

**La<sub>0,5</sub>Sr<sub>1,5</sub>MnO<sub>4±δ</sub> COMO POTENCIAL MATERIAL DE ELECTRODO EN SOFC –  
SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y DESEMPEÑO ELECTROQUÍMICO**

**MARÍA ALEJANDRA MURCIA VALDERRAMA.**

**JOSÉ DAVID GARCÍA GAMARRA.**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2014**

**La<sub>0,5</sub>Sr<sub>1,5</sub>MnO<sub>4±δ</sub> COMO POTENCIAL MATERIAL DE ELECTRODO EN SOFC -  
SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y DESEMPEÑO ELECTROQUÍMICO**

**MARÍA ALEJANDRA MURCIA VALDERRAMA.  
JOSÉ DAVID GARCÍA GAMARRA.**

**Trabajo de Grado para optar al Título de Ingeniero Químico**

**Director:  
Dr. GILLES HENRI GAUTHIER**

**Codirectores:  
Dra. CAROLINE PIROVANO  
Dr. PASCAL ROUSSEL  
M.Sc. MÓNICA VIVIANA SANDOVAL**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA**

**2014**

## **AGRADECIMIENTOS**

Agradecemos de forma muy especial al Pr. Gilles Gauthier por su constante dirección, apoyo y particularmente por gestionar y hacer posible el desarrollo de este proyecto en cooperación con otro equipo de trabajo altamente experimentado en el campo.

A la Dra. Rose-Noëlle Vannier, la Dra. Caroline Pirovano y el Dr. Pascal Roussel por la maravillosa acogida en el equipo de investigación de la Unidad de Catálisis y Química del Sólido (UCCS) y el permanente asesoramiento encaminado a lograr un estudio impecable y una experiencia de aprendizaje en todos los sentidos.

A la M.Sc. Mónica Sandoval de forma muy afectuosa por su incansable colaboración, paciencia y consejo oportuno, sin cuya participación este estudio no se habría llevado a cabo de forma tan enriquecedora.

A la Escuela Nacional Superior de Química de Lille (ENSCL) por el apoyo financiero para el proyecto.

A la Escuela de Ingeniería Química encabezada por el Dr. Dionisio Laverde por avalar el desarrollo de este proyecto en el exterior.

De manera singular agradecemos al personal técnico de la Unidad de Catálisis y Química del Sólido (UCCS) así como a todos los miembros del equipo que de alguna forma tuvieron contacto con esta investigación y aportaron para que esta experiencia fuera totalmente grata.

## CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN.....	17
1. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC). .....	18
2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES .....	23
2.1 PREPARACIÓN DE $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ .....	23
2.2 TÉCNICAS DE ANÁLISIS. ....	24
2.2.1. Difracción de rayos X de polvo (DRX). ....	24
2.2.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB) .....	25
2.3 ESTUDIO DE REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO.....	25
2.4 MOLIENDA ULTRAFINA. ....	26
2.5 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE CRISTALITO POR EL MÉTODO DE HALDER WAGNER. ....	26
2.6 ESTUDIO DE SINTERIZACIÓN. ....	28
2.7. ELABORACIÓN DE CELDAS ELECTROQUÍMICAS SIMÉTRICAS. ....	28
2.8 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA. ....	29
3 RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	31
3.1 CARACTERIZACIONES FÍSICO-QUÍMICAS.....	31
3.1.1 Caracterización estructural del material a temperatura ambiente.....	31
3.1.2 Estudio de reactividad con los electrolitos. ....	33
3.1.2.1 <i>Compatibilidad con el electrolito YSZ en atmósfera oxidante.....</i>	<i>33</i>
3.1.2.2 <i>Compatibilidad con el electrolito GDC en atmósfera oxidante.....</i>	<i>33</i>

3.2 REDUCCIÓN DEL TAMAÑO DE CRISTALITO POR MOLIENDA. ....	35
3.2.1 Análisis Dilatómetro y elaboración de celdas simétricas.....	38
3.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA .....	40
4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	44
BIBLIOGRAFIA.....	48
ANEXOS.....	50

## LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Principio de funcionamiento de una CC SOFC.....	18
Figura 2. Perovskita: estructura poliédrica (a) estructura Ruddlesden-Popper n=1. (b).....	21
Figura 3. Metodología General.....	23
Figura 4. Equipo de serigrafía y deposición de tinta sobre un electrolito de GDC.	29
Figura 5. Esquema de la celda de medida.....	30
Figura 6. Afinamiento de parámetros de red a y c para $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ .....	32
Figura 7. Diagrama de DRX previo y posterior a la prueba de reactividad con el electrolito GDC en aire.....	34
Figura 8. Diagrama de DRX previo y posterior a la prueba de reactividad con el electrolito GDC en $\text{H}_2$ .....	35
Figura 9. Evolución $(\beta^*/d^*)^2$ vs. $\beta^*/d^{*2}$ para diferentes tiempos de molienda..	36
Figura 10. Variación del tamaño de cristalito en función del tiempo de molienda..	36
Figura 11. Morfología del polvo LSM a diferentes tiempos de molienda (a) Muestra inicial (b) LSM molido durante 1 hora (c) LSM molido durante 2 horas (d) LSM molido durante 4 horas.....	37
Figura 12. Espectro EDS para LSM después de 4 horas de molienda mecánica..	38
Figura 13. Análisis dilatométrico para LSM post-molienda mecánica realizado en aire.....	39

Figura 14. Imágenes por MEB del corte transversal de celdas fabricadas. a) LSM molido + GDC b) LSM + GDC.....39

Figura 15. Espectro de impedancia registrado a 800 °C en aire para las tres celdas .....40

Figura 16. Comparación de la función de Arrhenius para la resistencia de polarización en el ciclo de descenso y ascenso para las 3 composiciones .....42

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Descripción de los precursores utilizados.....	23
Tabla 2. Comparación de los parámetros de red experimentales y teóricos.....	32
Tabla 3. Comparación ASR en función de la Temperatura para ciclo de ascenso y descenso en las tres composiciones de estudio.....	43

## LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Ejemplo cálculo de la cantidad estequiométrica de precursores para obtención de la fase $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{MnO}_4$ por método de síntesis al estado sólido.....	48
ANEXO B. Generalidades del programa FULLPROF.....	49
ANEXO C. Patrones de DRX para la $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_{4+\delta}$ + YSZ antes y después de un tratamiento térmico en aire a 1200°C por 10 h.....	56
ANEXO D. Tabla de parámetros de red obtenidos a partir del refinamiento Rietveld usando los datos de DRX de los materiales durante la prueba de reactividad de LSM con GDC.....	57
ANEXO E. Tabla de parámetros de red obtenidos a partir del refinamiento Rietveld usando los datos de DRX de los materiales durante la prueba de reactividad de LSM con GDC en H2 diluido.....	59

## LISTA DE ABREVIATURAS

CC	Celda de combustible
SOFC	Celda de combustible de Óxido Sólido
DRX	Difracción de Rayos X
YSZ	Zirconia estabilizada con Itrio
GDC	Ceria dopada con Gadolinio
MEB	Microscopía Electrónica de Barrido
ATG	Análisis Termogravimétrico
LSM	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$
EIS	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
ASR	Resistencia Específica por unidad de Área

## RESUMEN

**TITULO:**  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_{4\pm\delta}$  COMO POTENCIAL MATERIAL DE ELECTRODO EN SOFC - SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y DESEMPEÑO ELECTROQUÍMICO.\*

**AUTORES:** GARCÍA GAMARRA JOSÉ DAVID Y MURCIA VALDERRAMA MARÍA ALEJANDRA \*\*

**PALABRAS CLAVES:** SOFCs, electrodo, estabilidad, fases tipo  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , microestructura, resistencia de polarización.

### DESCRIPCIÓN:

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos que convierten una fuente de combustible en corriente eléctrica y generan electricidad por la reacción electroquímica entre un combustible y un oxidante. En el presente trabajo, el óxido  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ , con estructura de tipo  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ , fue sintetizado por reacción en estado sólido y estudiado como material de electrodo para celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). Los ensayos de reactividad mostraron que no existe interacción química entre  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$  y el electrolito GDC en medio oxidante (1200 °C) y reductor (3%  $\text{H}_2$ -850 °C). El efecto de la molienda del material en el tamaño de partícula y propiedades electroquímicas fue estudiado. El tamaño de cristalito se calculó empleando el método de Halder Wagner y se estudió la microestructura con diferentes técnicas analíticas. Adicionalmente, el comportamiento electroquímico del material fue estudiado en tres celdas simétricas de diferente composición en el rango de temperatura desde 400°C hasta 800°C en el aire, empleando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS).

---

\*Proyecto de Grado

\*\* Facultad de ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.  
Director: Dr. Gilles H. Gauthier. Codirectores. Dra. Caroline Pirovano, Dr. Pascal Roussel, M.Sc. Mónica Viviana Sandoval.

## ABSTRACT

**TITLE:**  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_{4\pm\delta}$  AS A POTENTIAL ELECTRODE MATERIAL FOR SOFC - SYNTHESIS, CHARACTERIZATION AND ELECTROCHEMICAL PERFORMANCE.\*

**AUTHORS:** GARCÍA GAMARRA JOSÉ DAVID AND MURCIA VALDERRAMA MARÍA ALEJANDRA. \*\*

**KEY WORDS:** SOFCs, electrode, stability,  $\text{K}_2\text{NiF}_4$ -type phases, microstructure polarization resistance.

### DESCRIPTION:

Fuel cells are electrochemical devices that convert a fuel into electricity and generate electricity by the electrochemical reaction between a fuel and an oxidant. In the following work, the  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  oxide, with  $\text{K}_2\text{NiF}_4$  structure type, was synthesized by solid state reaction and studied as electrode material for solid oxide fuel cells (SOFC). Reactivity tests showed no chemical interaction between  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  and the GDC electrolyte in both oxidizing (1200 °C) and reducing atmosphere (3%  $\text{H}_2$ -850 °C). The effect of material grinding on the particle size and electrochemical properties was studied. The crystallite size was calculated using the Halder-Wagner method and the microstructure was studied using different analytical techniques. The electrochemical behavior was determined for three different symmetrical cell compositions in the temperature range from 400 °C to 800 °C in air using the electrochemical impedance spectroscopy (EIS) technique.

---

\* Thesis

\*\* Physicochemical Engineering Department. Chemical Engineering School. Director: Dr. Gilles H. Gauthier. Codirectores. Dra. Caroline Pirovano, Dr. Pascal Roussel, M.Sc. Mónica Viviana Sandoval.

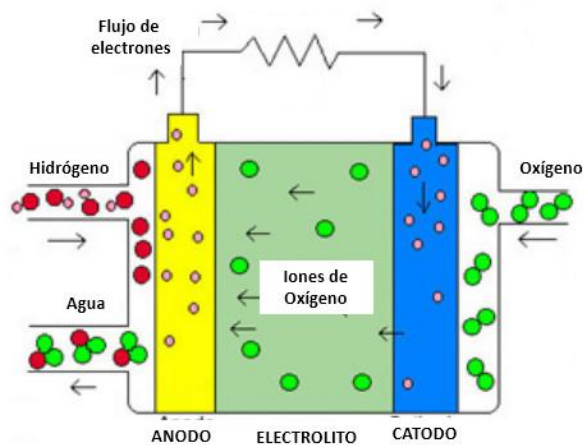
## INTRODUCCIÓN

Las celdas de combustible (CC) operan generando energía eléctrica con base en la reacción de oxidación electroquímica de un combustible (generalmente hidrogeno), aunque entre sus posibles aplicaciones también se contempla el uso de otros combustibles carbonados, lo cual permitiría un alivio de la problemática que trae consigo la disminución drástica de las fuentes de energía asociadas a la industria del petróleo y el impacto ambiental que han generado en el planeta. Por lo tanto, es evidente la necesidad de nuevas alternativas que permitan satisfacer la demanda de energía que se vive en la actualidad. Las celdas de combustible representan una de estas alternativas. Las CC generan energía de forma directa (energía química a energía eléctrica), evitando las limitaciones establecidas por los ciclos mecánicos de generación de energía (Carnot). Es por esto que en comparación con otras fuentes de energía poseen una alta eficiencia energética y un bajo nivel de emisiones de contaminantes [1]. Estas están clasificadas dependiendo del tipo de electrolito y del rango de temperatura en que operan. En esta investigación centraremos nuestra descripción en las Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFCs, del inglés Solid Oxide Fuel Cells), las cuales se destacan sobre las demás debido a la alta eficiencia en la generación de energía eléctrica (50–60% en teoría), además de poderse usar con diferentes combustibles hidrocarbonados (sin una extracción y purificación previa de H<sub>2</sub>). En el presente trabajo se estudia la manganita La<sub>0,5</sub>Sr<sub>1,5</sub>MnO<sub>4</sub> de la familia de estructuras Ruddlesden-Popper (RP), n=1 tipo K<sub>2</sub>NiF<sub>4</sub>, como posible material de electrodo en una SOFC. Esta estructura despierta gran interés debido a que estudios anteriores han demostrado que posee buena estabilidad termoquímica y llamativas propiedades de transporte (conductividad eléctrica) [2,3].

