo lo que hago; Sé  
que hubiesen aprovechado de la mejor manera mis oportunidades si las  
hubiesen tenido.*

*A mis hermanos, que me inspiran a conseguir buenos resultados como hijo  
mayor.*

*A mis abuelos; sin su historia no sería quien soy.*

*A toda mi familia por su apoyo incondicional.*

*Al grupo de Música y Danzas de la Universidad Industrial de Santander,  
que contribuyó con mi formación integral.*

*A mis amigos, sin los cuales este recorrido no habría sido tan interesante y  
llevadero.*

*Finalmente, a mi compañera de tesis; una mujer incansable, responsable,  
más que merecedora del título de ingeniería química.*

**JEISSON ESTÉHUART MARIÑO BARRETO**

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradecemos con profunda admiración y respeto al Dr. Gilles Henri Gauthier por darnos la oportunidad y la confianza de ser su grupo de trabajo en este proyecto; por transmitirnos su amplio conocimiento con humildad y paciencia.

A la M.Sc. Mónica Viviana Sandoval por la excelente disposición para guiarnos, por sus incontables recomendaciones, sugerencias, correcciones y asesorías en el desarrollo del proyecto. Para ella nuestro respeto, reconocimiento y gratitud.

Al grupo de investigación INTERFASE que nos orientó a lo largo del desarrollo experimental y tornó un ambiente de trabajo agradable; en especial a Santiago Palencia y Sebastián Vecino por brindarnos ayuda de manera altruista.

Al Laboratorio de Difracción de Rayos X por su generosa colaboración con los análisis de las muestras y por su excelente trabajo.

A la escuela de Ingeniería Química de la Universidad Industrial de Santander y su grupo docente a los cuales debemos el completo desarrollo de nuestra carrera.

## TABLA DE CONTENIDO

	pág.
<b>INTRODUCCIÓN .....</b>	<b>18</b>
<b>1. MATERIALES USADOS EN SOFC .....</b>	<b>20</b>
<b>1.1 ELECTROLITO .....</b>	<b>20</b>
<b>1.2 ÁNODO .....</b>	<b>21</b>
<b>1.3 CÁTODO.....</b>	<b>22</b>
<b>1.4 CONDUCTORES MIXTOS (MIECs) .....</b>	<b>22</b>
1.4.1 Estructura tipo Perovskita.....	23
1.4.2 Estructura tipo Ruddlesden-Popper (RP) .....	23
<b>2 METODOLOGÍA .....</b>	<b>27</b>
<b>2.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>27</b>
<b>2.2 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES.....</b>	<b>27</b>
2.2.1 Preparación de precursores .....	28
2.2.2 Síntesis por el método sol-gel .....	29
<b>2.3 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) DEL MATERIAL OBTENIDO .....</b>	<b>30</b>
<b>2.4 ESTUDIO DE REACTIVIDAD Y ESTABILIDAD.....</b>	<b>31</b>
2.4.1 Reactividad con el electrolito.....	31
2.4.2 Estabilidad en atmósfera reductora.....	31

<b>3</b>	<b>ANÁLISIS DE RESULTADOS .....</b>	<b>32</b>
<b>3.1</b>	<b>SÍNTESIS DE LOS MATERIALES.....</b>	<b>32</b>
<b>3.2</b>	<b>ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO GDC.....</b>	<b>37</b>
<b>3.3</b>	<b>ESTUDIO DE ESTABILIDAD EN ATMÓSFERA REDUCTORA .....</b>	<b>42</b>
<b>4.</b>	<b>CONCLUSIONES.....</b>	<b>45</b>
<b>5.</b>	<b>RECOMENDACIONES .....</b>	<b>46</b>
	<b>CITAS BIBLIOGRÁFICAS .....</b>	<b>47</b>
	<b>BIBLIOGRAFÍA .....</b>	<b>52</b>
	<b>ANEXOS.....</b>	<b>55</b>

## LISTA DE TABLAS

	pág.
<b>Tabla 1.</b> Información general de los precursores usados. ....	28
<b>Tabla 2.</b> Parámetros de red obtenidos a través del refinamiento Rietveld (LeBail) para las composiciones $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ ( $y=1,4$ y $1,5$ ; $0,1\leq x\leq 0,5$ ).....	35
<b>Tabla 3.</b> Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld (LeBail) antes y después de la prueba de reactividad L5SMn/GDC .....	38
<b>Tabla 4.</b> Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld (LeBail) antes y después de la prueba de reactividad L5SCo5/GDC .....	40
<b>Tabla 5.</b> Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld (LeBail) antes y después de la prueba de reactividad L6SCo5/GDC .....	41

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
<b>Figura 1.</b> Configuración típica de una celda de combustible de óxido sólido. ....	19
<b>Figura 2.</b> a) Estructura ideal de la perovskita $ABX_3$ b) Estructura RP $n=1$ de la manganita $La_2MnO_4$ .....	24
<b>Figura 3.</b> Descripción global de las etapas realizadas. ....	27
<b>Figura 4.</b> Difractogramas de rayos X al aumentar la sustitución de Co para la familia $La_{0,5}Sr_{1,5}Mn_{1-x}Co_xO_{4\pm\delta}$ ( $x= 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ). ....	32
<b>Figura 5.</b> Difractogramas de rayos X al aumentar la sustitución de Co para la familia $La_{0,6}Sr_{1,4}Mn_{1-x}Co_xO_{4\pm\delta}$ ( $x= 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ). ....	33
<b>Figura 6.</b> Resultado gráfico del refinamiento Rietveld (LeBail) para $La_{0,5}Sr_{1,5}Mn_{0,9}Co_{0,1}O_{4\pm\delta}$ .....	35
<b>Figura 7.</b> Evolución de los parámetros de red para los compuestos $La_{2-y}Sr_yMn_{1-x}Co_xO_{4\pm\delta}$ ( $y=1,4$ y $1,5$ ; $x= 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ). 9a. Tendencia del parámetro de red a. 9b. Tendencia del parámetro de red c.....	36
<b>Figura 8.</b> Difractograma de DRX de la mezcla L5SMn/GDC antes y después del tratamiento térmico a $1300^\circ\text{C}$ .....	37
<b>Figura 9.</b> Difractograma de DRX de la mezcla L5SCo5/GDC antes y después del tratamiento térmico a $1100^\circ\text{C}$ . ....	39
<b>Figura 10.</b> Difractograma de DRX de la mezcla $La_{0,6}Sr_{1,4}Mn_{0,5}Co_{0,5}O_{4\pm\delta}$ /GDC antes y después del tratamiento térmico a $1100^\circ\text{C}$ . ....	41

**Figura 11.** Comparación de los difractogramas de la fase  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{4\pm\delta}$   
a) antes y b) después de la prueba de estabilidad en atmósfera reductora.....43

**Figura 12.** Comparación gráfica de los resultados de DRX obtenidos en la prueba  
de reducción de los materiales  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $x=0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ) y  
 $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $x=0,1; 0,5$ ).....44

## LISTA DE ANEXOS

	<b>pág.</b>
<b>Anexo A.</b> Ejemplo de cálculos estequiométricos de los precursores para la obtención de las fases $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ ( $y = 1,4; 1,5; x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ) por el método de síntesis Sol-Gel. ....	55
<b>Anexo B.</b> Generalidades Del Programa FullProf.....	59
<b>Anexo C.</b> Resultados gráficos de los refinamientos por el método Rietveld (LeBail) de las fases $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$ ( $y = 1,4; 1,5; x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ) .....	66
<b>Anexo D.</b> Resultados gráficos de los refinamientos por el método Rietveld (LeBail) de las fases antes y después de la prueba de reactividad con el electrolito GDC. ....	71

## ABREVIATURAS

SOFC(s)	Celda(s) de combustible de óxido sólido, Solid Oxide Fuel Cell(s).
CC(s)	Celda(s) de Combustible.
YSZ	Zirconia estabilizada con Itrio
GDC	Ceria dopada con Gadolinio
ITSOFC	Celda de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia, (Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell)
TPB	Límite de convergencia de las tres fases, Three-Phase Boundary.
MIEC	Conductor iónico electrónico mixto, Mixed Ionic Electronic Conductor.
RP	Ruddlesden-Popper.
DRX	Difracción de Rayos X.
PDF	Powder Diffraction File
ATG	Análisis Termo-Gravimétrico.
LSM	$\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$
L5SMn	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$
L5SCo5	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_4$
L6SCo5	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_4$

## RESUMEN

**Título:** SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES  $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $y = 1,4; 1,5; x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ) COMO POTENCIALES ELECTRODOS EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFCs).\*

**Autores:** DOMÍNGUEZ JAIMES, LAURA PATRICIA; MARIÑO BARRETO, JEISSON ESTEHUART.\*\*

**Palabras Clave:** SOFCs, cátodo, reducción, celdas simétricas.

### DESCRIPCIÓN:

Hace varios años, las SOFCs pasaron a encabezar la lista de tecnologías que podrían contribuir mayormente a resolver la crisis energética, pues generan energía sin mayores impactos ambientales y tienen gran flexibilidad en el uso de combustibles. Uno de los inconvenientes que se estudia hoy en las celdas de combustible es la temperatura de operación, pues su funcionamiento a temperaturas intermedias se ve truncado por la limitada actividad de los materiales de electrodo tradicionales para provocar adecuadamente la reacción de reducción en este rango de temperatura (600-700 °C).

El presente trabajo corresponde al estudio de la familia de materiales de composición  $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $y = 1,5; 1,4; x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ), de estructura Ruddlesden-Popper, con el propósito de definir las composiciones más adecuadas con posible aplicación como electrodos de SOFCs simétricas (el mismo material en ambos electrodos de la celda). Por medio del estudio de reactividad en la serie  $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_4$  ( $y = 1,4; 1,5$ ) se reveló la compatibilidad de las familias estudiadas con el electrolito 10GDC, ya que no hubo formación de nuevas fases. Sin embargo, se concluyó que los materiales sólo sirven como cátodo, pues se evidenció que aunque permanecen estables en atmósfera oxidante incluso hasta 1200°C, hubo destrucción de su estructura en atmósfera reductora (3% $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) a 850°C.

---

\* Proyecto de Grado

\*\* Facultad de Ingeniería Físico-Química. Escuela de Ingeniería Química. Director: PhD. Gilles Henri Gauthier; Codirector: M.Sc. Mónica Viviana Sandoval.

## ABSTRACT

**Title:** SYNTHESIS AND CHARACTERIZATION OF  $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $y = 1,4; 1,5; x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ) AS POTENTIAL ELECTRODES IN SOLID OXIDE FUEL CELLS (SOFCs).\*

**Authors:** DOMÍNGUEZ JAIMES, LAURA PATRICIA; MARIÑO BARRETO, JEISSON ESTEHUART.\*\*

**Key Words:** SOFCs, cathode, reduction, symmetrical cells.

### DESCRIPTION:

Over the last years, SOFCs rose ahead on the list of technologies which could contribute greatly to solve the energy crisis, due to its minimal impact on the environment, and great flexibility in fuel utilization. One of the inherent difficulties studied now with respect to fuel cells is the operating temperature. At intermediate temperatures (600°C - 700 °C), fuel cells are truncated to produce a reduced reaction because of the limited functionality of traditional materials used for electrodes.

This paper aims to define the most suitable materials for possible use as electrodes of symmetric SOFCs (SOFCs with the same electrode material in both sides of the cell) through the insulation of these materials with composition:  $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $y = 1,5; 1,4; x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ) and Ruddlesden-Popper structure. Studying the reactivity in the series  $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{0.5}\text{Co}_{0.5}\text{O}_4$  ( $y = 1,4; 1,5$ ), these materials showed compatibility with 10GDC electrolyte, being that new phases weren't formed. Nevertheless, it was concluded that these materials only work as cathodes, they were stable in oxidizing atmosphere even up to 1200°C but occurred structure destruction in reducing atmosphere (3% $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) at 850°C.

---

\*Thesis

\*\*Physicochemical Engineering Department. Chemical Engineering School. Advisor: Dr. Gilles H. Gauthier. Co-Advisor: M.Sc. Monica Viviana Sandoval.

## INTRODUCCIÓN

Pese al poco interés que presentan los países frente a la problemática energética y petrolera mundial, sigue siendo necesaria la exploración y profundización de nuevas y mejores alternativas energéticas, indispensablemente ecológicas, con el fin de adquirir a futuro alta competitividad en el mercado.

Hace varios años, las celdas de combustibles de óxido sólido (SOFCs, por sus siglas en inglés) pasaron a encabezar la lista de tecnologías que podrían contribuir mayormente a resolver la crisis energética [1]; sin embargo, existen aún barreras a superar para que estos dispositivos puedan ser altamente comercializados.

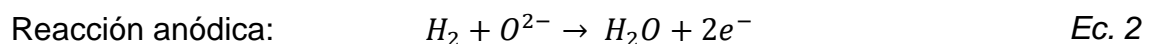
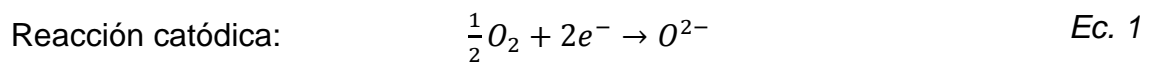
Las celdas de combustibles (CCs) son dispositivos de conversión directa y eficaz, capaces de transformar la energía química de un combustible en energía eléctrica mediante reacciones “RedOx” e intercambio de electrones. Dicha transformación genera rendimientos considerablemente superiores a los obtenidos de manera convencional y que normalmente presentan limitaciones termodinámicas como la eficiencia de Carnot [2]. Así mismo, las CCs han sido trascendentales en el desarrollo de nuevas tecnologías de energía sostenible, puesto que presentan bajo impacto ambiental y son aptas para sistemas de generación de energía, unidades de calor y electricidad doméstica, e incluso vehículos eléctricos [3].

El arreglo básico de una CC consiste en dos electrodos porosos (ánodo y cátodo) separados por un electrolito denso. En el cátodo (electrodo de aire) ocurre la reacción de reducción y en el ánodo (electrodo de combustible) la reacción de oxidación. Existen distintos tipos de CC que se diferencian, principalmente, por el electrolito empleado, el cual determina la temperatura de operación en la celda.

Las SOFCs han demostrado ser las más prometedoras; poseen como ventaja la generación de energía sin mayores impactos ambientales y con una gran flexibilidad en el uso de combustibles, tales como metano (CH<sub>4</sub>) o cualquier hidrocarburo liviano [4]. Se caracterizan por poseer un electrolito cerámico que les permite operar en un alto rango de temperaturas (600°C - 1000°C) [5] ofreciendo conversiones directas de electricidad con eficiencias entre 40% y 60%, y para el caso de cogeneración pueden llegar hasta 80% - 85% [6].

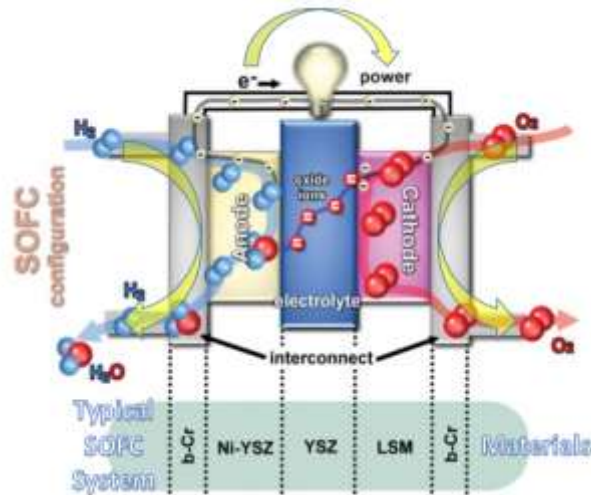
Comúnmente, la SOFC es alimentada de manera continua con oxígeno como agente oxidante e hidrógeno como agente reductor porque no genera subproductos de impacto ambiental.

De manera general, el cátodo de una SOFC cumple la función de electrocatalizador, debido a que permite la reducción del oxígeno suministrado por el aire en iones óxidos O<sup>2-</sup> gracias a la presencia de electrones en el circuito externo (*Ec. 1*). Dichos iones son desplazados al ánodo debido a la naturaleza cerámica del electrolito, que le concede las características de aislante electrónico y conductor iónico. En el ánodo ocurre la oxidación del combustible, donde los iones óxidos reaccionan con H<sub>2</sub> para formar H<sub>2</sub>O y liberar electrones (*Ec. 2*).



Los electrones liberados fluyen a través del circuito externo generando la potencia de la celda y siendo conducidos nuevamente al cátodo, en donde se completa el circuito (Figura 1).

**Figura 1.** Configuración típica de una celda de combustible de óxido sólido.



Fuente: Modificado de RUIZ MORALES, J. C., MARRERO LOPEZ, D., CANALES VAZQUEZ, J. AND IRVINE, J. T. S. [7]

## 1. MATERIALES USADOS EN SOFC

### 1.1 ELECTROLITO:

El electrolito debe garantizar la difusión de los iones óxido del cátodo al ánodo para contribuir en la oxidación del combustible; por tal razón, es conveniente que presente alta conductividad iónica y despreciable conductividad electrónica, con el fin de evitar el paso directo de electrones a través de éste y las consecuentes pérdidas de voltaje [8]. La zirconia dopada con itrio de composición  $Zr_{0,84}Y_{0,16}O_{1,92}$  (8YSZ) es el material más empleado en SOFC debido a su estabilidad entre las temperaturas de operación de 800°C a 1000°C. Por otra parte, la ceria dopada con gadolinio de composición  $Ce_{0,9}Gd_{0,1}O_{1,95}$  (10GDC) muestra una mayor conductividad que YSZ a baja temperatura (400°C - 600°C), consiguiendo ser utilizada en SOFCs de temperatura intermedia (ITSOFC) [9].

Recientemente se han investigado los derivados del galato de lantano ( $\text{LaGaO}_3$ ), en especial la composición  $\text{La}_{0,9}\text{Sr}_{0,1}\text{Ga}_{0,8}\text{Mg}_{0,2}\text{O}_{2,85}$ ; la cual demostró ser mejor conductor iónico que YSZ [10], pero puede presentar segregación de fases secundarias durante la síntesis.