## 1. PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO DE LAS CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC).

Una celda de combustible es un dispositivo que produce energía eléctrica directamente a partir de un combustible gaseoso como resultado de su combinación electroquímica con un agente oxidante. El combustible más empleado es el hidrogeno y el agente oxidante es usualmente oxígeno en forma de aire. La energía se produce en la medida que la celda se abastece de suficiente cantidad de reactantes (oxidante y combustible) [4].

Figura 1. Principio de funcionamiento de una CC



Fuente: [5]

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) caracterizadas por operar a altas temperaturas (600-1000 °C), han atraído gran atención a nivel mundial, debido a su alta eficiencia en conversión de energía, el uso de electrocatalizadores no nobles y sobre todo la posibilidad de emplear una amplia gama de combustibles.

Como en toda CC, la reacción global  $H_2 + \frac{1}{2} O_2 \rightarrow H_2O$  que se lleva a cabo en una SOFC es de carácter exotérmico. El oxígeno proveniente del aire se reduce a  $O^{2-}$  en el cátodo y posteriormente los iones  $O^{2-}$  son transportados a través del electrolito hasta el ánodo donde el hidrogeno se oxida en  $H_2O$  con liberación de electrones;

esos últimos corren a través de un circuito externo generando energía eléctrica (Figura 1).

Una SOFC está conformada por tres componentes activos: un cátodo o electrodo de aire, un ánodo o electrodo de combustible, ambos materiales siendo porosos, y un electrolito denso intercalado entre ellos. El material más común empleado como electrolito es la zirconia estabilizada con 8% de óxido itrio (YSZ en abreviación) y la ceria dopada con 10% de gadolinio (GDC), siendo este último el más conductor pero está limitado a utilización por debajo de 700°C debido a la reducción de la Ceria a más alta temperatura, volviéndola conductora electrónica.

El cátodo se compone generalmente de materiales óxidos de tipo estructural perovskita, eventualmente derivados de esa misma como las fases de Ruddlesden-Popper  $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$  [6] (ver más adelante), caracterizados por presentar buena conducción eléctrica a altas temperaturas en atmósfera oxidante. Aunque ya se tienen varias opciones que puedan cumplir con la función catódica en la celda SOFC a altas temperaturas, aún queda trabajo para alcanzar el uso para temperaturas bajas ( $T < 700^\circ\text{C}$ ), lo cual limitaría la degradación de la celda con el tiempo.

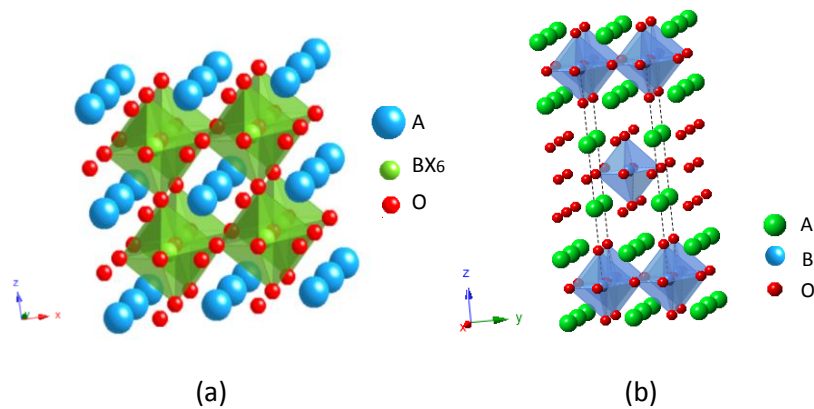
Por otra parte, el cermet de Ni-YSZ es el material más común empleado como ánodo para aplicaciones de SOFC debido a su bajo costo, estabilidad química en atmósfera reductora a altas temperaturas, y alta eficiencia al catalizar la reacción electroquímica de oxidación del hidrógeno. Sin embargo, el principal problema del uso de ánodos tipo Ni-YSZ surge debido a que el níquel es no solo un excelente catalizador de la reacción de reformado de combustibles derivados de hidrocarburos, sino también de la reacción de craqueo catalítico de los mismos, lo que conduce a la formación de depósitos de carbono en el interior del ánodo causando rompimiento y desactivación a alta temperatura. Adicionalmente, se envenena fácilmente por trazas de azufre presentes en la mayoría de combustibles, además de ser inestable al nivel micro estructural ante ciclos redox.

Con el fin de mitigar los inconvenientes anteriormente expuestos, se ha propuesto el uso de materiales monofásicos de tipo óxido mixto, los cuales pueden exhibir tanto conductividad iónica como electrónica (MIEC, del inglés Mixed Ionic Electronic Conductor), aumentando el área de la reacción de oxidación y facilitando la reacción electroquímica sobre la superficie del ánodo. Adicionalmente, esos óxidos mixtos son, por lo general, relativamente insensibles al azufre y menos propicios a la formación de carbono por craqueo catalítico. Así, diversos materiales de tipo perovskita basados en cromitas de lantano (LSC) y titanatos de estroncio (LST, YST) se han estudiado [7, 8, 9,10]. Sin embargo, estas alternativas presentan aun limitaciones importantes para el desempeño de la celda.

En general un MIEC debe cumplir con los siguientes requisitos para un buen desempeño como ánodo en celdas de combustible: estabilidad química a bajas presiones parciales de oxígeno ( $10^{-20}$  bar), falta de reactividad con el electrolito y coeficientes de expansión térmica similares al mismo, conductividad electrónica elevada  $\geq 1$  S/cm, conductividad iónica que permita la oxidación del hidrogeno con los iones  $O^{2-}$  en la superficie del catalizador [11]. Un interés adicional de la búsqueda de un material de tipo MIEC para el ánodo, en reemplazo de los cermet, consiste también en la posible búsqueda de un material único para el ánodo y el cátodo (noción de celda simétrica) [12,13], lo cual consistiría una ventaja adicional sobre las celdas asimétricas tradicionales usando un cermet como material de ánodo (disminución de costo en la elaboración, disminución de los efectos de dilatación térmica, entre otros).

$La_{0,5}Sr_{1,5}MnO_4$  es un compuesto perteneciente a la familia de Ruddlesden-Popper,  $n=1$ , (Figura 2b). Esas fases, de composición general  $A_{n+1}B_nO_{3n+1}$  derivan de la estructura perovskita (Figura 2a), de estequiometria  $ABO_3$  donde A y B corresponden a cationes de diferentes tamaños y O al anión oxígeno. A generalmente indica un elemento alcalino, alcalinotérreo o lantánido y B un metal de transición.

Figura 2. Perovskita: estructura poliédrica (a) Estructura Ruddlesden-Popper n=1. (b)



Ahora bien, las fases de RP pueden visualizarse como una sucesión de  $n$  capas de perovskita  $ABO_3$  alternadas a lo largo del eje  $c$  con una sola capa AO de estructura tipo NaCl [14]. El compuesto  $La_{0,5}Sr_{1,5}MnO_4$  hace parte de la fase Ruddlesden-Popper con  $n=1$  (Figura 2b) con grupo espacial  $I4/mmm$ . Esta serie presenta una estructura laminar y dado que permite acomodar gran cantidad de aniones intersticiales de oxígeno en las capas rock-salt, el transporte iónico es favorecido dando lugar a una rápida movilidad de oxígeno [15].

Investigaciones realizadas previamente muestran que este material es estable tanto en medio reductor como oxidante hasta  $850\text{ }^\circ\text{C}$ , es decir, no se encontraron indicios de su descomposición a las condiciones evaluadas. Ésta es una característica principal para los materiales de ánodo. Se concluyó además, que dicho compuesto puede someterse a ciclos de oxidación y reducción sucesivos sin riesgo de perder su estructura ya que sufre transformaciones reversibles, comportamiento que lo postula como buen material de electrodo de combustible de una SOFC [16]. Adicionalmente, Munnings *et al.* Estudiaron la estructura, estabilidad y conductividad eléctrica para la serie  $La_xSr_{2-x}MnO_{4+\delta}$ . La investigación indica que presenta buena estabilidad termoquímica en un amplio intervalo de presiones

parciales de oxígeno y el coeficiente de expansión térmica es comparable con el de los materiales de electrolitos más comúnmente empleados [2].

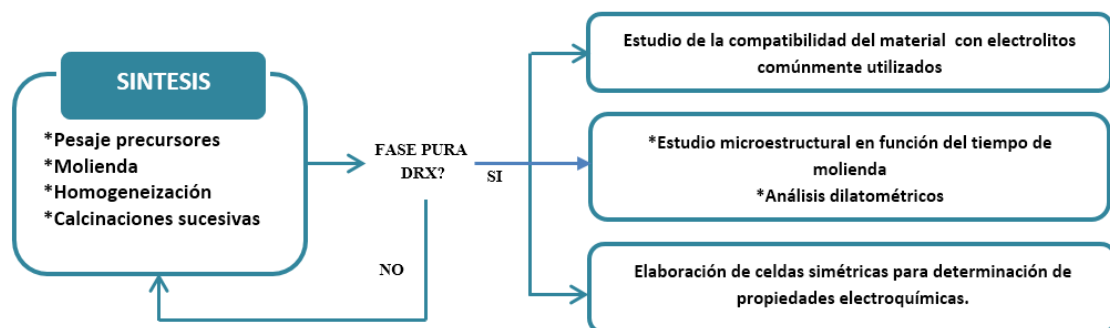
Así mismo, estudios llevados a cabo por Liping *et al.* Para la serie  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{MnO}_{4+\delta}$  ( $x = 0.4, 0.5, 0.6$ ), indican resultados prometedores para su aplicación como material de cátodo en celdas de combustible de alta temperatura; la resistencia a la polarización más baja se encontró para  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{MnO}_4$  y corresponde a  $0,39 \Omega \text{ cm}^2$  a  $800^\circ \text{C}$  en aire [17].

Así, en este trabajo, se pretende estudiar el compuesto  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_{4+\delta}$  como material de electrodo en celda de combustible SOFC, y principalmente como material de ánodo, sin descartar su posible uso como material de cátodo, lo cual llevaría al desarrollo de celdas simétricas. A continuación se describe el protocolo experimental que se siguió desde la síntesis de los materiales hacia su caracterización electroquímica, pasando por la determinación de algunas de sus características fisicoquímicas tal como la reactividad con el electrolito o la sinterabilidad necesaria para elaborar muestras adecuadas y medir las propiedades electroquímicas del material.

## 2 TÉCNICAS EXPERIMENTALES

En la Figura 3, se presenta la metodología empleada para el desarrollo de este trabajo de investigación

Figura 3: Metodología General



### 2.1 PREPARACIÓN DE $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$

El material  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$  (LSM) fue sintetizado mediante el método de reacción en estado sólido. La naturaleza de los precursores empleados en el desarrollo experimental se indica en la Tabla 1 y las cantidades correspondientes a los precursores fueron calculadas de acuerdo a las relaciones estequiométricas presentadas en el **Anexo A**.

Tabla 1. Descripción de precursores utilizados.