## 1.2 ÁNODO:

El ánodo debe facilitar la reacción de oxidación, por eso es necesario que dicho electrodo sea estable en atmósfera reductora, cuente con suficiente conductividad electrónica, elevada actividad catalítica y alta porosidad para facilitar el transporte de iones y electrones en los sitios de reacción. Dicha reacción electroquímica sólo sucede en la zona llamada TPB (Three-Phase Boundary), punto en el que convergen el electrolito, la fase anódica y el combustible. Si alguno de estos elementos no está acoplado, la reacción no ocurre y esa zona no contribuye al funcionamiento de la SOFC. Los cermets (composites de cerámica y metal) de Ni-YSZ son los ánodos más utilizados en la tecnología SOFC porque presentan alta conductividad electrónica atribuída al níquel, alta conductividad iónica debido al soporte YSZ [5] y buena porosidad; pero al mismo tiempo presenta ciertas desventajas, tales como formación de depósitos de carbono en los sitios activos cuando se utilizan hidrocarburos, sensibilidad al envenenamiento con azufre y sinterización de partículas de Ni, interfiriendo en la actividad catalítica. Paralelamente, se investigan nuevos materiales que buscan reemplazar el Ni por Cu y  $\text{CeO}_2$  dentro de la misma estructura YSZ, pero se ha encontrado que los rendimientos aún no logran ser mayores a los obtenidos con el ánodo tradicional. De ahí la necesidad de buscar nuevos materiales tales como los óxidos mixtos.

### 1.3 CÁTODO:

El cátodo, esencialmente, debe presentar buena actividad electrocatalítica, estabilidad en atmósfera oxidante, adecuada porosidad, y elevada conductividad iónica para facilitar el flujo de los iones  $O^{2-}$  (resultantes de la reacción de reducción) hacia el electrolito; además, el hecho de que posea una alta conductividad electrónica favorece el transporte de los electrones a las áreas de reacción y mejora la reducción del  $O_2$ . El material comúnmente empleado como cátodo a temperaturas superiores a  $750^\circ C$  es la manganita de lantano ( $LaMnO_3$ ) [11] de estructura perovskita, usualmente dopada con estroncio y de estequiometría general  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (LSM). Aunque se mejora la conductividad electrónica de la manganita, el material presenta incompatibilidad química con el electrolito estándar YSZ, dando como resultado las impurezas  $La_2Zr_2O_7$  y/o  $SrZrO_3$  [12] y disminuyendo la eficiencia de la celda. No es apto para un uso en ITSOFC. Por esta razón muchos trabajos buscan reemplazar LSM por otros materiales con conductividad mixta.

### 1.4 CONDUCTORES MIXTOS (MIECs)

Actualmente se busca reemplazar los cermets usados en el ánodo por un MIEC (Mixed Ionic Electronic Conductor en inglés), un electrodo con conductividad mixta que permita tanto la movilidad de iones óxidos como de electrones dentro de todo su volumen [13], aumentando el área de reacción electroquímica, disminuyendo la deposición de coque y elevando la tolerancia al azufre.

En estas circunstancias se destacan los óxidos mixtos de estructura perovskita dopados, especialmente las cromitas de lantano ( $(La,Sr)(Cr,X)O_3$ , con  $X=Mn, V, Ru, Ni$ ) y los titanatos de estroncio ( $(La,Sr)(Ti,Fe)O_3$ ), aunque también se han probado cromitas con titanio en la misma estructura cristalina [14]. De hecho, varios estudios se han desencadenado también con respecto al cátodo, con el fin de mejorar la

actividad electrocatalítica hacia la reducción del oxígeno. Sobresalen los conductores mixtos como las ferritas  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{FeO}_{3-\delta}$  y las cobalto-ferritas  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y\text{O}_{3-\delta}$  [5]. Sin embargo, persisten problemas de reactividad química con el electrolito YSZ, determinante para la aplicación. Por otro lado, el uso de bario como sustituyente del lantánido de la perovskita en cátodos de tipo  $\text{Ba}_{0,5}\text{Sr}_{0,5}\text{Co}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_3$  parece mejorar la electrocatálisis catódica en las celdas [15].

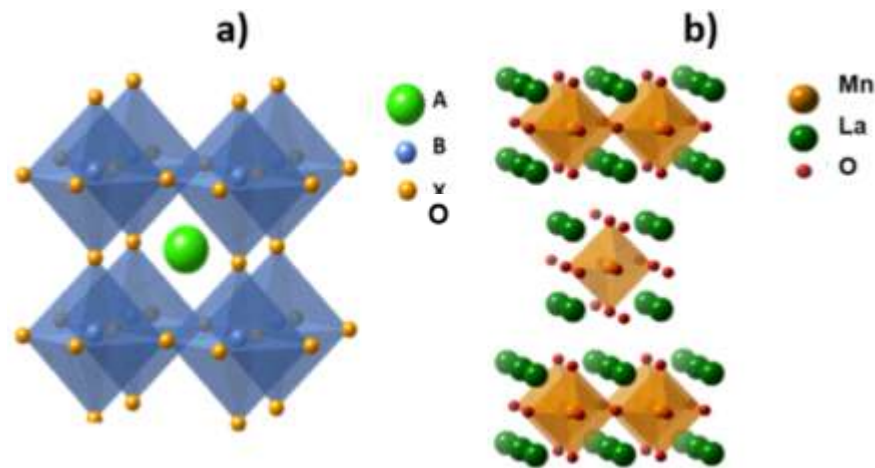
**1.4.1 Estructura tipo Perovskita:** El nombre de estos materiales proviene de un mineral presente en la corteza terrestre, que posteriormente se extendió a un grupo de cristales que adoptan la misma estructura. Se ha apostado al uso de este tipo estructural para la fabricación de electrodos y la capa de contacto de las celdas de combustible por su buena conductividad tanto electrónica como iónica [16] (Figura 2a).

**1.4.2 Estructura tipo Ruddlesden-Popper (RP):** Los sólidos que presentan estructura tipo RP corresponden a una fórmula de tipo  $\text{AO}(\text{ABO}_3)_n$ , donde n es un entero positivo ( $n=1,2,\dots$ ); están conformadas por capas de tipo NaCl y perovskita alternadas entre sí [17], como se muestra en la Figura 2b en el caso  $n=1$ . Cuando  $n=1$  la estructura se describe por la expresión  $\text{A}_2\text{BO}_4$  y se conoce como de tipo  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . Esta clase de materiales admite diversas estequiometrías de oxígeno, pues tienen la capacidad de albergar una cantidad considerable de oxígeno en exceso en su red; de ahí una escritura más correcta sería  $\text{A}_2\text{BO}_{4+\delta}$  [18].

El mecanismo por el que se da la propiedad de conductividad iónica del material es un tanto complejo; combina la migración de oxígenos a través de los espacios intersticiales de la lámina tipo NaCl de la red con el simultáneo desplazamiento de vacantes en la capa de tipo perovskita; aunque según recientes experimentos se ha

comprobado que la conducción por oxígenos intersticiales afecta en mayor magnitud y directamente proporcional la conductividad iónica del sistema [19]. Aunque estos óxidos han presentado propiedades muy prometedoras como cátodos para SOFC, ya se ha comenzado a experimentar en aras de mejorar sus propiedades conductivas dopando su red con diferentes elementos. En la actualidad se tienen datos concretos de materiales con la capacidad de trabajar como ánodo y/o cátodo en una misma celda de combustible; se denominan celdas simétricas [7]. Algunos ejemplos de este tipo, aunque poco conocidos, son  $\text{Pr}_{0,8}\text{Ca}_{0,2}\text{Cr}_{0,6}\text{Mn}_{0,4}\text{O}_{3\pm\delta}$ ,  $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3\pm\delta}$  y  $\text{La}_{0,8}\text{Sm}_{0,2}\text{Cr}_{0,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_{3\pm\delta}$  [20].

**Figura 2.** a) Estructura ideal de la perovskita  $\text{ABO}_3$  b) Estructura RP n=1 de la manganita  $\text{La}_2\text{MnO}_4$ .



Sin embargo, el hecho de operar una celda con temperaturas elevadas conlleva a la reducción de su vida útil originando ciertas limitantes a las SOFCs, especialmente en los materiales usados como electrodos. En este orden de ideas, ha sido necesaria la investigación de nuevos materiales para la fabricación de sus partes, las cuales deben satisfacer ciertos requisitos generales como estabilidad en atmósfera reductora u oxidante, compatibilidad química con el electrolito para evitar

la formación de fases secundarias no conductoras en la interfase entre los dos materiales, compatibilidad en los coeficientes de expansión térmica para minimizar la formación de fracturas o separación de componentes por fatiga mecánica [6] y, preferiblemente, el uso de componentes económicos.

Uno de los inconvenientes que son objeto actual de estudio en las celdas de combustible es la temperatura de operación, puesto que un obstáculo para su funcionamiento a temperaturas intermedias es la limitada actividad que presentan los materiales catódicos tradicionales para la reducción electroquímica de oxígeno en este rango (600-700°C) como lo reportan *Alvarado Flores et al.* [21]. En los últimos años se han profundizado los estudios sobre electrodos para SOFCs de estructura perovskita ( $ABO_3$ ) y derivadas, y se han encontrado resultados interesantes en cuanto a eficiencia. Un buen ejemplo son los MIECs dopados con elementos como Sr, Ti, Cr, Co, Cu, y Mn, entre otros, que puedan mejorar el rendimiento operacional de los materiales catódicos existentes [21]. De hecho, según *Slater et al.*; al dopar ferritas como la  $La_{0,6}Sr_{0,4}FeO_{3-\delta}$  con Co se notó un aumento en la conductividad electrónica así como en la cantidad de vacancias de oxígeno no estequiométrico de la estructura [22].

No obstante, aunque las perovskitas dopadas ostentan características promisorias para su uso en SOFCs; trabajos previos permiten afirmar que al dopar estructuras tipo RP, se puede conseguir una reducción considerable en el valor de su resistividad eléctrica sin mostrar mayor disminución de la constante térmica y además, generar importantes mejoras en la conductividad eléctrica debido a que se obtiene una distribución más estable de los cationes en su red siendo dopada [23].

Un ejemplo prometedor de estructura RP ( $n = 1$ ) es la manganita de composición  $\text{La}_2\text{MnO}_4$  para la cual se ha demostrado que el dopaje con Sr en los sitios La mejora la conducción por oxígenos intersticiales, a causa de la diferencia de tamaño entre el Sr y el La; pues el aumento del volumen de los átomos en los sitios A produce a su vez un aumento en la concentración de vacantes de oxígeno [24]. Igualmente, *Hu et al.* afirman que materiales como  $\text{La}_2\text{Ni}_{1-x}\text{O}_{4\pm\delta}$  dopados con Co evidencian un alto nivel de difusividad de oxígeno por su red. Además, añaden que puede agregarse otro agente dopante como Sr en los sitios A para lograr un valor de conductividad electrónica favorable [25].

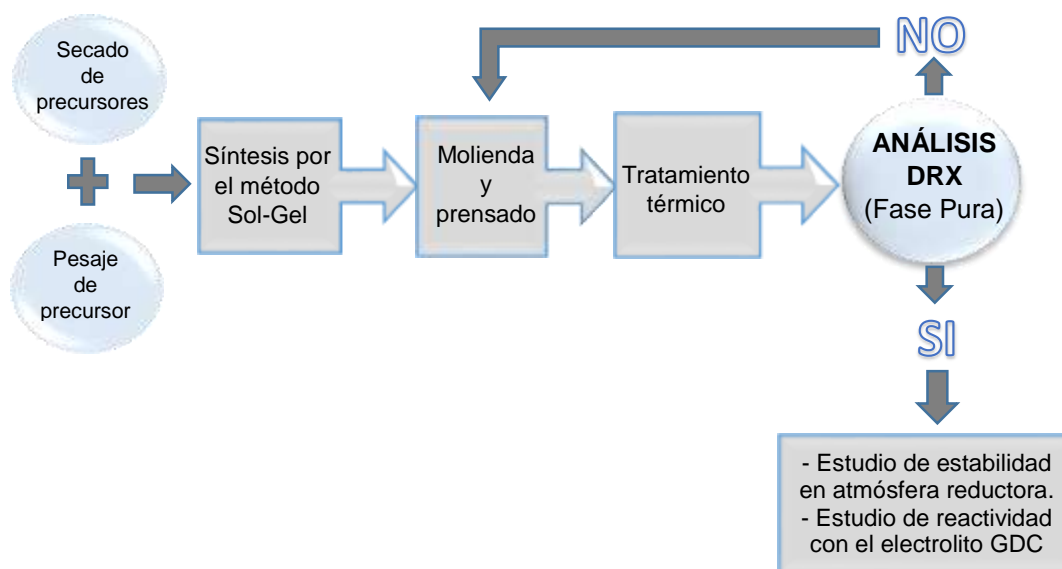
En concordancia con lo anterior, el presente trabajo propone el dopamiento con Sr y Co en los sitios de La (sitios A) y Mn (sitios B), respectivamente, en el material  $\text{La}_2\text{MnO}_4$ , con el objetivo de definir las composiciones más adecuadas para ser empleados como posibles electrodos en celdas simétricas SOFC. Los criterios de selección son: En primera instancia, la obtención de fases puras estables a la menor temperatura de calcinación posible; y en segunda instancia, para que puedan cumplir con la aplicación, se planteó realizar estudios de estabilidad en atmósfera oxidante y reductora, así como compatibilidad química con el electrolito 10GDC.

## 2 METODOLOGÍA

### 2.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

En la Figura 3 se presenta una descripción gráfica de los pasos que se siguieron durante esta investigación.

**Figura 3.** Descripción global de las etapas realizadas.



### 2.2 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES

Las fases  $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $y = 1,4; 1,5; x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ) se sintetizaron por el método sol-gel utilizando los siguientes óxidos y carbonatos como precursores:

**Tabla 1.** Información general de los precursores usados.

PRECURSOR	PUREZA	LABORATORIO
$La_2O_3$	$\geq 99.99\%$	Alfa Aesar
$SrCO_3$	$\geq 99.99\%$	Sigma Aldrich
$MnCO_3$	$\geq 99.99\%$	Sigma Aldrich
$Co_3O_4$	$\geq 99.7\%$	Alfa Aesar

**2.2.1 Preparación de precursores:** A excepción de  $MnCO_3$ , los precursores recibieron un pretratamiento con el fin de eliminar humedad e impurezas adsorbidas y, de esta manera, obtener el peso neto de cada uno para la síntesis del material. El pretratamiento consistió en calcinar los precursores de acuerdo a la temperatura determinada en un análisis termo-gravimétrico (ATG) de cada compuesto; por lo cual se secó  $La_2O_3$  a  $1000^\circ C$  [10],  $Co_3O_4$  a  $200^\circ C$  [26] y  $SrCO_3$  a  $500^\circ C$  [27] durante una hora.

Posteriormente, se pesaron las cantidades estequiométricas calculadas en el Anexo A para cada precursor. En el caso del  $MnCO_3$ , se utilizó el factor de conversión  $MnCO_3/Mn_2O_3$  resultado de la prueba de pérdida de peso (Anexo A).

Debido a la poca solubilidad del  $Co_3O_4$  en agua, la disolución de éste se realizó utilizando un reflujo con 15 mL de ácido nítrico ( $\geq 65\%$  Merck), ácido cítrico ( $\geq 99,5\%$  Merck) en exceso<sup>1</sup> y 5 mL de agua destilada. Lo anterior se realizó con agitación constante de 300 rpm y  $150^\circ C$  de temperatura (Fig. A1a).

---

<sup>1</sup> Equivale a 3 veces las moles específicas de cationes de  $Co_3O_4$

**2.2.2 Síntesis por el método sol-gel:** La ruta de síntesis sol-gel se inició con la disolución homogénea de la cantidad total calculada para cada fase de ácido cítrico<sup>2</sup> en 4 mL de ácido nítrico y 10 mL de agua destilada (Fig. A1b). De manera simultánea, se disolvieron las cantidades anteriormente pesadas de los precursores La<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, SrCO<sub>3</sub>, y MnCO<sub>3</sub> en 5 mL de ácido nítrico y 5 mL de agua destilada con ayuda de agitación (Fig. A1c). Posteriormente, se agregó la solución de ácido cítrico diluido a la solución que contenía los precursores y se dejó en agitación continua a 250 rpm y temperatura de 100°C (Fig. A1d).

Cuando la solución se tornó de color amarillo translúcido (Fig. A1e) se incorporó la disolución de cobalto previamente obtenida y se procedió a aumentar la temperatura hasta 150°C (Fig. A1f). Con el propósito de eliminar la mayor cantidad posible de solvente en la muestra, la solución anterior se mantuvo en agitación y temperatura constante provocando el desprendimiento de vapores nitrosos a medida que se concentraba la solución (Fig. A1g) y, posteriormente, para elevar la viscosidad del gel y formar la red tridimensional del material, se añadió etilenglicol (≥99,5% Meck) como agente polimerizador en una relación molar 1:2 respecto al total de moles de metales introducidas [14] (Fig. A1h). Se procedió luego a retirar el agitador magnético y dejar secar el gel con temperatura máxima de 150°C.

El gel se trató térmicamente durante dos horas a 230°C para completar la eliminación de ácido nítrico (Fig. A1i) y después se maceró en un mortero de ágata. El polvo resultante se calcinó a 500°C durante cinco horas para eliminar cualquier resto de materia orgánica (Fig. A1j).

---

<sup>2</sup> Equivale a 3 veces las moles específicas de cationes totales del compuesto (Anexo A)

Posteriormente, el polvo se sometió a cuatro tratamientos térmicos, cada uno con molienda (Fig. A1k) y prensado intermedio. Este último paso consistió en la elaboración de pastillas de aprox. 3 mm de espesor comprimidas entre 200 - 300 psi y calcinaciones a temperaturas de 1000°C/6h y 1100°C/6h, con excepción de las muestras con menor cantidad de La, que requirieron 2 calcinaciones más a 1200°C/6h (Fig. A1l) para obtener las fases puras.