Precursor	Fórmula	Pureza	Fuente
Oxido de lantano	$\text{La}_2\text{O}_3$	$\geq 99.9 \%$	Alfa Aesar
Carbonato de estroncio	$\text{SrCO}_3$	$\geq 99.9 \%$	Alfa Aesar
Carbonato de manganeso	$\text{MnCO}_3$	$\geq 99.9 \%$	Alfa Aesar

Los precursores utilizados fueron  $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{SrCO}_3$  y  $\text{MnCO}_3$ .  $\text{La}_2\text{O}_3$  fue calcinado a  $1000^\circ\text{C}$  con el fin de eliminar rastros de hidróxido o carbonato y  $\text{SrCO}_3$  se calentó a  $500^\circ\text{C}$  para eliminar principalmente la humedad ad- o absorbida. Las cantidades estequiométricas de cada reactivo fueron mezcladas y molidas en un mortero de ágata durante 2 horas. El polvo resultante fue comprimido (690 bares) en pastillas de aproximadamente 10 mm de diámetro que posteriormente se sometieron a un ciclo térmico de 3 calcinaciones sucesivas: una vez a  $1200^\circ\text{C}$  por 6 horas y 2 veces a  $1300^\circ\text{C}$  por 6 horas con rampas de calentamiento de  $300^\circ\text{C} / \text{h}$  para todos los tratamientos. Entre cada tratamiento se realizó una molienda rigurosa hasta alcanzar una composición uniforme, posteriormente se realizó el estudio de Difracción de Rayos X de polvo a temperatura ambiente con el fin de confirmar la formación de la fase pura. En total se produjeron 52 gramos de esta composición, en batches de 4 gramos cada uno, aproximadamente.

## **2.2 TÉCNICAS DE ANÁLISIS.**

Se llevaron a cabo estudios de DRX sobre el polvo sintetizado antes y después del proceso de molienda mecánica para confirmar la presencia de la fase pura, así como análisis por MEB y EDS para caracterizar la morfología y composición química de la fase.

### **2.2.1. Difracción de rayos X de polvo (DRX).**

Los estudios de DRX fueron desarrollados a temperatura ambiente para las diferentes muestras obtenidas; los datos fueron recolectados con un difractómetro D8 Advance Bruker con anticátodo de cobre, configurado en geometría Bragg-Brentano ( $\theta$ - $2\theta$ ) utilizando las radiaciones  $K\alpha_{1,2}$  de Cu, en el rango de  $2\theta$  comprendido entre  $2^\circ - 140^\circ$ , un tiempo de integración de 2 s/paso y un paso de medida de  $0,015^\circ$ .

### **2.2.2. Microscopia electrónica de barrido (MEB)**

Esta técnica permitió caracterizar las diferencias en la morfología del polvo sintetizado y detectar alguna posible reactividad o contaminación del compuesto estudiado, posterior a la molienda ultrafina. El análisis se llevó a cabo con un microscopio electrónico marca Hitachi S3400N. Las imágenes fueron producidas mediante electrones secundarios usando un voltaje de aceleración de 15 kV.

Posterior al análisis MEB se realizó el estudio por EDS, el cual permitió la caracterización química de la muestra, con el fin de confirmar la ausencia de contaminación por polución de las esferas de zirconia después de las 4 horas de molienda.

### **2.3 ESTUDIO DE REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO.**

La compatibilidad química del compuesto LSM con los electrolitos comúnmente empleados: YSZ (Zirconia estabilizada con Itrio) y GDC (Ceria dopada con Gadolinio) fue estudiada. El polvo sintetizado de LSM y cada uno de los electrolitos fueron mezclados en proporciones másicas equivalentes (50/50) antes de ser comprimidos (690 bares) en pastillas. Posteriormente, cada muestra se sometió a un tratamiento térmico a 1200 °C durante 10 horas en aire. Finalmente, se realizó un análisis de DRX en fin de descartar la posible formación de fases secundarias como productos de reacción entre ellos, que pudiesen perturbar su desempeño como electrodo, así como determinar la posible interdifusión de los elementos constituyentes del material.

En el caso de GDC, tras verificar la ausencia de reactividad con el compuesto LSM en aire, la muestra elaborada según el procedimiento anterior se sometió a un nuevo ciclo térmico en atmósfera reductora: mezcla de argón+H<sub>2</sub> (2 % H<sub>2</sub>) a 850 °C durante 48 horas, condiciones anódicas.

## **2.4 MOLIENDA ULTRAFINA.**

Una vez comprobada la obtención de la fase pura, se desarrolló un estudio de disminución de tamaño de grano con el fin de alcanzar el menor tamaño de partícula y en consecuencia obtener una microestructura que permitiese mejorar las propiedades electroquímicas. Para obtener un tamaño de grano fino, 25 gramos del compuesto sintetizado previamente se sometieron a un proceso de trituración en un molino Netzsch PE 075 a 1000 rpm durante 4 h. El equipo se compone de una cámara de molienda cilíndrica (con capacidad de 750 ml) cuya refrigeración se lleva a cabo usando un fluido circulante (agua). El polvo se incorporó con aproximadamente 50 ml de etanol como dispersante y la mezcla resultante fue tratada a diferentes intervalos de tiempo (15, 30, 45, 60, 90, 120, 180 y 240 minutos), empleando esferas de zirconia de 2 mm de diámetro. Se tomaron muestras entre cada intervalo con el fin de analizar el tamaño de grano obtenido y comprobar por DRX que no se presentaba contaminación debido a la posible polución con la zirconia.

## **2.5 DETERMINACIÓN DEL TAMAÑO DE CRISTALITO POR EL MÉTODO DE HALDER WAGNER.**

El método Halder-Wagner fue empleado para determinar el tamaño de cristalito a partir del ensanchamiento de los picos en el patrón de difracción de rayos X.

La anchura y la forma de los picos de los picos de un difractograma son el resultado de la combinación de factores instrumentales y de factores basados en la microestructura de la muestra. El ensanchamiento de los picos en un patrón de DRX se debe principalmente a dos factores: tamaño de cristal y tensiones. A su vez, la amplitud de un pico está determinada por el perfil aportado por la muestra y el perfil instrumental. Por lo tanto para hacer un análisis preciso del tamaño de cristalito, es necesario tener en cuenta ambas contribuciones.