### **2.3 CARACTERIZACIÓN POR DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX) DEL MATERIAL OBTENIDO**

Las fases obtenidas se analizaron mediante DRX para determinar la pureza de los materiales después de los diferentes tratamientos térmicos. El procedimiento se realizó a temperatura ambiente con un difractómetro de polvo marca BRUKER, modelo D8 ADVANCE, con Geometría DaVinci, usando radiación  $\text{CuK}\alpha 1$ , voltaje de aceleración igual a 40 kV, intensidad de corriente de 30 mA, en un rango de medición  $2\theta$  comprendido entre 5°-70°, y un tiempo de muestreo igual a 0,3 segundos con paso de medida de 0,01526°.

Una vez obtenidos los difractogramas se analizaron mediante el uso del programa SEARCHMATCH (Versión 2.0; 3.1, Oxford Cryosystems) y la base de datos PDF (Ficha 83-1896). En caso de no presentar impurezas, se realizó el refinamiento estructural usando el programa FULLPROF and WinPLOTR mediante el método LeBail, el cual consiste en un ajuste teórico del patrón de difracción aplicando un modelo que incluye factores estructurales y experimentales [28] determinando los parámetros de red y el grupo espacial de cada fase. Las generalidades del método se encuentran en el Anexo B.

## 2.4 ESTUDIO DE REACTIVIDAD Y ESTABILIDAD

**2.4.1 Reactividad con el electrolito:** El estudio de reactividad se realizó únicamente con el electrolito GDC debido a los resultados reportados en otro trabajo del grupo de investigación que indican la incompatibilidad de las fases  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4\pm\delta}$  con el electrolito estándar YSZ [29]. Las muestras sintetizadas fueron mezcladas en un mortero de ágata con el electrolito GDC en proporciones másicas iguales. En seguida, se elaboraron pastillas comprimidas a ~300 psi, las cuales recibieron un tratamiento térmico a 1100°C [25] durante 10 horas en atmósfera oxidante (aire) para simular la elaboración de una celda SOFC. Por último, se maceraron las pastillas y se realizó un análisis DRX para determinar si existía interdifusión de los elementos constituyentes y/o formación de nuevas fases como producto de reacción que puedan interferir con la funcionalidad del material. El análisis se realizó para los polvos obtenidos antes y después de dicho tratamiento térmico.

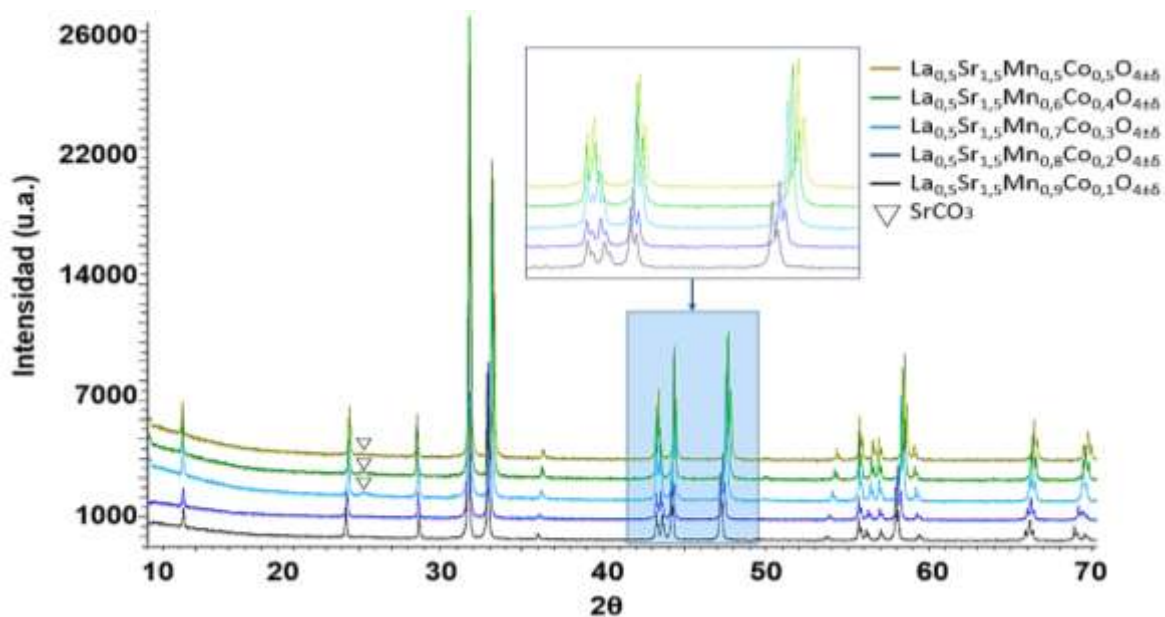
**2.4.2 Estabilidad en atmósfera reductora:** El análisis de la estabilidad en medio reductor para cada una de las fases sintetizadas (inherente al lado anódico) se realizó con hidrógeno diluido en atmósfera seca utilizando un horno tubular donde se ubicó un barco de alúmina con aproximadamente 0,2 g de la muestra. Con el fin de desairar el conducto se dejó circular primero  $\text{N}_2$  puro durante 30 minutos con flujo constante de 5,4L/h a temperatura ambiente y luego una mezcla de hidrógeno diluido (3% $\text{H}_2/\text{N}_2$ ) con las mismas condiciones. El siguiente paso fue disminuir el flujo a 2,4L/h durante 3 horas y mantenerlo así mientras transcurría la rampa de calentamiento y alcanzaba la temperatura de 850°C. Al llegar a dicha temperatura, se aumentó el flujo nuevamente a 5,4L/h y se mantuvo en la isoterma durante 16 horas. Cuando se cumplió este tiempo, se disminuyó el flujo a 2,4L/h y se mantuvo constante hasta que la temperatura llegara a 350°C, donde se procedió a cerrar la bala del hidrógeno y se esperó el enfriamiento de la muestra hasta temperatura ambiente para ser nuevamente analizada con DRX.

### 3 ANÁLISIS DE RESULTADOS

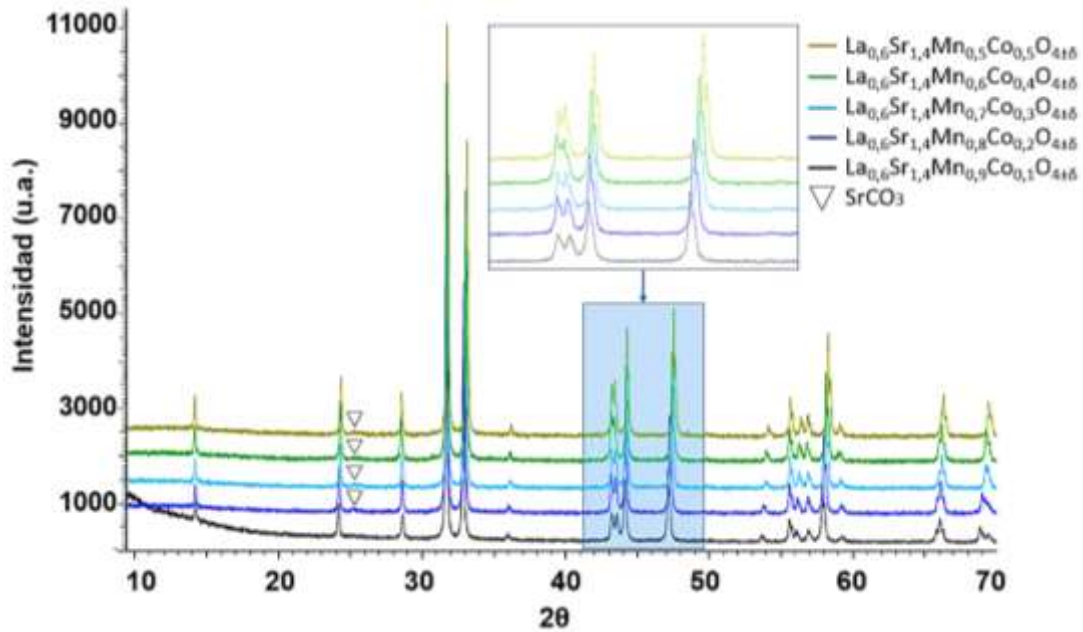
#### 3.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES

La comparación gráfica de los diagramas de difracción para los materiales  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $0,1 \leq x \leq 0,5$ ) y  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $0,1 \leq x \leq 0,5$ ) se muestra en las Figuras 4 y 5. Para el caso de los materiales  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $0,1 \leq x \leq 0,5$ ), se confirma la pureza de las fases después de un tratamiento térmico a  $1200^\circ\text{C}$  durante 12 horas mientras que para los materiales de la familia  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $0,1 \leq x \leq 0,5$ ) se logra fases puras después de un tratamiento a  $1100^\circ\text{C}$  durante 6 horas. Algunas fases evidencian un pequeño porcentaje de carbonato de estroncio con un pico característico situado aproximadamente a  $25^\circ$  en  $2\theta$  el cual se indica en las respectivas figuras; sin embargo, la presencia de dicha impureza no es perjudicial para su posible aplicación.

**Figura 4.** Difractogramas de rayos X al aumentar la sustitución de Co para la familia  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ).



**Figura 5.** Difractogramas de rayos X al aumentar la sustitución de Co para la familia  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $x= 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ).

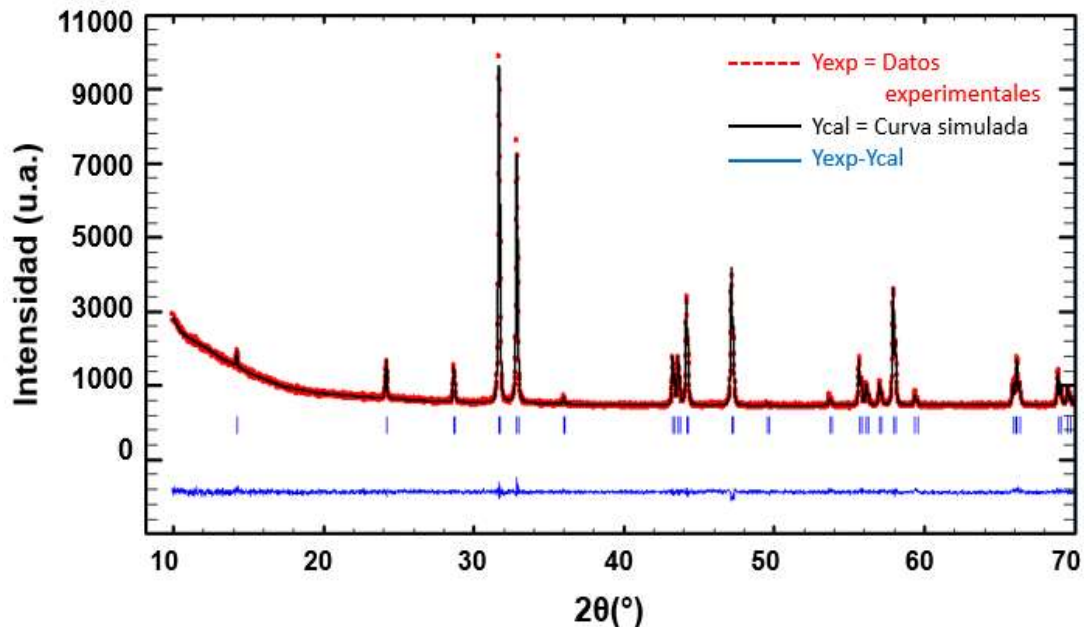


El análisis de los patrones de rayos X permite comprobar la indexación de los picos de difracción a la estructura tetragonal con grupo espacial  $I4/mmm$  característica de la familia  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ . En este orden de ideas, ambas familias poseen el mismo grupo espacial de la fase sin dopar obtenida en estudios anteriores dentro del mismo grupo de investigación [30]. También se evidencia un desplazamiento en los picos de las dos familias estudiadas hacia valores altos de  $2\theta$  indicando una disminución en el volumen de la celda.

Con el propósito de analizar el comportamiento de los parámetros de red al aumentar la composición de cobalto y de lantano en la manganita se realizó el refinamiento por el método LeBail (Anexo B), cuyo resultado gráfico se ilustra en la Figura 6 donde se exhibe el perfil (en negro) generado para describir el difractograma experimental (puntos rojos) y determinar los parámetros de red  $a$  y  $c$

de la celda. Los refinamientos para las demás fases se muestran en las Figuras C1-C10 del Anexo C; y se considera que el valor obtenido del factor de bondad ( $\chi^2$ ) para todas las fases sintetizadas es suficiente para concluir la pureza de los materiales, a pesar de la mínima cantidad de  $\text{SrCO}_3$  mencionada anteriormente y que no se tuvo en cuenta al momento de realizar el refinamiento.

**Figura 6.** Resultado gráfico del refinamiento Rietveld (LeBail) para  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{4\pm\delta}$



Los parámetros y los factores de ajustes generados por el modelo matemático se registran en la Tabla 2 para las diferentes familias y composiciones. Además de los factores de ajustes, la calidad del refinamiento se evidencia gráficamente con la curva azul puesto que es la diferencia entre los datos experimentales y el perfil calculado.

**Tabla 2.** Parámetros de red obtenidos a través del refinamiento Rietveld (LeBail) para las composiciones  $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $y=1,4$  y  $1,5$ ;  $0,1 \leq x \leq 0,5$ )

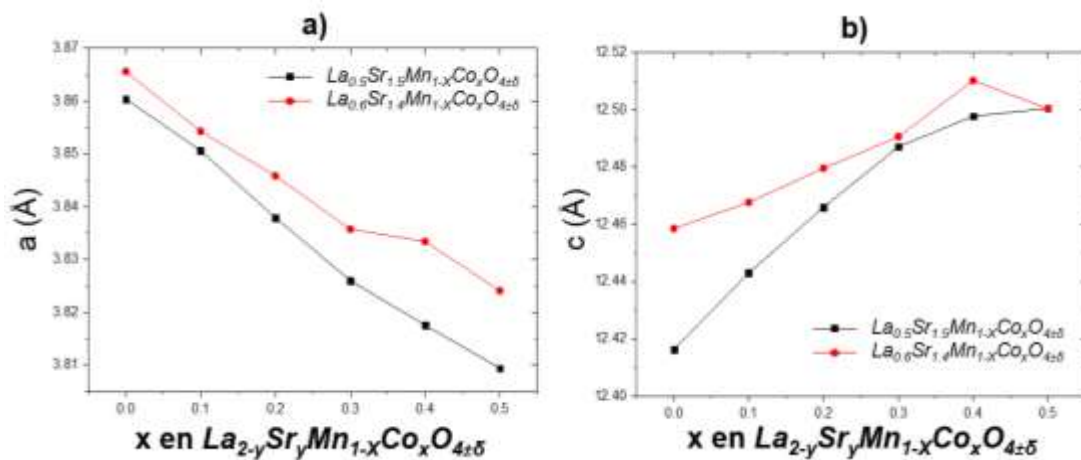
FAMILIA	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$					
Sistema Cristalino	Tetragonal					
Grupo espacial	I 4 / m m m					
X	0 [30]	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
a = b (Å)	3,8604(3)	3,8506(5)	3,8379(5)	3,8260(4)	3,8175(4)	3,8094(4)
c (Å)	12,416(1)	12,443(2)	12,466(2)	12,487(2)	12,498(2)	12,503(2)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	185,04(3)	184,49(4)	183,62(4)	182,79(4)	182,14(4)	181,44(4)
R <sub>p</sub>	6,49	3,09	2,93	2,92	2,99	2,66
R <sub>wp</sub>	8,61	4,04	3,83	3,77	3,83	3,42
R <sub>exp</sub>	5,72	3,56	3,25	3,26	3,02	2,94
$\chi^2$	2,26	1,29	1,39	1,34	1,62	1,35
FAMILIA	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$					
Sistema Cristalino	Tetragonal					
Grupo espacial	I 4 / m m m					
X	0 <sup>3</sup>	0,1	0,2	0,3	0,4	0,5
a = b (Å)	3,8656(1)	3,8543(9)	3,8459(8)	3,8357(7)	3,8334(6)	3,8241(5)
c (Å)	12,459(1)	12,4677(4)	12,480(3)	12,491(3)	12,510(2)	12,501(2)
Volumen (Å <sup>3</sup> )	186,17(2)	185,21(9)	184,58(7)	183,77(6)	183,84(5)	182,80(5)
R <sub>p</sub>	7,99	4,95	4,25	4,31	3,74	3,72
R <sub>wp</sub>	9,90	6,42	5,45	5,49	4,73	4,72
R <sub>exp</sub>	6,02	5,17	4,87	4,75	4,32	4,22
$\chi^2$	2,71	1,54	1,26	1,33	1,20	1,25
R <sub>p</sub> = Residuo del factor de Bragg. R <sub>wp</sub> = Residuo del patrón pesado. R <sub>exp</sub> = Valor esperado $\chi^2$ = Factor de bondad						

En la Figura 7 se comparan gráficamente los parámetros de red de las fases sin dopar con los valores de los parámetros obtenidos por el método después del dopaje con cobalto. Globalmente, la sustitución de Mn por Co conduce a una disminución de volumen que se puede explicar por el hecho de que los radios

<sup>3</sup> Síntesis y refinamiento de la fase  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{MnO}_{4\pm\delta}$  realizado por M.Sc. Mónica Viviana Sandoval.

iónicos de los cationes  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$  ( $r_{Mn^{3+}}=0,645 \text{ \AA}$  y  $r_{Mn^{4+}}=0,53 \text{ \AA}$ ) son iguales o mayores que los radios iónicos  $Co^{3+}$  y  $Co^{4+}$  ( $r_{Co^{3+}}=0,61 \text{ \AA}$  y  $r_{Co^{4+}}=0,53 \text{ \AA}$ ) [31].