Para desvincular estos aportes, se efectúa una corrección en los picos de difracción empleando un patrón de referencia correspondiente a un material estándar. La corrección para el ensanchamiento producido por el aporte del instrumento ( $\beta_D$ ) en cada pico de difracción es calculado mediante la expresión:

$$\beta_D = (\beta_{obs}^2 - \beta_{inst}^2)^{1/2} \quad (1)$$

Utilizando el método de Halder Wagner, el ensanchamiento ocasionado por el tamaño y las tensiones, puede expresarse en la siguiente relación de cálculo con la que se determinó el tamaño aparente promedio de los cristalitos:

$$(\beta^*/d^*)^2 = (1/D) \times \beta^*/(d^*)^2 + (\varepsilon/2)^2 \quad (2)$$

Donde D corresponde al diámetro del cristalito,  $\varepsilon$  a la tensión y  $\beta^*$  y  $d$  están dados por la relación:

$$\beta^* = \beta \cos \theta / \lambda, \quad d^* = 2 \sin \theta / \lambda \quad (3)$$

Con  $\lambda$  la longitud de onda y  $\beta = \beta_D + \beta_s$ , donde  $\beta_s$  representa la amplitud integral para cada ángulo  $\theta$  en radianes.

Graficando la función  $(\beta^*/d^*)^2$  ( $\mu\text{m}^{-4}$ ) en función de  $\beta^*/(d^*)^2$  ( $\mu\text{m}^{-3}$ ), el inverso de la pendiente de la línea recta obtenida corresponde al diámetro promedio del cristalito.

## **2.6 ESTUDIO DE SINTERIZACIÓN.**

Para la elaboración de electrodos con microestructura controlada (para estudio electroquímico) como de muestras densas (para determinación de las propiedades de transporte), se requiere conocer el rango de temperatura correspondiente a la formación de zonas de unión entre las partículas de los polvos iniciales y a la densificación máxima del compuesto, respectivamente. En el primer caso, esta información permite precisar la temperatura óptima de adhesión del electrodo poroso sobre el electrolito mediante el control de la coalescencia inicial de las partículas (control de la porosidad en el volumen del electrodo).

En este caso, se analizó el comportamiento térmico de dos de las muestras obtenidas: LSM bruto y LSM posterior a la molienda, con el fin de determinar en cuál de los dos casos se obtiene la mejor sinterización del polvo. El estudio se realizó en aire por medio de un dilatómetro marca SETARAM. Los polvos se comprimieron uniaxialmente (1700 bares) en pastillas de 5 mm de diámetro y de espesor 6.23 y 5,02 mm respectivamente, utilizando una prensa isostática. Las medidas dilatométricas fueron tomadas entre 20°C y 1550 °C con una rampa de temperatura de 5 °C min<sup>-1</sup>.

## **2.7. ELABORACIÓN DE CELDAS ELECTROQUÍMICAS SIMÉTRICAS.**

La aplicación principal del material sintetizado es actuar como capa porosa electrocatalítica, para lo que se procedió a elaborar 3 diferentes celdas simétricas. Inicialmente el polvo de GDC (electrolito) fue comprimido uniaxialmente a 1700 bares con una prensa isostática en pastillas de 20 mm de diámetro y después sinterizado a 1200°C por 2 horas con el fin de formar pastillas densas (compacidad obtenida = 97,41 %). Para la deposición del electrodo se prepararon 3 composiciones diferentes: (i) el polvo de La<sub>0,5</sub>Sr<sub>1,5</sub>MnO<sub>4</sub> sin moler (ii) el polvo de La<sub>0,5</sub>Sr<sub>1,5</sub>MnO<sub>4</sub> sin moler mezclado en proporción 50/50 con GDC y (iii) el polvo de La<sub>0,5</sub>Sr<sub>1,5</sub>MnO<sub>4</sub> obtenido después del tratamiento de molienda mezclado en

proporción másica 50/50 con GDC. En todos los casos, 5 gramos de polvo fueron mezclados con 0,1 gramos de dispersante terpinol y 3,25 gramos de aglutinante EC3 (mezcla de alcoholes terpénicos), integrando los aditivos mediante una espátula y sobre un vidrio reloj para posteriormente hacer pasar la pasta por un molino de rodillos en el que se homogeneizó la textura y se afinó el tamaño de partícula del óxido cerámico eliminando aglomerados. Con las tintas elaboradas se procedió a pintar 2 capas en cada cara para las 3 pastillas en configuración simétrica utilizando la técnica de serigrafía (Figura 4).

**Figura 4. Equipo de serigrafía y deposición de tinta sobre un electrolito de GDC.**



Las capas porosas se trataron a 500 °C durante una hora para descomponer las moléculas orgánicas. Un estudio de sinterización a diferentes temperaturas (1000°C, 1100°C y 1200°C) durante 2 horas, con una rampa de calentamiento de 200 °C/h se realizó para determinar las condiciones a las que se garantizaba la mejor adhesión del electrodo.

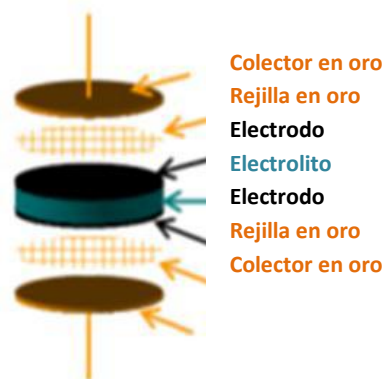
## **2.8 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA POR ESPECTROSCOPIA DE IMPEDANCIA.**

Las mediciones de resistencia a la polarización de los electrodos se efectuaron empleando la técnica de espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS). La EIS es una herramienta que permite medir la resistencia de una celda en respuesta a una tensión alterna pequeña de frecuencia variable. Esta señal de perturbación

es aplicada a la muestra estudiada y la intensidad es medida, lo que permite determinar la impedancia del sistema. Dado que los diferentes procesos limitantes que están ocurriendo en los sistemas de medición tienen diferentes tiempos de relajación, cada uno de esos procesos responderá a las señales a diferentes frecuencias. Para el electrodo en una celda de combustible de óxido sólido, estos incluyen fenómenos de difusión de gas, transferencia de carga, adsorción/disociación de una especie reactiva o producida, etc.

El equipo permitió el análisis de tres muestras a la vez y cada una se adecuó como se muestra en la Figura 5. Cada dispositivo se posicionó entre dos rejillas de oro y se introdujo posteriormente en el horno.

**Figura 5. Esquema de la celda de medida.**



Un analizador de frecuencia Solartron tipo 1260 se utilizó para variar la frecuencia (en este caso entre 0,1 Hz y  $1,4 \times 10^6$  Hz), la amplitud de la tensión aplicada fue de 50 mV. Esta tensión fue aplicada dado que es lo suficientemente alta como para permitir una señal significativa pero no es demasiado elevada como para modificar la respuesta de la muestra. Las mediciones se llevaron en aire, variando las temperaturas en ciclos de ascenso y descenso desde 400 °C hasta 800 °C y desde 800 °C hasta 400 °C, respectivamente. El tiempo de estabilización entre cada medición fue de 2 horas. Desafortunadamente, las mediciones en medio anódico

(hidrogeno) no fueron concluyentes, debido a problemas de orden experimental que no fueron resueltos en el tiempo en que se llevó a cabo la pasantía.

### **3 RESULTADOS Y ANÁLISIS.**

Esta investigación se centra en 3 partes fundamentales: (i) la síntesis/ estudio de la compatibilidad del material con los electrolitos comunes (ii) el estudio microestructural en función del tiempo de molienda y análisis dilatométrico y (iii) la elaboración de celdas simétricas para la determinación de las propiedades electroquímicas.

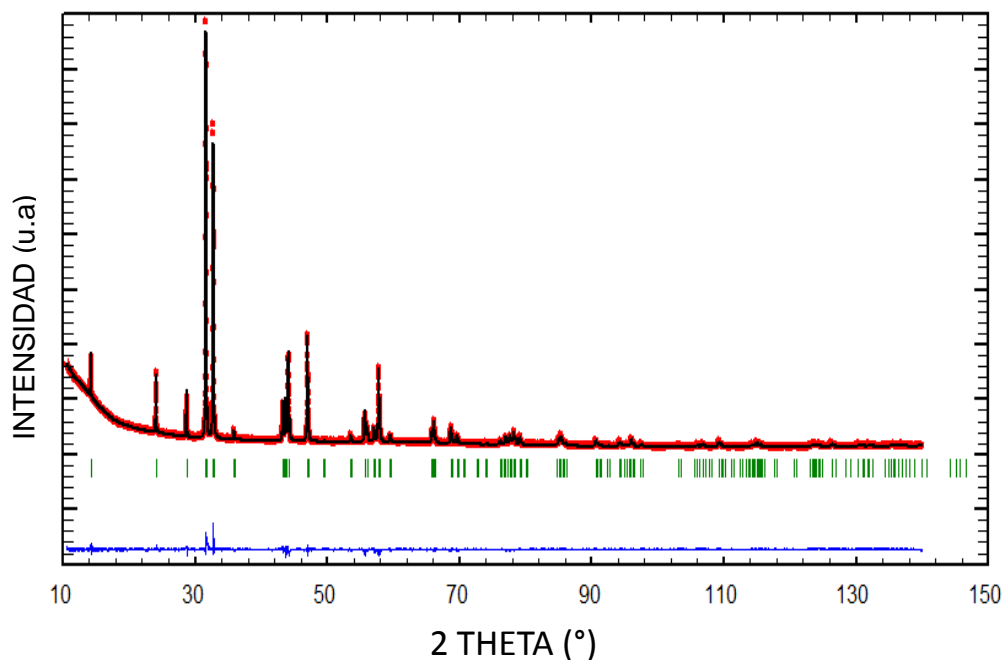
#### **3.1 CARACTERIZACIONES FÍSICO-QUÍMICAS.**

##### **3.1.1 Caracterización estructural del material a temperatura ambiente.**

Los resultados obtenidos por DRX de la muestra sintetizada confirmaron la formación de la fase cristalina  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$  de celda tetragonal (grupo espacial  $I4/mmm$ ). Una vez comprobada la pureza del material comparando el difractograma obtenido con el correspondiente al mismo compuesto reportado en la base de datos PDF de la ICDD (Internacional Centre for Diffraction Data), se procedió a realizar el refinamiento Rietveld (Figura 6), con el que se determinaron los parámetros de red de la celda. El método permitió calcular un perfil (en negro) que se ajusta al difractograma experimental (en rojo) utilizando el programa FULLPROF. La calidad del refinamiento se puede estimar ya sea mediante la curva azul que indica la diferencia entre los datos experimentales y el perfil calculado, o a partir de los factores de ajuste  $R_p$ ,  $R_{wp}$  y  $\chi^2$  (ver Anexo B) Los parámetros de red obtenidos y la calidad del refinamiento son reportados en la Tabla 2, a su vez que son comparados con los obtenidos por otros autores y los reportados en la base de datos. Los

parámetros resultantes presentan relativo buen acorde con los encontrados por Pijolat *et al.* en su estudio para el compuesto  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$  [17].

Figura 6. Afinamiento de parámetros de red *a* y *c* para  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ .



Difractograma experimental (rojo), calculado (negro), diferencia (azul)

Tabla 2. Comparación de parámetros de red experimentales y teóricos

	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ experimental	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ [18]	$\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$ ICDD 100821
Sistema Cristalino	Tetragonal		
Grupo espacial	$I4/mmm$		
Z	2		
a = b (Å)	3,8614(6)	3,8637	3,853
c (Å)	12,4178(6)	12,437	12,39
Vol. (Å <sup>3</sup> )	185,15(1)	185,66	183,9370
$\chi^2$	1.75		
R <sub>p</sub>	2.18		
R <sub>wp</sub>	2.97		

### 3.1.2 Estudio de reactividad con los electrolitos.

El estudio de reactividad química fue realizado para LSM mezclado con YSZ y GDC en atmosfera oxidante y reductora (caso GDC):