**Figura 7.** Evolución de los parámetros de red para los compuestos  $La_{2-y}Sr_yMn_{1-x}Co_xO_{4\pm\delta}$  ( $y=1,4$  y  $1,5$ ;  $x=0,1$ ;  $0,2$ ;  $0,3$ ;  $0,4$ ;  $0,5$ ). 9a. Tendencia del parámetro de red  $a$ . 9b. Tendencia del parámetro de red  $c$ .

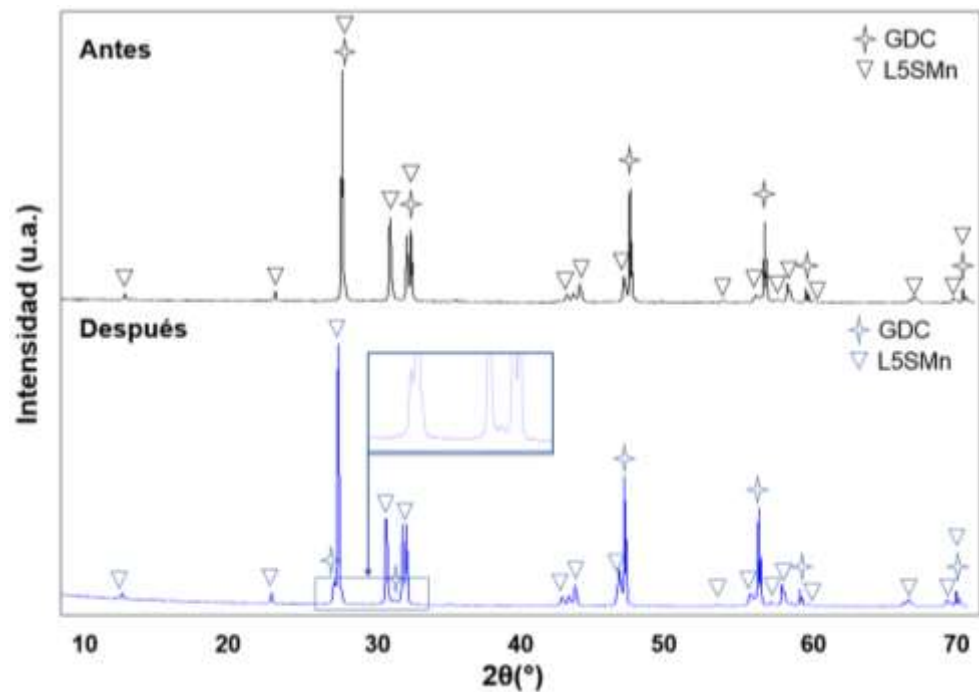


Por otro lado, al comparar el comportamiento de los parámetros de red entre las familias se observa que al incrementar la cantidad de estroncio en las fases, tanto el parámetro  $a$  como el parámetro  $c$  disminuyen, y consecuentemente se reduce el volumen de la celda. Aunque el radio iónico de  $Sr^{2+}$  es mayor que el radio iónico de  $La^{3+}$  ( $r_{Sr^{2+}}=1,44\text{\AA} > r_{La^{3+}}=1,36\text{\AA}$ ) [31], una explicación podría encontrarse en el aumento de la carga del ión de transición Mn/Co, lo que induce una disminución del radio iónico del mismo, directamente relacionada a la contracción de la capa perovskita.

### 3.2 ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO GDC

La prueba de reactividad se realiza con el fin de comprobar la compatibilidad del electrodo con el electrolito y garantizar que no exista reacción en las condiciones de elaboración de la celda. Se ha reportado diversas fases tipo perovskita con contenido de cobalto que reaccionan con el electrolito YSZ a elevadas temperaturas [21] formando una solución sólida menos conductora; sin embargo, son químicamente estables con el electrolito GDC [20]. Con base a lo anterior y al estudio previo realizado para la fase estudiada sin dopar en el sitio B por cobalto [28], se seleccionó el electrolito GDC para realizar la prueba de reactividad en los materiales con más alto contenido en cobalto, y se comparó con los resultados obtenidos de la fase sin dopar  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_{4\pm\delta}$ <sup>4</sup>.

**Figura 8.** Difractograma de DRX de la mezcla L5SMn/GDC antes y después del tratamiento térmico a 1300°C



<sup>4</sup> La fase  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_{4\pm\delta}$  (L5SMn) fue sintetizada por M.Sc. Mónica Viviana Sandoval.

La Figura 8 muestra la comparación entre el diagrama de DRX obtenido para la mezcla  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_{4\pm\delta}/\text{GDC}$  (50/50) antes y después de ser calcinadas a  $1300^\circ\text{C}$  durante 10 horas. Después del tratamiento térmico se revelan dos picos pertenecientes al electrolito que se encontraban superpuestos por picos de la manganita y no se presentaron fases adicionales. Se realizó el refinamiento por el método Rietveld/LeBail para determinar los parámetros de red antes y después de la calcinación, los cuales se presentan en la Tabla 3.

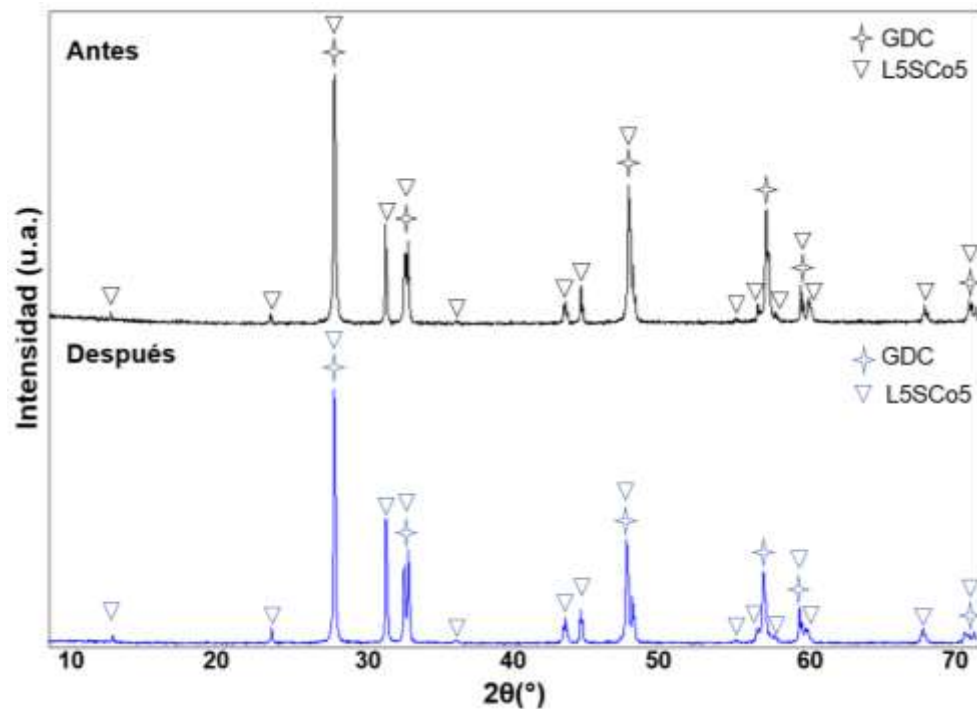
Se puede observar que, aunque el sistema cristalino no varía para ninguno de los dos compuestos, el volumen de la celda del electrolito GDC aumenta después de la calcinación, mientras que el volumen de la celda de la fase estudiada disminuye. Este comportamiento puede ser atribuido a la posible sustitución de  $\text{Gd}^{3+}$  por  $\text{La}^{3+}$  o incluso  $\text{Sr}^{2+}$  ya que estos presentan un mayor radio iónico ( $r_{\text{Gd}^{3+}}=1,107\text{\AA} < r_{\text{La}^{3+}}=1,36\text{\AA} < r_{\text{Sr}^{2+}}=1,44\text{\AA}$ ) [31]. Análogamente, la disminución del volumen en la fase  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_{4\pm\delta}$  se debe posiblemente a la sustitución cationes  $\text{La}^{3+}$  por  $\text{Gd}^{3+}$  o  $\text{Ce}^{4+}$  ( $r_{\text{Ce}^{4+}}=1,012\text{\AA}$ ) en su estructura.

**Tabla 3.** Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld (LeBail) antes y después de la prueba de reactividad L5SMn/GDC

PARÁMETROS	ANTES		DESPUÉS					
	L5SMn	GDC	L5SMn	GDC				
<b>Sistema Cristalino</b>	Tetragonal	Cúbico	Tetragonal	Cúbico				
<b>Grupo espacial</b>	<i>I4/mmm</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>Fm-3m</i>				
<b>a=b (Å)</b>	3,8618(5)	5,4194(4)	3,8585(6)	5,4310(4)				
<b>c (Å)</b>	12,423(3)	-	12,421(3)	-				
<b>Volumen (Å<sup>3</sup>)</b>	185,26(5)	159,17(2)	184,93(6)	160,20(1)				
	<b>R<sub>p</sub></b>	4,87	<b>R<sub>exp</sub></b>	4,56	<b>R<sub>p</sub></b>	5,04	<b>R<sub>exp</sub></b>	4,03
	<b>R<sub>wp</sub></b>	6,44	$\chi^2$	2,00	<b>R<sub>wp</sub></b>	6,43	$\chi^2$	2,55

Los difractogramas de la mezcla  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{4\pm\delta}/\text{GDC}$  (50/50) antes y después de recibir un tratamiento térmico a  $1100^\circ\text{C}$  durante 10 horas se muestran en la Figura 9. De la misma manera que para la fase sin cobalto, se evidencia que las dos fases pueden coexistir sin destruirse ni dar lugar a la formación de nuevos compuestos. Se realizó el refinamiento estructural usando los difractogramas para obtener los parámetros de red, los cuales son recopilados en la Tabla 4.

**Figura 9.** Difractograma de DRX de la mezcla L5SCo5/GDC antes y después del tratamiento térmico a  $1100^\circ\text{C}$ .



En los datos obtenidos del refinamiento se observa variaciones mínimas en los parámetros de la fase L5SCo5 y GDC una vez concluida la calcinación. Sin embargo, el pequeño aumento del parámetro de red  $a$  en la celda GDC puede ser consecuencia de la solubilidad de La en  $\text{CeO}_2$  a temperaturas no tan elevadas, como

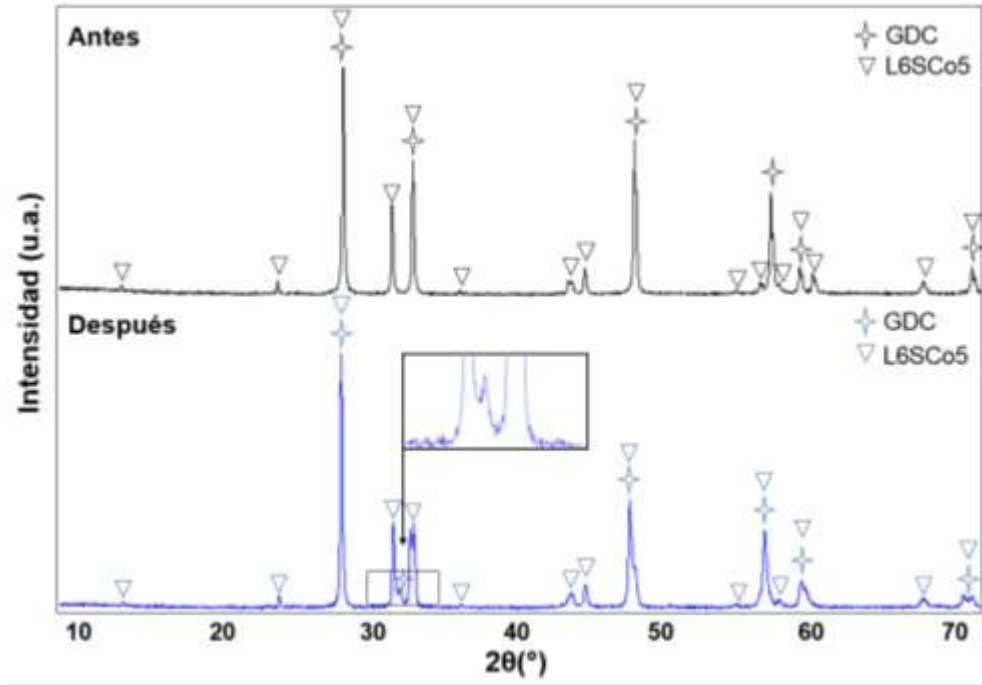
lo reporta *Du et al.* [32]; e impidiendo la sustitución de Sr ya que la solubilidad de éste en la red cristalina de CeO<sub>2</sub> es poca y precisa temperaturas superiores según lo menciona *S.I. Ahmad et al.* [33].

**Tabla 4.** Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld (LeBail) antes y después de la prueba de reactividad L5SCo5/GDC

PARÁMETROS	ANTES		DESPUÉS					
	L5SCo5	GDC	L5SCo5	GDC				
<b>Sistema Cristalino</b>	Tetragonal	Cúbico	Tetragonal	Cúbico				
<b>Grupo espacial</b>	<i>I4/mmm</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>Fm-3m</i>				
<b>a=b (Å)</b>	3,8097(7)	5,4192(9)	3,8015(8)	5,4288(9)				
<b>c (Å)</b>	12,503(3)	-	12,493(3)	-				
<b>Volumen (Å<sup>3</sup>)</b>	181,47(6)	159,15(5)	180,54(7)	159,99(6)				
	<b>R<sub>p</sub></b>	5,47	<b>R<sub>exp</sub></b>	6,61	<b>R<sub>p</sub></b>	4,30	<b>R<sub>exp</sub></b>	5,04
	<b>R<sub>wp</sub></b>	7,13	<b>χ<sup>2</sup></b>	1,16	<b>R<sub>wp</sub></b>	5,62	<b>χ<sup>2</sup></b>	1,24

La Figura 10 muestra la comparación entre el diagrama de DRX obtenido para la mezcla La<sub>0,6</sub>Sr<sub>1,4</sub>Mn<sub>0,5</sub>Co<sub>0,5</sub>O<sub>4±δ</sub>/GDC (50/50) antes y después de ser tratadas térmicamente a 1100°C durante 10 horas. Al igual que en la Figura 8, se manifiesta un pico del electrolito como consecuencia del desplazamiento hacia valores bajos de  $\theta$  que corresponde a un aumento del volumen de celda. Entre 55° y 60° en  $2\theta$  se evidencia superposición de picos entre las dos fases como consecuencias también de la variación en los volúmenes de las celdas. Lo anterior se corrobora con los datos obtenidos en el refinamiento estructural para esas fases, recopilados en la Tabla 5.

**Figura 10.** Difractograma de DRX de la mezcla  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{4\pm\delta}/\text{GDC}$  antes y después del tratamiento térmico a  $1100^\circ\text{C}$ .



**Tabla 5.** Parámetros de red obtenidos del refinamiento Rietveld (LeBail) antes y después de la prueba de reactividad L6SCo5/GDC

PARÁMETROS	ANTES		DESPUÉS					
	L6SCo5	GDC	L6SCo5	GDC				
<b>Sistema Cristalina</b>	Tetragonal	Cúbica	Tetragonal	Cúbica				
<b>Grupo espacial</b>	<i>I4/mmm</i>	<i>Fm-3m</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>Fm-3m</i>				
<b>a=b (Å)</b>	3,8327(8)	5,4183(7)	3,8257(2)	5,4456(2)				
<b>c (Å)</b>	12,513(3)	-	12,482(1)	-				
<b>Volumen (Å<sup>3</sup>)</b>	183,81(8)	159,07(7)	182,69(2)	161,49(1)				
	<b>R<sub>p</sub></b>	5,33	<b>R<sub>exp</sub></b>	6,28	<b>R<sub>p</sub></b>	6,01	<b>R<sub>exp</sub></b>	5,88
	<b>R<sub>wp</sub></b>	6,84	$\chi^2$	1,19	<b>R<sub>wp</sub></b>	8,28	$\chi^2$	1,98

Como se explicaba anteriormente, la variación en los volúmenes se debe a la posible disolución de La en la estructura tipo fluorita (GDC) y a la integración de cationes  $Gd^{3+}$  y/o  $Ce^{4+}$  en la manganita.

De acuerdo a los anteriores resultados se concluye que las fases  $La_{2-y}Sr_yMn_{0,5}Co_{0,5}O_{4\pm\delta}$  ( $y=1,4, 1,5$ ) poseen compatibilidad química con el electrolito GDC y análogamente se extiende dicha deducción a todas las fases estudiadas que presentan un menor porcentaje de cobalto en el dopaje. Los resultados gráficos de todos los refinamientos realizados en la prueba de reactividad se encuentran en el Anexo D.

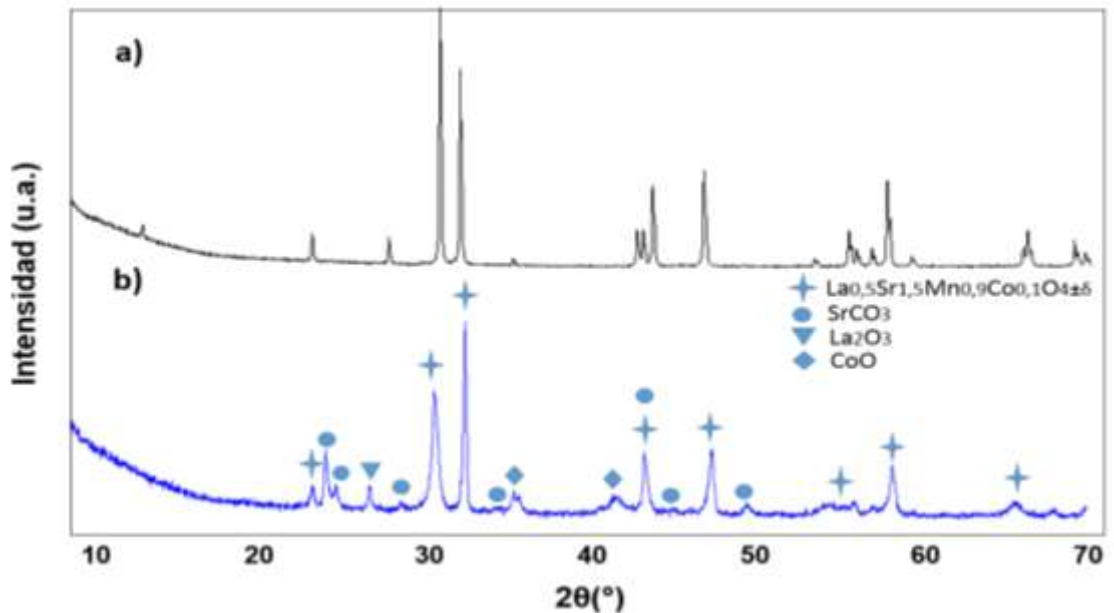
### **3.3 ESTUDIO DE ESTABILIDAD EN ATMÓSFERA REDUCTORA**

La prueba de reducción se realiza con el fin de determinar si el material puede ser utilizado como ánodo gracias a la simulación de una atmósfera reductora compuesta de una mezcla 3% $H_2/N_2$  y operada a 850°C; condiciones que son características del medio anódico en el funcionamiento de una SOFC.

En la Figura 11 se muestra la comparación del diagrama de DRX antes y después de la prueba de estabilidad en atmósfera reductora para el caso de  $La_{0,5}Sr_{1,5}Mn_{0,9}Co_{0,1}O_{4\pm\delta}$ . Se puede observar que el material es fuertemente afectado por la prueba. Analizando los datos con el programa SEARCHMATCH y la base de datos PDF, se confirma la presencia de los precursores  $La_2O_3$  y  $SrCO_3$  como impurezas en las muestras reducidas, siendo este último el mayor contribuyente. Así mismo, se identifica la existencia de  $CoO$  como posible producto de la reacción de reducción del material. No se evidencia trazas de  $Mn_2O_3$  ni  $Co_3O_4$  en las fases reducidas. La fase inicial de estructura RP está todavía presente, pero cabe mencionar que el ensayo en atmósfera controlada afecta la posición de los picos en

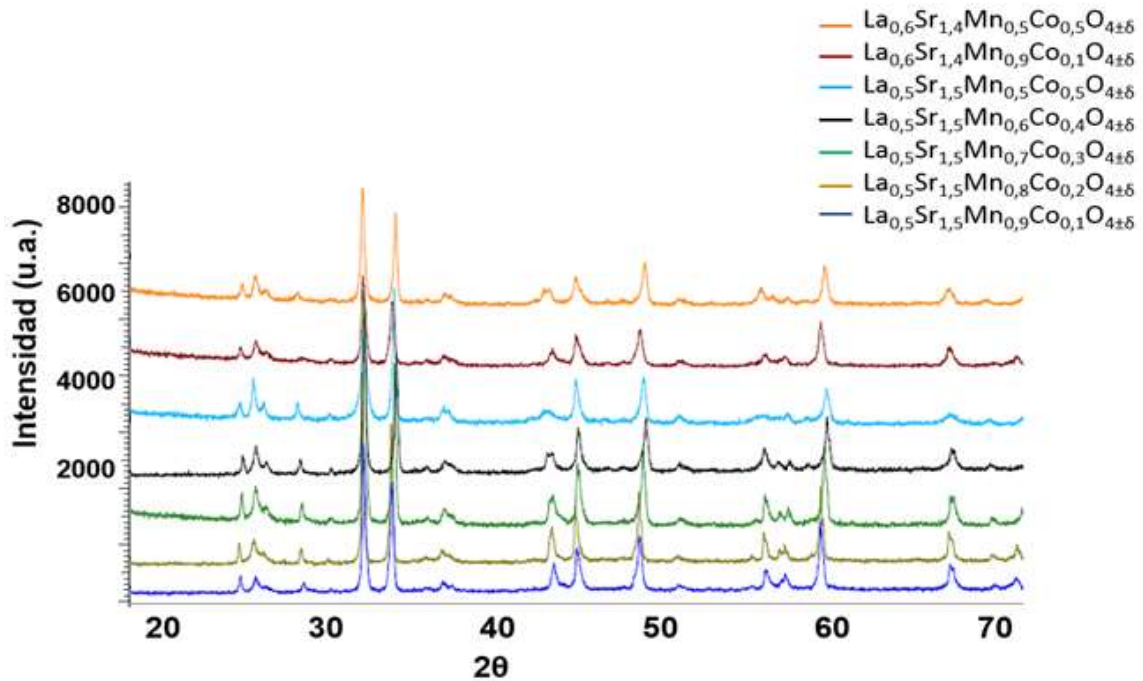
esta fase, ya que los metales de transición se reducen y el cobalto migra probablemente de la estructura del material de interés.

**Figura 11.** Comparación de los difractogramas de la fase  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{4\pm\delta}$  a) antes y b) después de la prueba de estabilidad en atmósfera reductora.



En la Figura 12 se muestran los resultados de la prueba de reducción para todos los materiales  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $0,1 \leq x \leq 0,5$ ) y  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $x=0,1; 0,5$ ) concluyendo que sin importar la cantidad de cobalto o de lantano utilizado en el dopaje de las fases estudiadas, la respuesta al ambiente simulado es negativa; al igual que para  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{4\pm\delta}$ , se evidencia descomposición de los materiales en los compuestos precursores y  $\text{CoO}$ , producto de la reducción del metal de transición hasta un punto al cual la estructura RP no es más estable. Esta inestabilidad en ambiente limitado de oxígeno condiciona el uso de los materiales sintetizados en circunstancias fuertemente reductoras a temperaturas elevadas.

**Figura 12.** Comparación gráfica de los resultados de DRX obtenidos en la prueba de reducción de los materiales  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $x=0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ) y  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $x=0,1; 0,5$ ).



De acuerdo con los resultados anteriores se concluye que las fases sintetizadas solamente pueden funcionar como cátodo debido a la inestabilidad que presentan en atmósfera reductora y, consecuentemente, se descarta la posibilidad de elaborar celdas simétricas con estos materiales.

#### 4. CONCLUSIONES

Se sintetizaron las fases puras de composición  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ) a  $1200^\circ\text{C}$  y  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ) a  $1100^\circ\text{C}$  mediante el método sol-gel comprobando la estructura tetragonal con grupo espacial  $I4/mmm$  en todas las fases.

Las fases  $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $y = 1,4; 1,5$ ) presentaron compatibilidad química con el electrolito GDC en atmósfera oxidante después de recibir un tratamiento térmico de  $1100^\circ\text{C}$  durante 10 horas. Considerando que también es el caso para la fase manganita pura (sin cobalto), se extiende esta conclusión para todas las fases estudiadas que presentan un menor porcentaje de cobalto en el dopaje otorgando la facultad a los materiales de ser usados como cátodo en celdas SOFC.

La sustitución de Co en el sitio Mn no le confiere al material estabilidad en atmósfera reductora, lo que impide una aplicación como ánodo y, consecuentemente, se descarta la posibilidad de ser usado como material de electrodo en celdas simétricas.

## 5. RECOMENDACIONES

Se recomienda la realización de una titulación yodométrica para determinar los grados de oxidación de los metales de transición, de ahí la estequiometría de oxígeno y así conocer la composición precisa de los materiales sintetizados.

Se aconseja realizar un análisis de las propiedades electrocatalíticas de los materiales para determinar las ventajas que presentan frente a la manganita sin dopar al ser empleadas como cátodo en celdas SOFCs.

Se recomienda la realización de un análisis más profundo con técnicas de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) o Microscopía Electrónica de Transmisión (TEM) para confirmar definitivamente la ausencia de reactividad química, ya que la técnica de DRX no es tan sensible como las microscopías a la presencia de muy baja cantidad de impurezas.

## CITAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1] MAYÉN-MONDRAGÓN, R. (2011). Celdas de combustible de óxido sólido... ¿Una de las soluciones al problema energético?. Ide@s CONCYTEG, Vol. 6, 647-661.
- [2] EC&G TECHNICAL SERVICES, INC. (2004). Fuel Cell Handbook (7<sup>th</sup> ed.), West Virginia, USA.
- [3] GOODENOUGH, J. B., HUANG Y. (2007). Alternative anode materials for solid oxide fuel cells. Journal of Power Sources, Vol. 173, 1–10.
- [4] ATKINSON, A., BARNETT, S., GORTE, R., IRVINE, J.T., & MCEVOY, A. J. (2004). Advanced anodes for high temperature fuel cells. Nature Materials. Vol. 3, 17-27.
- [5] RUIZ MORALES, J. C., CANALES VÁZQUEZ, J., MARRERO LÓPEZ, D., PEÑA MARTÍNEZ, J., PÉREZ COLL, D., NUÑEZ COELLO, P., BALLESTEROS PEREZ, B., GOMEZ ROMERO, P. (2006). Pilas de combustibles de óxido sólido (SOFC). Anales de Química, Vol. 102, 5-14.
- [6] GÓMEZ CUASPUD, J. A. (2010). Síntesis y caracterización del sistema LaSrCrFeO soportado sobre óxidos de cerio dopados con elementos de transición interna. Tesis de doctorado, Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, Colombia.
- [7] RUIZ MORALES, J. C., MARRERO LOPEZ, D., CANALES VAZQUEZ, J. and IRVINE, J. T. S. (2011). Symmetric and reversible solid oxide fuel cells. RSC Advances, Vol. 1, 1403–1414.

- [8] MINH, N. Q. and TAKAHASHI, T. (1995). Science and Technology of ceramic fuel cells. Elsevier Science.
- [9] LAOSIRIPOJANA, N., WIYARATN, W., KIATKITTIPONG, W., ARPORNWICHANOP, A., SOOTTITANTAWAT, A. AND ASSABUMRUNGRAT, S. (2009). Reviews on solid oxide fuel cell technology. Engineering Journal, Vol. 13, 65-83.
- [10] PEÑA MARTÍNEZ, J., MARRERO LÓPEZ, D., PEREZ COLL, D., RUIZ MORALES, J.C. and NUÑEZ, P. (2007). Performance of XSCoF (X = Ba, La and Sm) and LSCrX (X = Mn, Fe and Al) perovskite-structure materials on LSGM electrolyte for IT-SOFC. Electrochimica Acta, Vol. 52, 2950–2958.
- [11] MIZUSAKI, J. (2000). Electronic conductivity, seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . Solid state ionics, Vol. 132 (3), 167-180.
- [12] KLEVELAND, K., EINARSRUD, M. A., SCHMIDT, C.R., SHAMSILI, S., FAALAND, S., WIJK, K., and GRANDE, T. (1999). Reactions between Strontium-Substituted Lanthanum Manganite and Ytria-Stabilized Zirconia: II, Diffusion Couples. Journal of the American Ceramic Society, Vol. 82, 729-734.
- [13] LEE, J. H. (2002). Quantitative analysis of microstructure and its related electrical property of SOFC anode, Ni-YSZ cermet. Solid State Ionics, Vol. 148, 1-2.
- [14] VERT BELENGUER, V. B. (2011). ElectrodoS avanzados para pilas de combustible de óxido sólido (SOFCs). Tesis de doctorado, Universidad Politécnica de Valencia, Valencia, España.

- [15] SHAO, Z. and HAILE S. M. (2004). A high-performance cathode for the next generation of solid-oxide fuel cells. Ed. Nature, Vol. 431, 170-173.
- [16] MORÁN RUIZ, A., VIDAL, K., LAGUNA BERCERO, M.A., LARRAÑAGA, A., ARRIORTUA, M. I. (2014). Effects of using  $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,95}\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$  (LSFMC),  $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  (LNF) and  $\text{LaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  (LNC) as contact materials on solid oxide fuel cells. J. Power Sources, 248, 1067-1076.
- [17] ÁLVAREZ, J. F., MOLINA, J., PIETRI E., GOLDWASSER, M. R. (2014). Síntesis de precursores catalíticos óxidos mixtos tipo Ruddlesden –Popper para la producción de hidrógeno. Centro de catálisis, petróleo y petroquímica, Facultad de ciencias, Universidad Central de Venezuela, Caracas, Venezuela.
- [18] BUTTREY, D. J., GANGULY, P., HONIG, J. M., RAO, C. N., SCHATMAN, R., SUBBANA G. N. (1988). Solid State Chem..
- [19] AGUADERO GARÍN, A. (2006). Materiales con estructura tipo  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  como cátodos para Pilas de Combustible de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia. Tesis doctoral, Universidad Autónoma de Madrid, Madrid, España.
- [20] ESTEFAN, N., CANTERA, L., SUESCÚN, L. (2015). Síntesis y caracterización de la estabilidad química de materiales para electrodos y electrolitos para Celdas de Combustible de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia simétricas (S-IT-SOFC). Programa de Apoyo a la Investigación Estudiantil, Comisión Sectorial de Investigación Científica, Universidad de la República, Uruguay.
- [21] ALVARADO FLORES, J., ESPINO VALENCIA, J., ÁVALOSRODRÍGUEZ, L. (2014). Análisis de materiales catódicos de estructura perovskita para celdas de combustible de óxido sólido, SOFCs. Universidad Michoacana de San Nicolás de

Hidalgo, Posgrado de la Facultad de Ingeniería Química, Santiago Tapia 403, Morelia, Michoacán, México.

[22] SLATER, P. R., PORRAS VÁSQUEZ, J. M. (2012). Synthesis and characterization of oxyanion doped cobalt containing perovskites. School of Chemistry, University of Birmingham, United Kingdom.

[23] ZHAO, C., WANG, B., YANG, P., WINNUBST, L., CHEN, C. (2008). Effects of Cu and Zn co-doping on the electrical properties of  $\text{Ni}_{0.5}\text{Mn}_{2.5}\text{O}_4$  NTC ceramics. *Journal of the European Ceramic Society*, Vol. 28, 35–40.

[24] VASHOOK, V.V., ULLMANN, H., OLSHEVSKAYA, O.P., KULIK, V.P., LUKASHEVICH, V.E., KOKHANOVSKIJ, L.V. (2000). Composition and electrical conductivity of some cobaltates of the type  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4.5-x/2\pm\delta}$ . *Solid State Ionics*, 99–104.

[25] HU, Y., BOUFFANAIS Y., ALMAR L., MORATA A., TARANCON A., DEZANNEAU G. (2013).  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4-\delta}$  (  $x=0.9,1.0,1.1$  ) Ruddlesden-Popper-type layered cobaltites as cathode materials for IT-SOFC application. *International Journal of Hydrogen Energy*, Vol. 38, 3064-3072.

[26] HU, C., GUO, J., WEN J., PENG Y. (2013). Preparation and Electrochemical Performance of Nano- $\text{Co}_3\text{O}_4$  Anode Materials from Spent Li-Ion Batteries for Lithium-Ion Batteries. *Journal of Materials Science & Technology*, Vol. 29 (3), 215-220.

[27] GILEV, A. R., KISELEV, E. A., CHEREPANOV, V. A. (2015). Synthesis, oxygen nonstoichiometry and total conductivity of  $(\text{La,Sr})_2(\text{Mn,Ni})\text{O}_{4\pm\delta}$ . *Solid State Ionics*, Vol. 279, 53–59.

[28] PETRICK CASAGRANDE, S., CARTILLO BLANCO, R. (2004). Método de Rietveld para el estudio de estructuras cristalinas. Laboratorio de Datación, Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingeniería, Perú.

[29] MURCIA M.A., GARCIA J.D. (2014).  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_{4\pm\delta}$  como potencial material de electrodo en SOFC – Síntesis, caracterización y desempeño electroquímico. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

[30] DURÁN MARTÍNEZ, F. L. (2012). Síntesis y caracterización del material  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  de estructura Ruddlesden-Popper ( $n=1$ ) como material de ánodo de celdas de combustible SOFC, Escuela de Ingeniería química, Facultad de Ingenierías Físico-Químicas, Universidad Industrial de Santander, Bucaramanga, Colombia.

[31] SHANNON, R.D. (1976). Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. Acta Crystallographic Section A, Vol. 32, 751-767.

[32] DU, Y., YASHIMA, M., KOURA, T., KAKIHANA, M., YOSHIMURA, M. (1996). Measurement and calculation of the  $\text{ZrO}_2\text{-CeO}_2\text{-LaO}_{1.5}$  phase diagram. CALPHAD, Vol. 20, 95–108.

[33] AHMAD, S. I., RAO, P. K., SYED I. A. (2015). Sintering temperature effect on density, structural and morphological properties of Mg- and Sr-doped ceria. Journal of Taibah University for Science.

## BIBLIOGRAFÍA

AGUADERO GARÍN, A. Materiales con estructura tipo  $K_2NiF_4$  como cátodos para Pilas de Combustible de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia. Tesis doctoral. Madrid: Universidad Autónoma de Madrid, 2006.

DURÁN MARTÍNEZ, F. L. Síntesis y caracterización del material  $La_{0,5}Sr_{1,5}MnO_4$  de estructura Ruddlesden-Popper ( $n=1$ ) como material de ánodo de celdas de combustible SOFC. Tesis Pregrado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2012.

ESTEFAN, N., CANTERA, L., SUESCÚN, L. Síntesis y caracterización de la estabilidad química de materiales para electrodos y electrolitos para Celdas de Combustible de Óxido Sólido de Temperatura Intermedia simétricas (S-IT-SOFC). Programa de Apoyo a la Investigación Estudiantil, Comisión Sectorial de Investigación Científica, Universidad de la República, Uruguay, 2015.

GILEV, A. R., KISELEV, E. A., CHEREPANOV, V. A. Synthesis, oxygen nonstoichiometry and total conductivity of  $(La,Sr)_2(Mn,Ni)O_{4\pm\delta}$ . En: Solid State Ionics, 2015, vol. 279, p. 53–59.

GÓMEZ CUASPUD, J. A. Síntesis y caracterización del sistema  $LaSrCrFeO$  soportado sobre óxidos de cerio dopados con elementos de transición interna. Tesis de doctorado, Bogotá: Universidad Nacional de Colombia, Bogotá, 2010.

HU, Y., BOUFFANAIS Y., ALMAR L., MORATA A., TARANCON A., DEZANNEAU G.  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4-\delta}$  (  $x=0.9,1.0,1.1$ ) Ruddlesden-Popper-type layered cobaltites as cathode materials for IT-SOFC application. En: International Journal of Hydrogen Energy, 2013, vol. 38, p. 3064-3072.

KLEVELAND, K., EINARSRUD, M. A., SCHMIDT, C.R., SHAMSILI, S., FAALAND, S., WIJK, K., and GRANDE, T. Reactions between Strontium-Substituted Lanthanum Manganite and Ytria-Stabilized Zirconia: II, Diffusion Couples. En: Journal of the American Ceramic Society, 1999, vol. 82, p. 729-734.

MIZUSAKI, J. Electronic conductivity, seebeck coefficient, defect and electronic structure of nonstoichiometric  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$ . En: Solid state ionics, 2000, vol. 132, p. 167-180.

MORÁN RUIZ, A., VIDAL, K., LAGUNA BERCERO, M.A., LARRAÑAGA, A., ARRIORTUA, M. I. Effects of using  $(\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2})_{0,95}\text{Fe}_{0,6}\text{Mn}_{0,3}\text{Co}_{0,1}\text{O}_3$  (LSFMC),  $\text{LaNi}_{0,6}\text{Fe}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  (LNF) and  $\text{LaNi}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{3-\delta}$  (LNC) as contact materials on solid oxide fuel cells. En: J. Power Sources, 2014 vol. 248, p. 1067-1076.

MURCIA M.A., GARCIA J.D. (2014).  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_{4\pm\delta}$  como potencial material de electrodo en SOFC – Síntesis, caracterización y desempeño electroquímico. Tesis de grado, Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2014.

VASHOOK, V.V., ULLMANN, H., OLSHEVSKAYA, O.P., KULIK, V.P., LUKASHEVICH, V.E., KOKHANOVSIIJ, L.V. Composition and electrical

conductivity of some cobaltates of the type  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4.5-x/2\pm\delta}$ . En: Solid State Ionics, 2000, p. 99–104.

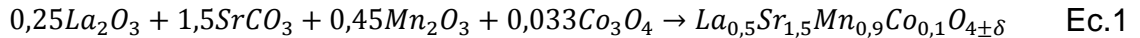
ZHANG, W., CHEN, M., HENDRIKSEN, P.V., BARFOD, R.G., Investigation of Degradation Mechanisms of LSCF Based SOFC Cathodes - by CALPHAD Modeling and Experiments. Tesis doctoral, Dinamarca: Technical University of Denmark, 2012.

## ANEXOS

### ANEXO A. Ejemplo de cálculos estequiométricos de los precursores para la obtención de las fases $La_{2-y}Sr_yMn_{1-x}Co_xO_{4\pm\delta}$ ( $y = 1,4; 1,5; x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ ) por el método de síntesis Sol-Gel.

Para determinar las cantidades de cada precursor se explicará, a modo de ejemplo, los cálculos realizados para sintetizar 3,5 gramos de la fase (GF)  $La_{0,5}Sr_{1,5}Mn_{0,9}Co_{0,1}O_{4\pm\delta}$ .

Teniendo en cuenta la ecuación balanceada (Ec.1), se multiplica el peso molecular (PM) de cada precursor con su respectivo coeficiente estequiométrico (CE) y se suman los resultados para obtener el peso molecular de la fase (PTF).



Después, cada uno de los resultados obtenidos anteriormente se multiplica por los gramos a sintetizar y se dividen en el peso total de la muestra. En este orden de ideas, se calcula la cantidad en gramos para cada precursor empleando la siguiente ecuación:

$$\text{Gramos de precursor} = GP = \frac{PM * CE * GF}{PTF} \quad \text{Ec.2}$$

Sin embargo, para el cálculo final de la cantidad de  $Mn_2O_3$  se debe tener en cuenta el factor de conversión de Carbonato/Óxido debido a que el precursor utilizado es  $MnCO_3$  y no  $Mn_2O_3$ . Dicho factor equivale a 1,48393 y es el resultado de la prueba

de pérdida de peso realizada a una temperatura de 700°C durante 5 horas con rampa de calentamiento de 300°C.<sup>5</sup>

Los resultados obtenidos de los cálculos previos se simplifican en la siguiente tabla:

**Tabla A1.** Gramos de cada precursor para sintetizar la fase  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{4\pm\delta}$ .

<b>g de muestra:</b>	<b>3,5</b>				
<b>Moles</b>	<b>Precursor</b>	<b>Peso Molecular</b>	<b>g de precursores</b>	<b>Conversión</b>	<b>g Reales</b>
0,2500	$\text{La}_2\text{O}_3$	325,8092	0,74636	1,48393	0,96601
1,5000	$\text{SrCO}_3$	147,6289	2,02911		
0,4500	$\text{Mn}_2\text{O}_3$	157,8742	0,65098		
0,0333	$\text{Co}_3\text{O}_4$	240,7969	0,07355		
<b>Total peso</b>		<b>381,9656</b>			

Las moles totales de ácido cítrico se determinan por la relación molar empírica 3:1 (moles de ácido cítrico/ moles totales de cationes del compuesto)<sup>6</sup>. Las moles totales de cationes se calculan con la siguiente ecuación:

Ec.3

$$\text{Moles totales de cationes} = \text{MTC} = \sum_{i=1}^n \frac{GP_i * \#\text{cationes}}{PM_i}$$

Finalmente, todos los datos determinados para la síntesis por el método sol-gel de las fases  $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $y=1,4; 1,5; 0,1 \leq x \leq 0,5$ ) se encuentran a continuación:

<sup>5</sup> DURAN, Silvia A., PRADA, Andrea L., Síntesis y estudio de reactividad de los nuevos materiales  $\text{A}_{2-x}\text{RE}_x\text{MnO}_4$  (A: Sr, Ca; RE: La, Nd) con potencial aplicación como electrodo en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). Tesis de grado (UIS, 2015).

<sup>6</sup> LÓPEZ BLANCO, Mar., Síntesis, caracterización estructural y eléctrica de materiales tipo columbita y trirutilos  $\text{ANb}_{2-x}\text{Ta}_x\text{O}_6$  (A=Ni y Mn) y de algunos derivados sustituidos-Ti. Tesis doctoral (Universidad Carlos III de Madrid, 2011)

**Tabla A2.** Cantidad de precursor para sintetizar las fases  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ )

Fase	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$				
Composición	X = 0,1	X = 0,2	X = 0,3	X = 0,4	X = 0,5
Precursores	g precursor	g precursor	g precursor	g precursor	g precursor
$\text{La}_2\text{O}_3$	0,74636	0,74610	0,74584	0,74558	0,74532
$\text{SrCO}_3$	2,02911	2,02841	2,02770	2,02700	2,02629
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	0,96601	0,85838	0,75082	0,64334	0,53593
$\text{Co}_3\text{O}_4$	0,07355	0,14705	0,22049	0,29389	0,36723
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	15,8441	15,8385	15,8331	15,8276	15,8221

**Tabla A3.** Cantidad precursor para sintetizar la fases  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ )

Fase	$\text{La}_{0,4}\text{Sr}_{1,6}\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$				
Composición	X = 0,1	X = 0,2	X = 0,3	X = 0,4	X = 0,5
Precursores	g precursor	g precursor	g precursor	g precursor	g precursor
$\text{La}_2\text{O}_3$	0,89206	0,89175	0,89144	0,89114	0,89083
$\text{SrCO}_3$	1,88630	1,88564	1,88499	1,88434	1,88369
$\text{Mn}_2\text{O}_3$	0,96216	0,85496	0,74783	0,64078	0,53380
$\text{Co}_3\text{O}_4$	0,07326	0,14646	0,21961	0,29272	0,36577
$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	15,78098	15,77552	15,77005	15,76460	15,75914

**Figura A1.** Procedimiento Sol-Gel



Fig. A1a



Fig. A1b



Fig. A1c



Fig. A1d



*Fig. A1e*



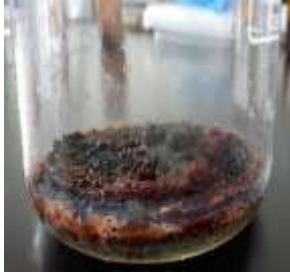
*Fig. A1f*



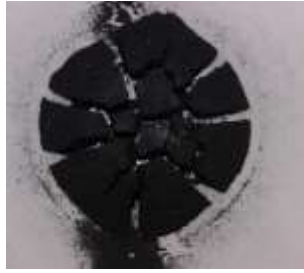
*Fig. A1g*



*Fig. A1h*



*Fig. A1i*



*Fig. A1j*



*Fig. A1k*



*Fig. A1l*

## **ANEXO B. Generalidades Del Programa FullProf**

El programa FullProf ha sido diseñado principalmente para realizar el análisis Rietveld de los datos de la difracción en polvo de neutrones o de rayos X recolectados a pasos constantes o variables en el ángulo de dispersión  $2\theta$  o usando la técnica de tiempo de vuelo de neutrones (TOF).

### **EL METODO RIETVELD (LeBail)**

El método de Rietveld<sup>7</sup> es un procedimiento de minimización complejo que permite modificar ligeramente un modelo preconcebido basado en un conocimiento previo externo, con el fin de ajustarlo a un patrón experimental. Los parámetros de partida para este modelo deben ser similares a los valores finales, teniendo en cuenta que la secuencia en la que los diferentes parámetros son refinados influye notoriamente en el resultado final. Este método es un proceso de refinamiento estructural que utiliza cada punto del patrón como un dato de observación.

El ajuste de los perfiles de difracción es llevado a cabo punto a punto en el difractograma, permitiendo realizar un proceso de ajuste iterativo hasta alcanzar una convergencia entre lo teórico y lo experimental. En esta tesis, los refinamientos fueron realizados usando el programa FullProf<sup>8</sup> y su interfaz gráfica WinPLOTR. Los valores de desviaciones estándar fueron calculados tomando en cuenta la corrección de la Ecuación de Berar y Lelann.

---

<sup>7</sup> YOUNG, R.A., The Rietveld Method. Oxford University Press/IUCr, p. 1-38, 1993.

<sup>8</sup> RODRIGUEZ CARVAJAL J., Recent Developments of the Program FullProf, Commission on Powder Diffraction (IUCr). Boletín 26, p. 12-19, 2001.

Los algoritmos implementados en el método de Rietveld usan toda la información contenida en el difractograma, incluida la que se encuentra fuera de los picos de difracción, algunas de estas variables de gran utilidad son:

- Las características del instrumento (la curva de resolución del difractómetro, parámetros de desplazamiento concernientes a los desajustes del goniómetro, geometría experimental, características del detector).
- Parámetros estructurales (parámetros de celda unidad, posiciones atómicas, ocupaciones atómicas, desplazamientos atómicos).
- Parámetros microestructurales (tamaño cristalino medio y microtensiones, defectos estructurales).
- Parámetros de la muestra (orientación preferencial, estrés residual, excentricidad, grosor, transparencia, absorción y fracciones de fase). Los parámetros refinados fueron: función del background, posición zero point, factor de escala, parámetros de la celda unidad, contribución a la forma del pico, parámetros U, V, W y coeficientes asimétricos.

El método de Rietveld se fundamenta en una función de mínimos cuadrados, que busca encontrar el menor valor posible del residuo  $S_y$  el cual se define como:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{ci})^2 \quad (1)$$

Donde;  $w_i = 1/y_i$ ,  $y_i$  es la intensidad experimental observada en el paso i-ésimo del difractograma y  $y_{ci}$  en la intensidad calculada para el paso i-ésimo. La definición matemática de  $y_{ci}$  se muestra en la ecuación (2), la cual incluye todos los datos que determinan la intensidad de una señal y que dependen de los parámetros refinados.

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{f=1}^N S_f \sum_{k=k1}^{k2} j_{fk} \cdot L_{p_{fk}} \cdot O_{fk} \cdot M \cdot |F_{fk}|^2 \cdot \Omega_{ifk} \quad (2)$$

Donde:

$y_{bi}$ =	Representa la intensidad del background en el punto $2\theta$ .
$S_f$ =	Representa el factor de escala de la fase $f$ .
$j_{fk}$ =	Es el factor de Multiplicidad de la $k$ -ésima reflexión.
$L_{p_{fk}}$ =	Contiene los factores de corrección de Lorentz-Polarización.
$O_{fk}$ =	Es un factor de corrección de absorción y/o microabsorción.
$F_{fk} $ =	Es el factor de estructura correspondiente al pico $k$ de la fase $f$ .
$\Omega_{ifk}$ =	Describe la función de forma de los picos.

La primera sumatoria corresponde a todas las fases cristalinas presentes en la muestra y la segunda sumatoria a todas las reflexiones  $k_1$  a  $k_2$  que contribuyen al  $i$ -ésimo paso.

### Parámetros de pico

La forma del pico es un factor de importancia a la hora de estudiar una muestra por difracción de polvo. El correcto refinamiento de la forma de pico es fundamental no solo para un ajuste visual razonable entre la intensidad calculada y la observada, sino para que los valores de los parámetros estructurales de la muestra, dependientes de la intensidad integrada, tengan sentido físico. Si bien, en un perfil de difracción se observa que  $H$  (el ancho máximo a la altura media del pico) es función del módulo del vector de dispersión; en ausencia de anisotropía por tamaño de cristales o tensiones reticulares, la función  $H$  puede modelarse empíricamente. Esto hace que el parámetro  $H$  de cada pico no sea una de las variables en el ajuste, sino que en su lugar se ajustan los coeficientes de las ecuaciones que describen la variación del ancho máximo a la altura media del pico con  $2\theta$ . Por ejemplo el caso de la ecuación de Cagliotti, Pauletti y Ricci que describe la variación de  $H$  con  $\theta$  para perfiles Gaussianos (3):

$$(FWHM)_G = H_k^2 = U \tan^2(\theta) + V \tan(\theta) + W \quad (3)$$

El refinamiento de Rietveld emplea una función de perfil que modela los picos de difracción, por medio del ancho a la altura media, la asimetría, la orientación preferencial, el fondo, etc. Las funciones más utilizadas son la Gaussiana (G), Lorentziana (L), Pseudo-Voigt y Pearson VII.

Generalmente, el procedimiento práctico utilizado para ajustar el modelo a los datos y evitar falsos mínimos exige trabajar con modelos parciales cada vez más complejos donde una serie de valores razonables  $(x_1, \dots, x_{m-n})_0$  de los parámetros iniciales se dejan fijos, permitiendo al subconjunto  $(x_{m-n+1}, \dots, x_m)$  variar hasta alcanzar el mínimo. El modelo se va ampliando a medida que el ajuste va mejorando y la función de minimización se va acercando al mínimo absoluto hasta lograr, en forma razonable, que todos los parámetros del modelo puedan ser libres de variar simultáneamente de forma estable. La selección de los distintos modelos estructurales de las respectivas fases a refinar por el método de Rietveld, puede hacerse a partir de las diferentes bases de datos de estructuras cristalinas, tales como la ICSD (*International Centre Structural Database*, ver <http://barns.ill.fr/dif/icsd/>), la base de datos del Sistema Estructural de la Cambridge (*The Cambridge Structural Database System*, ver [www.ccdc.cam.ac.uk](http://www.ccdc.cam.ac.uk)) y la IUCr (*International Unión Crystallographic*, ver <http://www.iucr.ac.uk/iucrtop/comm/cpd/QARR/data-kit.htm>) en un Round Robin de Análisis Cuantitativo de Fases.

### **Criterios de ajuste**

Para lograr un ajuste preciso de las intensidades medidas, es necesario que el modelo utilizado tenga en cuenta la totalidad de factores que intervienen en la

formación del perfil de difracción. La utilización de un modelo incompleto llevará inevitablemente a obtener parámetros ( $x_1, \dots, x_{m-n}$ ) incorrectos. Sin embargo, aún contando con un modelo adecuado, los errores experimentales en la medida producen desajustes que no pueden ser evitados. Para asesorarse sobre el grado de ajuste del modelo a los datos, es necesario utilizar una serie de números que indican distintas relaciones entre las intensidades observadas ( $y_i$ ) y las calculadas ( $y_{cal}$ ). Esta serie de números reciben el nombre de criterios de ajuste de refinamiento, y se calculan a partir de los valores residuales  $R_p$  (R-patrón),  $R_{wp}$  (R-patrón pesado),  $R_{exp}$  (R-experimental), y el  $\chi^2$  (parámetro de bondad de ajuste); cuyas expresiones se muestran a continuación:

$$R_p = \sum |y_i - y_{ci}| / \sum |y_i| \quad (4)$$

$$R_{wp} = \left[ \sum w_i (y_i - y_{ci})^2 / \sum w_i y_i^2 \right]^{1/2} \quad (5)$$

$$R_{exp} = \left[ (N - P) / \sum w_i y_i^2 \right]^{1/2} \quad (6)$$

$$\chi^2 = GOF = [S_y / (N - P)]^{1/2} \quad (7)$$

$R_p$  Representa la relación directa entre las intensidades observadas y las experimentales sin ninguna clase de peso entre ellas. Es un parámetro muy fiable de observar durante el proceso de minimización ya que responde a pequeños cambios en el grado de ajuste tanto en el *background* como en los máximos, sin embargo su valor es siempre bajo ya que al no estar pesado suele representar más al *background* (la mayor parte de los puntos en un perfil de difracción) que a los máximos de difracción.

$R_{wp}$  es el principal parámetro de ajuste a observar ya que en su numerador se encuentra la función que es minimizada por el método de mínimos cuadrados. A

diferencia del  $R_p$  incluye una función de peso sobre las intensidades que da mayor importancia a los desajustes en las intensidades altas (los picos de difracción) que en las bajas (el *background*). Es el parámetro más significativo que suele informarse al publicar los resultados, ya que nos da un indicio de qué tan bueno es el refinamiento del patrón de difracción en su conjunto.

$R_{exp}$  es el llamado R esperado, es el cociente entre los grados de libertad del sistema y la suma de las desviaciones estándar de las intensidades. Es una cota inferior de  $R_{wp}$  cuando la calidad de los datos de difracción es buena.

$\chi^2$  es el parámetro utilizado para realizar el test de bondad de ajuste (GOF: *goodness of fit*). Numéricamente igual a la raíz cuadrada de  $S_y$  dividido entre la diferencia del número de observaciones (N) y el número de parámetros ajustados (P). Su expresión está relacionada con los parámetros  $R_{wp}$  y  $R_e$ . Este valor tiende a 1 cuando el ajuste es perfecto, pero cuando toma valores inferiores a 1 se puede concluir que la calidad de los datos es insuficiente para describir el número de parámetros que se está intentando ajustar. Debe optarse por un modelo más sencillo u obtener un conjunto de datos más adecuado al modelo. Además de los parámetros de ajuste mencionados anteriormente existen otros, como son el  $R_B$  (Factor *R - Bragg*) y el  $R_F$  (Factor *R-estructura*) que se calculan para asesorar al experimentador sobre el ajuste de las intensidades calculadas  $I_c$  (mediante integración de la curva ajustada a los máximos experimentales) a las intensidades observadas  $I_o$  (determinadas mediante la integración numérica de los picos en la región determinada por el modelo).

$$R_B = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum |I_o|} \quad (8)$$

$$R_F = \frac{\sum |I_o^{1/2} - I_c^{1/2}|}{\sum |I_o^{1/2}|} \quad (9)$$

Estos dos parámetros de ajuste no tienen en cuenta las intensidades de las zonas del difractograma donde no hay máximos de difracción, por lo tanto están sesgados a favor de la estructura, es decir, dan un indicio de si el modelo escogido ha sido el correcto. Cuando el ajuste de los máximos es malo; pero las intensidades medidas y calculadas coinciden, el valor de estos parámetros es bajo; sin embargo, los demás parámetros de ajuste del perfil de difracción son altos. Por lo tanto, estos últimos sólo pueden utilizarse para comparar calidades de ajuste de una estructura a un conjunto de datos si los parámetros de ajuste del perfil completo son comparables.

Aunque se han mencionado 6 parámetros numéricos que asesoran sobre la calidad del ajuste, la mejor indicación de éste puede obtenerse durante el experimento, es decir, mediante la inspección visual de la curva  $y_i$  vs  $2\theta$  cuando es representada junto con la curva  $y_{ci}$  vs  $2\theta$ , lo que permite además analizar detalles del mismo en regiones específicas del difractograma. Adicionalmente, es muy útil representar, la curva de diferencia de intensidades  $(y_i - y_{ci})$  vs.  $2\theta$ . En esta última, es muy sencillo detectar errores en el ajuste de la intensidad, la forma del pico, el background, etc.; en regiones puntuales del perfil de difracción que poco afectan a los parámetros globales del ajuste. Por lo tanto, todos los programas de refinamiento de Rietveld cuentan con un programa gráfico que actualiza el resultado de cada ciclo de refinamiento en forma automática.<sup>9</sup>

---

<sup>9</sup> SANDOVAL, Mónica V., Notas Personales (UIS, 2012).

**ANEXO C. Resultados gráficos de los refinamientos por el método Rietveld (LeBail) de las fases  $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  ( $y = 1,4; 1,5; x = 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5$ )**

Figura C1. Resultado gráfico del refinamiento por el método Rietveld (LeBail) para la fase  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{4\pm\delta}$

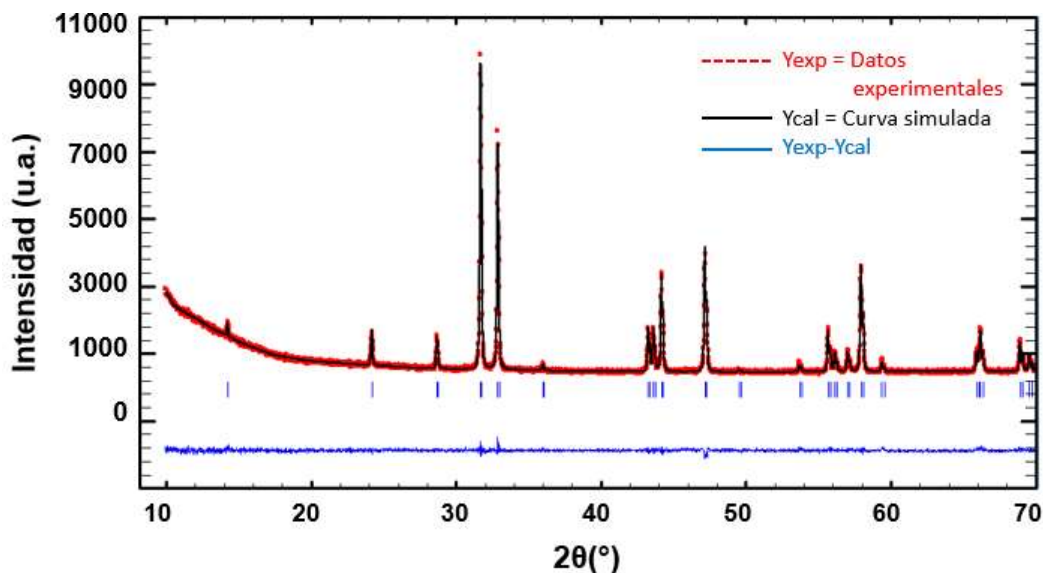


Figura C2. Resultado gráfico del refinamiento por el método Rietveld (LeBail) para la fase  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{4\pm\delta}$

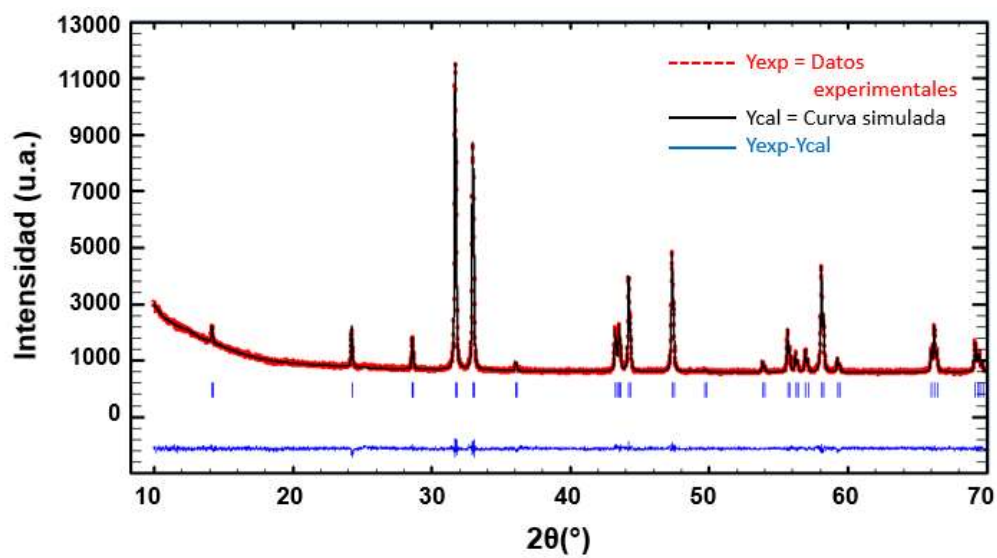


Figura C3. Resultado gráfico del refinamiento por el método Rietveld (LeBail) para la fase  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{4\pm\delta}$

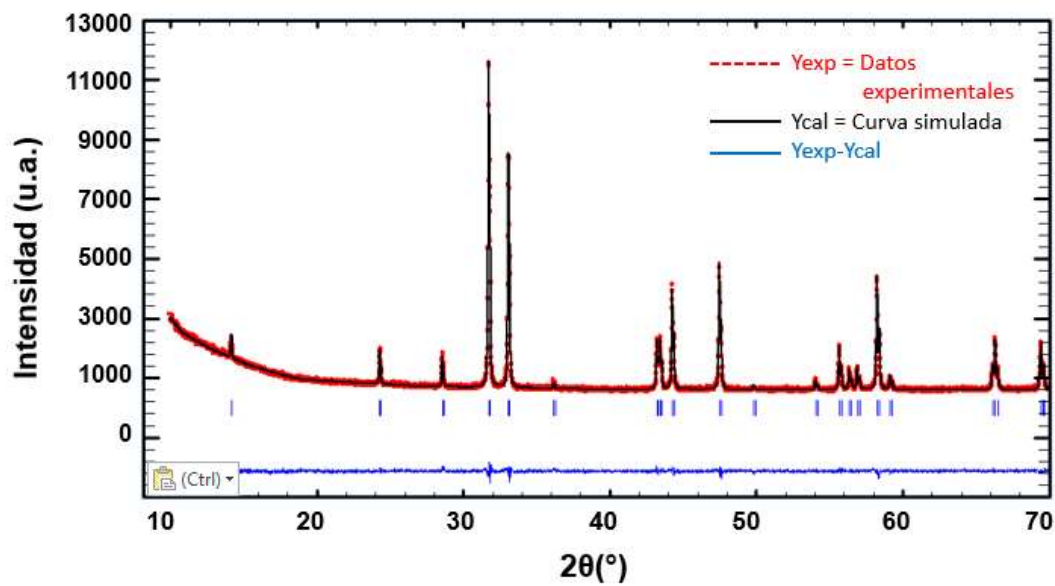


Figura C4. Resultado gráfico del refinamiento por el método Rietveld (LeBail) para la fase  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{4\pm\delta}$

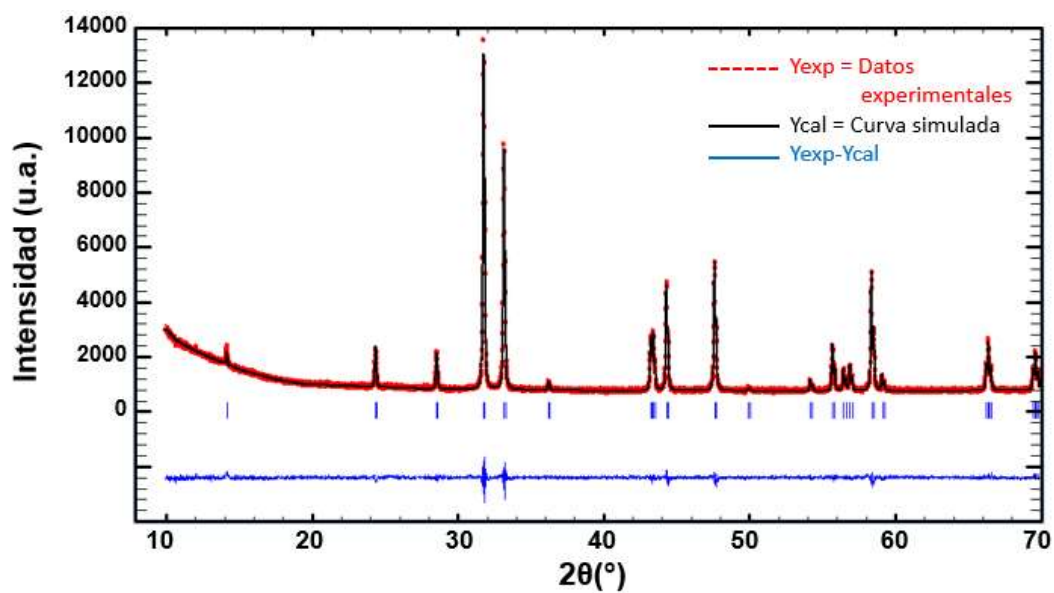


Figura C5. Resultado gráfico del refinamiento por el método Rietveld (LeBail) para la fase  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{4\pm\delta}$

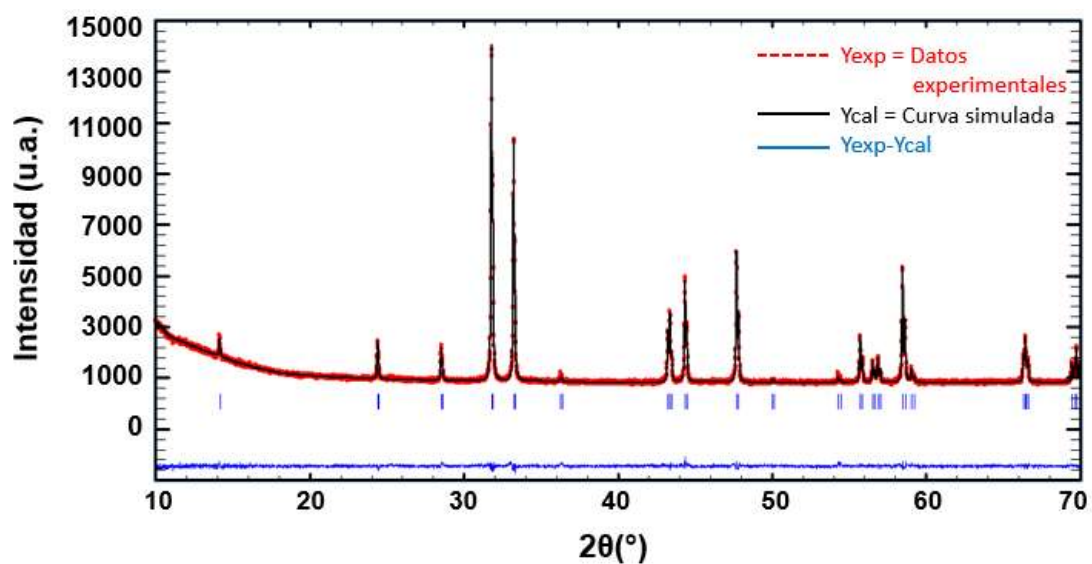


Figura C6. Resultado gráfico del refinamiento por el método Rietveld (LeBail) para la fase  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Mn}_{0,9}\text{Co}_{0,1}\text{O}_{4\pm\delta}$

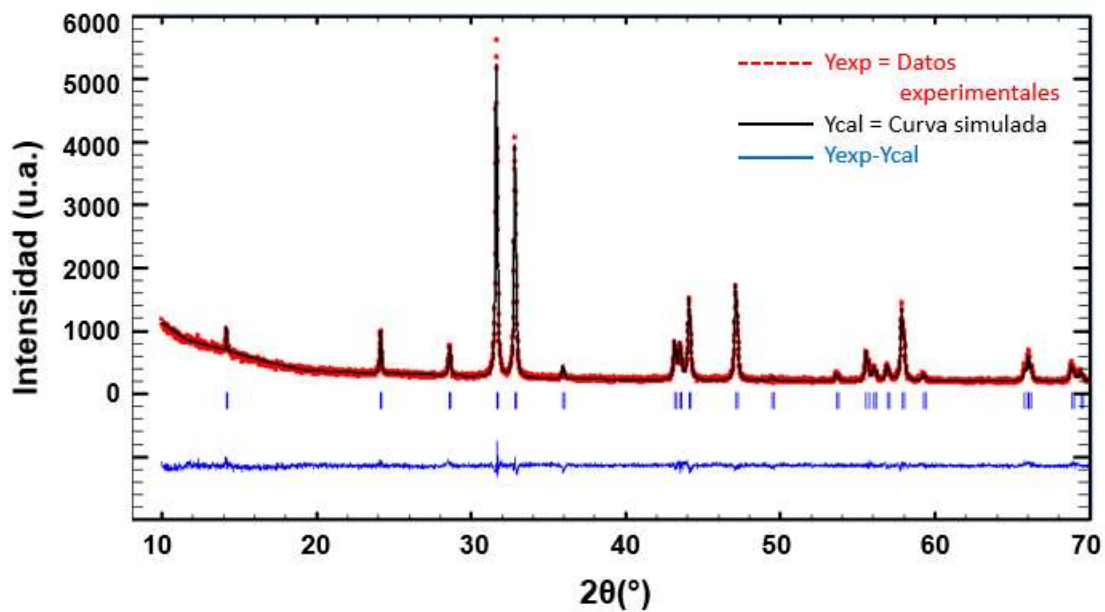


Figura C7. Resultado gráfico del refinamiento por el método Rietveld (LeBail) para la fase  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Mn}_{0,8}\text{Co}_{0,2}\text{O}_{4\pm\delta}$

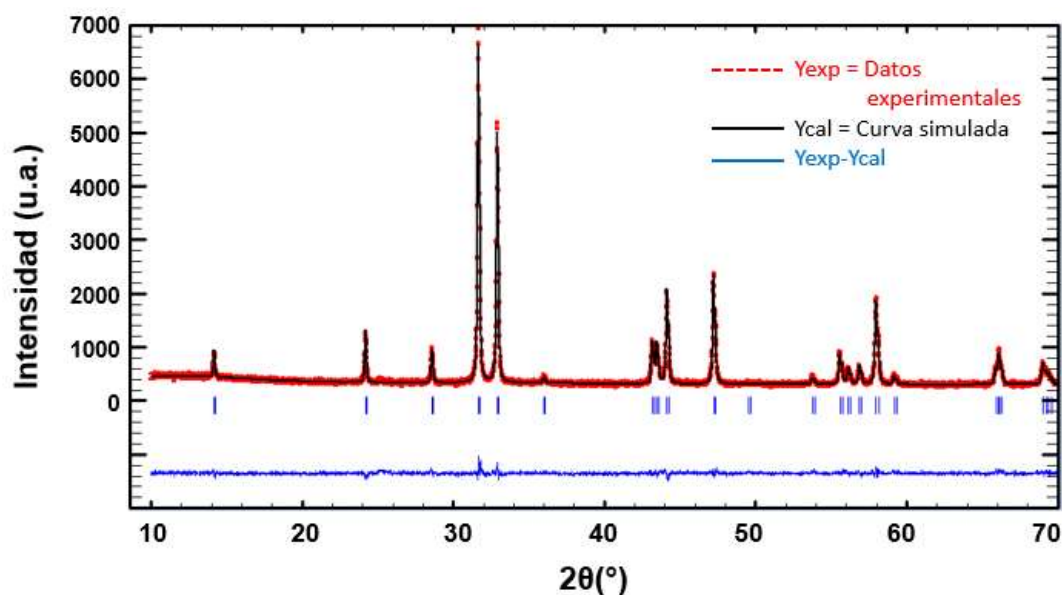


Figura C8. Resultado gráfico del refinamiento por el método Rietveld (LeBail) para la fase  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Mn}_{0,7}\text{Co}_{0,3}\text{O}_{4\pm\delta}$

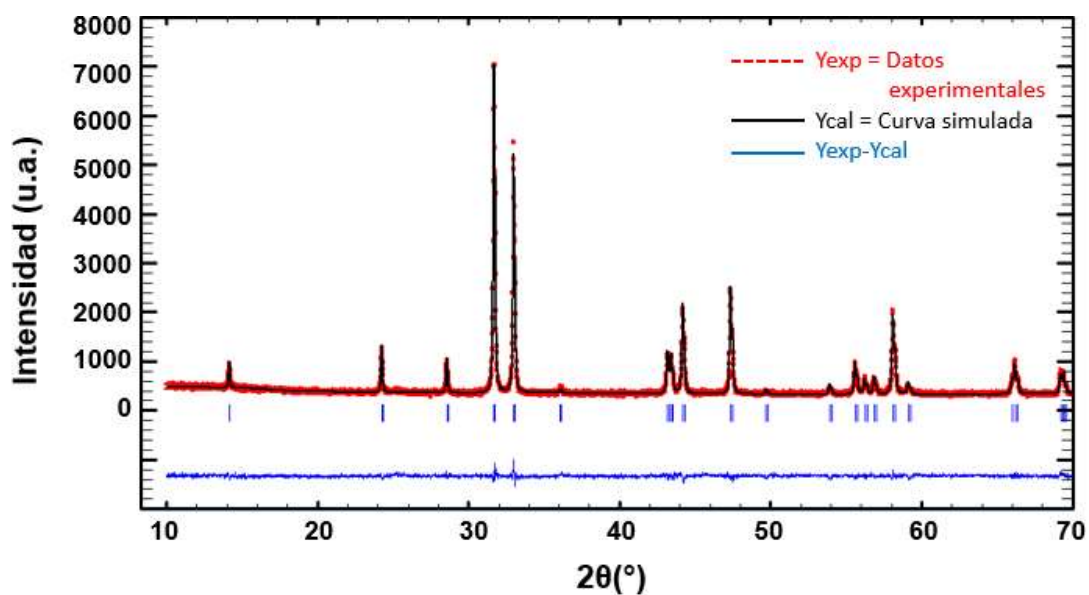


Figura C9. Resultado gráfico del refinamiento por el método Rietveld (LeBail) para la fase  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Mn}_{0,6}\text{Co}_{0,4}\text{O}_{4\pm\delta}$

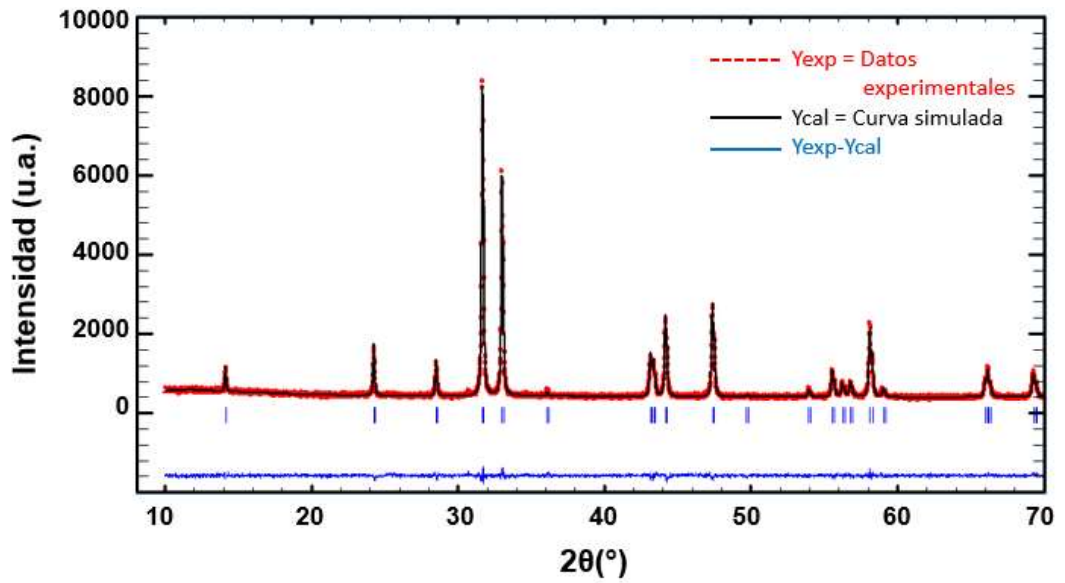
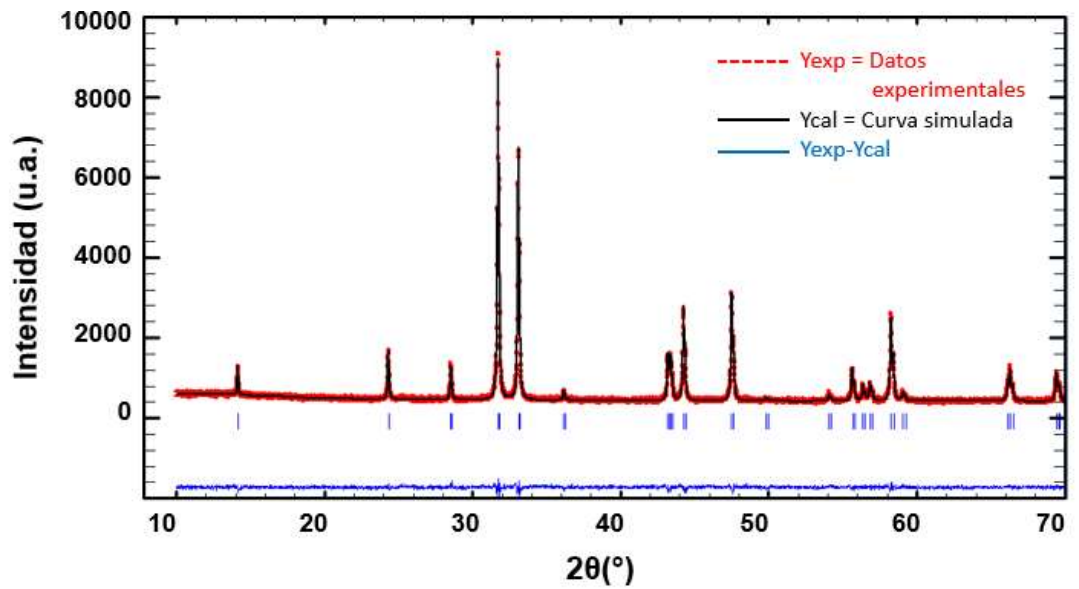


Figura C10. Resultado gráfico del refinamiento por el método Rietveld (LeBail) para la fase  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{4\pm\delta}$



**ANEXO D. Resultados gráficos de los refinamientos por el método Rietveld (LeBail) de las fases antes y después de la prueba de reactividad con el electrolito GDC.**

Figura D1. Resultado gráfico del refinamiento por el método Rietveld (LeBail) para la fase  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_{4\pm\delta}$  antes de ser calcinada a  $1300^\circ\text{C}$ .

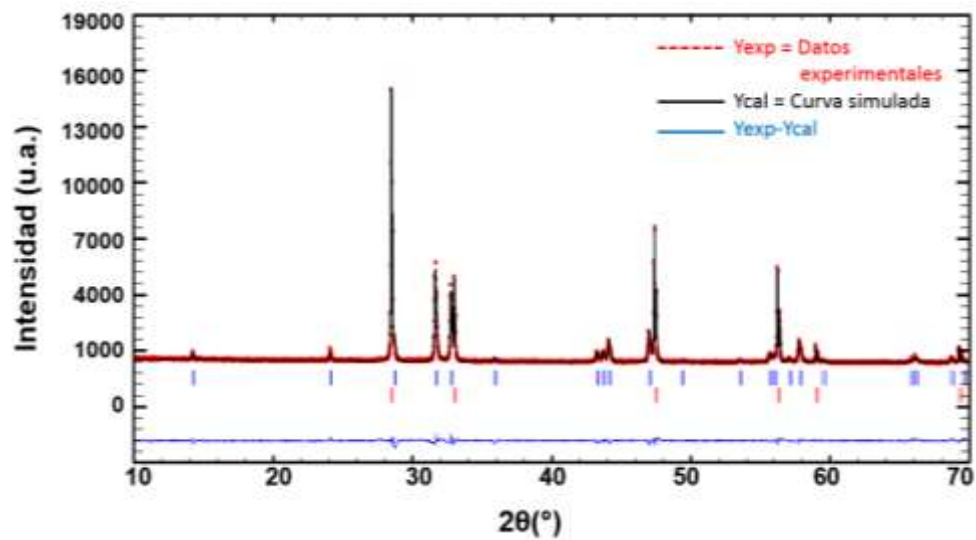


Figura D2. Resultado gráfico del refinamiento por el método Rietveld (LeBail) para la fase  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_{4\pm\delta}$  después de ser calcinada a  $1300^\circ\text{C}$ .

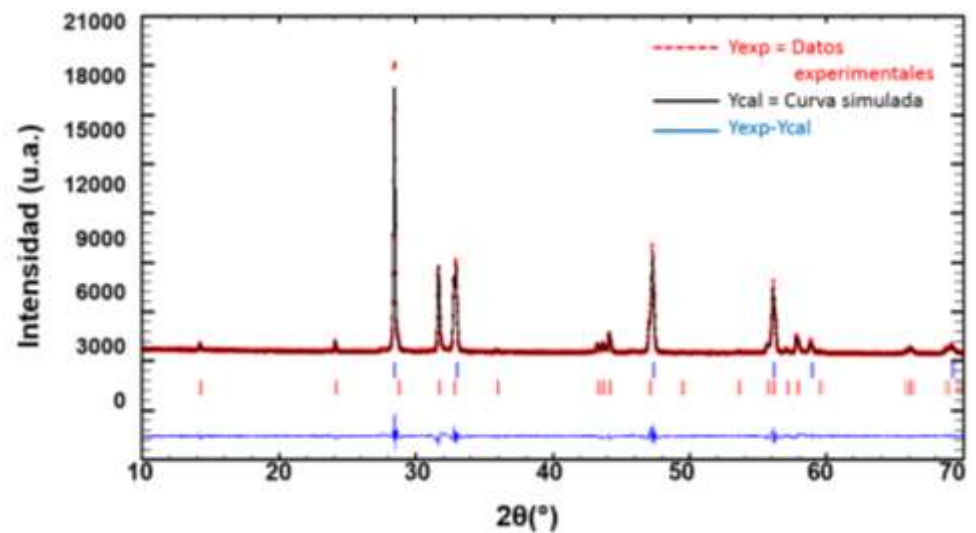


Figura D3. Resultado gráfico del refinamiento por el método Rietveld (LeBail) para la fase  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{4\pm\delta}$  antes de ser calcinada a  $1100^\circ\text{C}$ .

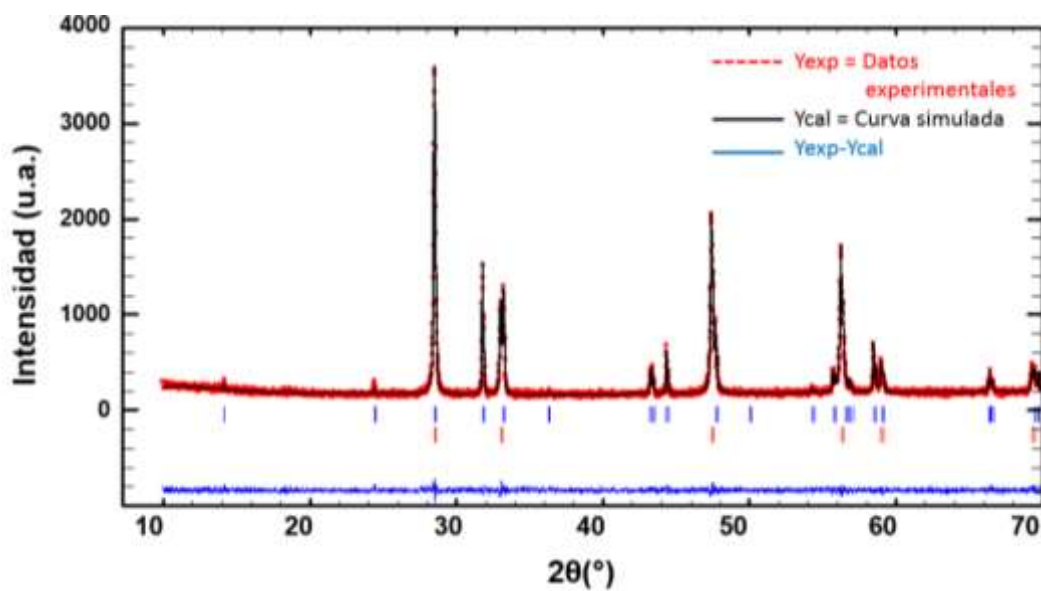


Figura D4. Resultado gráfico del refinamiento por el método Rietveld (LeBail) para la fase  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{4\pm\delta}$  después de ser calcinada a  $1100^\circ\text{C}$ .

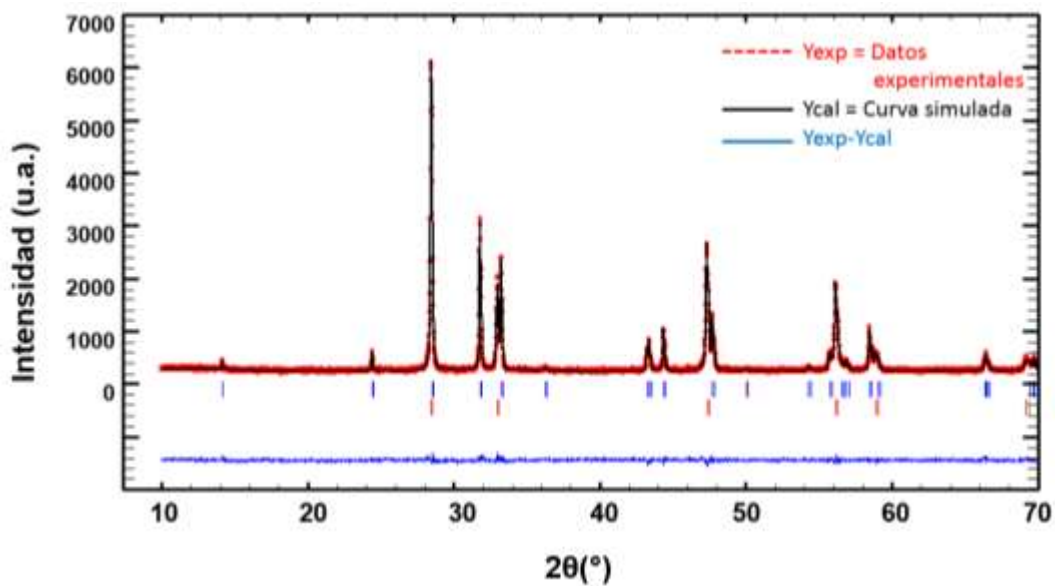


Figura D5. Resultado gráfico del refinamiento por el método Rietveld (LeBail) para la fase  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{4\pm\delta}$  antes de ser calcinada a  $1100^\circ\text{C}$ .

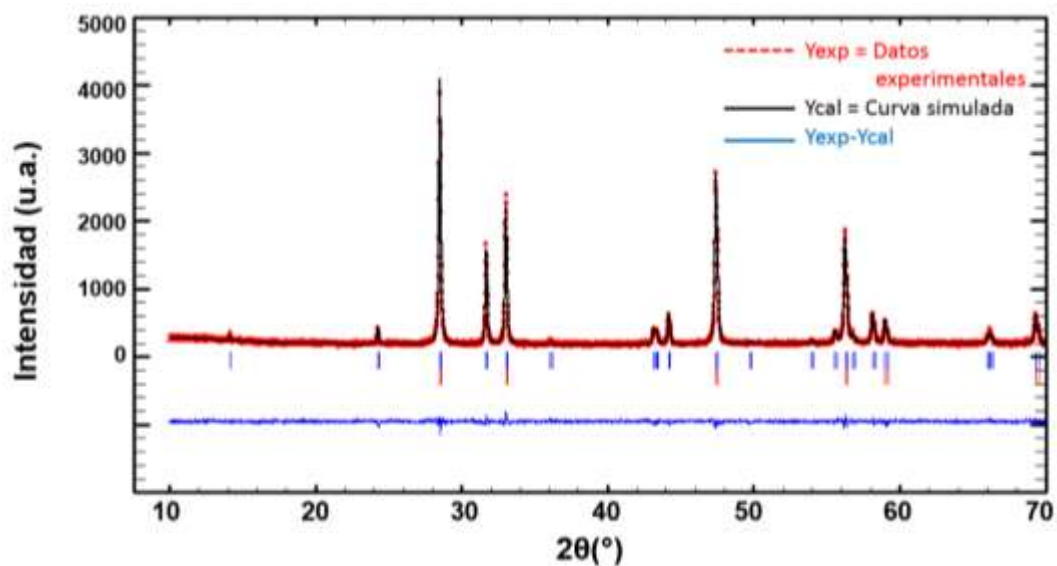


Figura D6. Resultado gráfico del refinamiento por el método Rietveld (LeBail) para la fase  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Mn}_{0,5}\text{Co}_{0,5}\text{O}_{4\pm\delta}$  después de ser calcinada a  $1100^\circ\text{C}$ .