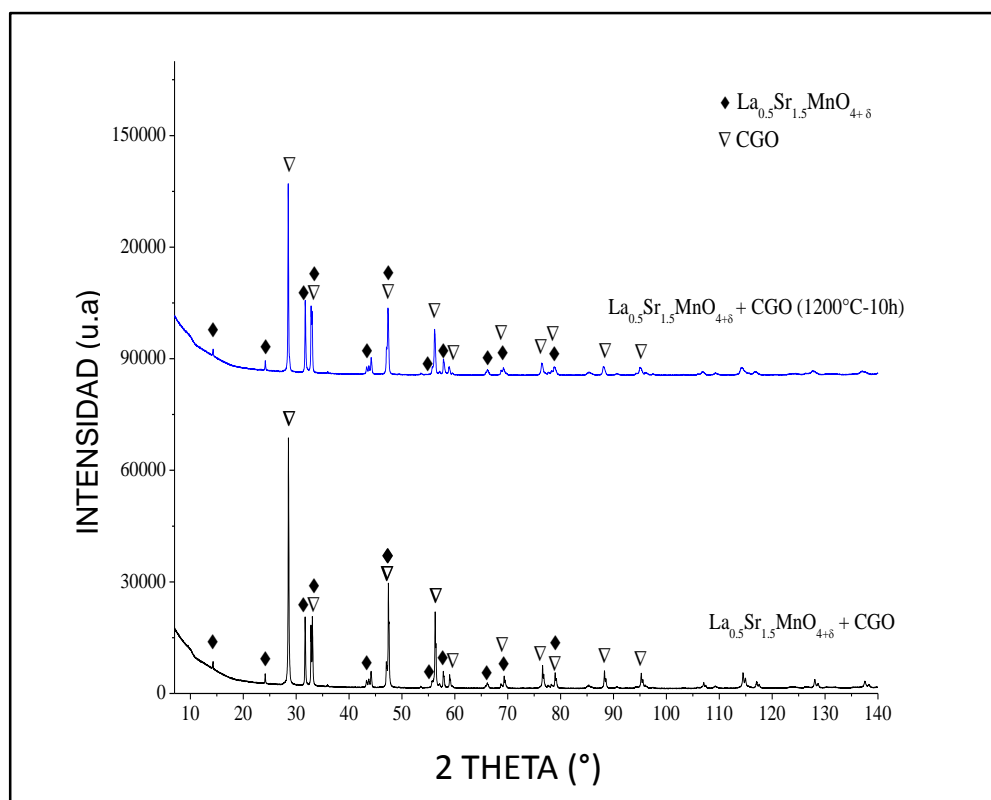
#### 3.1.2.1 *Compatibilidad con el electrolito YSZ en atmósfera oxidante.*

Los patrones de XRD (Anexo C) de la mezcla de  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_{4+\delta}$  con YSZ antes y después de un tratamiento térmico a  $1200^\circ\text{C}$  por 10 horas evidencian que el compuesto reaccionó con el electrolito formando fases adicionales de zirconato de estroncio así como diversas manganitas de lantano y estroncio de estructura perovskita. Aparentemente, una fase de tipo  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{MnO}_{4+\delta}$  permanece después del calentamiento pero en muy baja proporción.

#### 3.1.2.2 *Compatibilidad con el electrolito GDC en atmósfera oxidante.*

La Figura 7 muestra la comparación entre el diagrama de DRX obtenido para la mezcla LSM + GDC (50/50) antes y después del tratamiento térmico a  $1200^\circ\text{C}$  durante 10 horas. Se encontró que la estructura de ambos materiales permanece sin cambios mayores, y no fueron detectados picos adicionales en el patrón de DRX lo que indica la ausencia de reacción. Los resultados del refinamiento muestran que existe una leve diferencia en los parámetros de red para las fases antes y después del tratamiento térmico (ver anexo D), lo que indica una posible interdifusión entre los elementos constituyentes de ambas fases. A pesar de esta constatación, se puede concluir que  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  es estable químicamente con el electrolito GDC en medio oxidante.

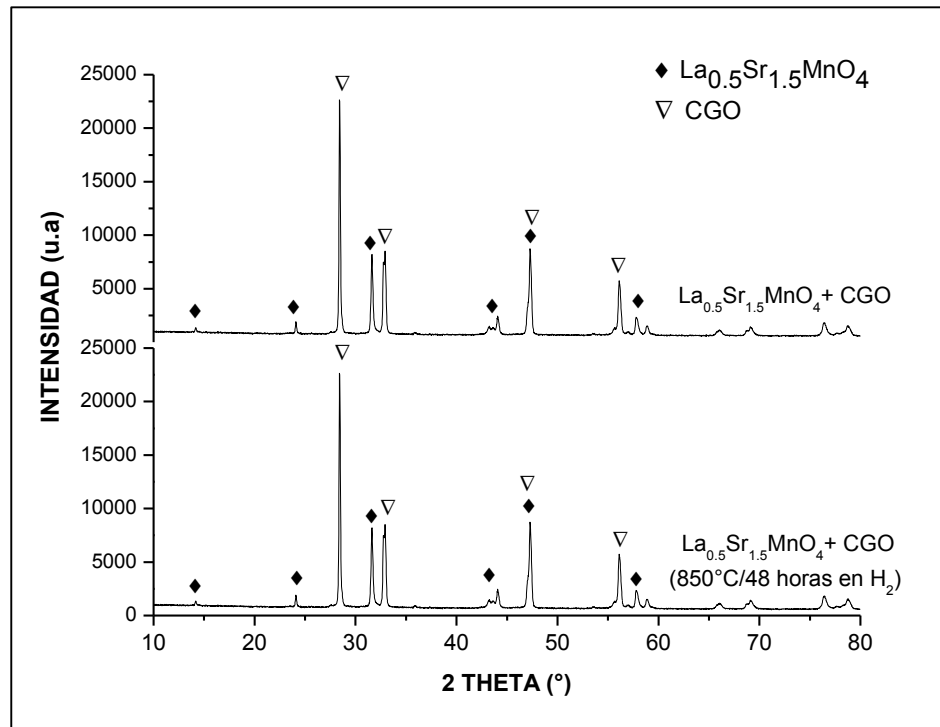
**Figura 7. Diagrama de DRX previo y posterior a la prueba de reactividad con el electrolito GDC en aire.**



### 3.1.2.3 Compatibilidad con el electrolito GDC en atmósfera reductora

Para este estudio se empleó la misma mezcla tratada para la prueba anterior en atmósfera oxidante. Los patrones de DRX de la mezcla antes y después del tratamiento térmico a 850 °C durante 48 horas en Hidrógeno seco diluido a 2 % en argón (Figura 8) indican la ausencia de reactividad con el electrolito. En base a los resultados obtenidos con el refinamiento (ver anexo E), no se detectó la formación de fases adicionales o fuertes modificaciones estructurales, lo que sugiere estabilidad del material en medio reductor.

**Figura 8. Diagrama de DRX previo y posterior a la prueba de reactividad con el electrolito GDC en H<sub>2</sub> diluido**

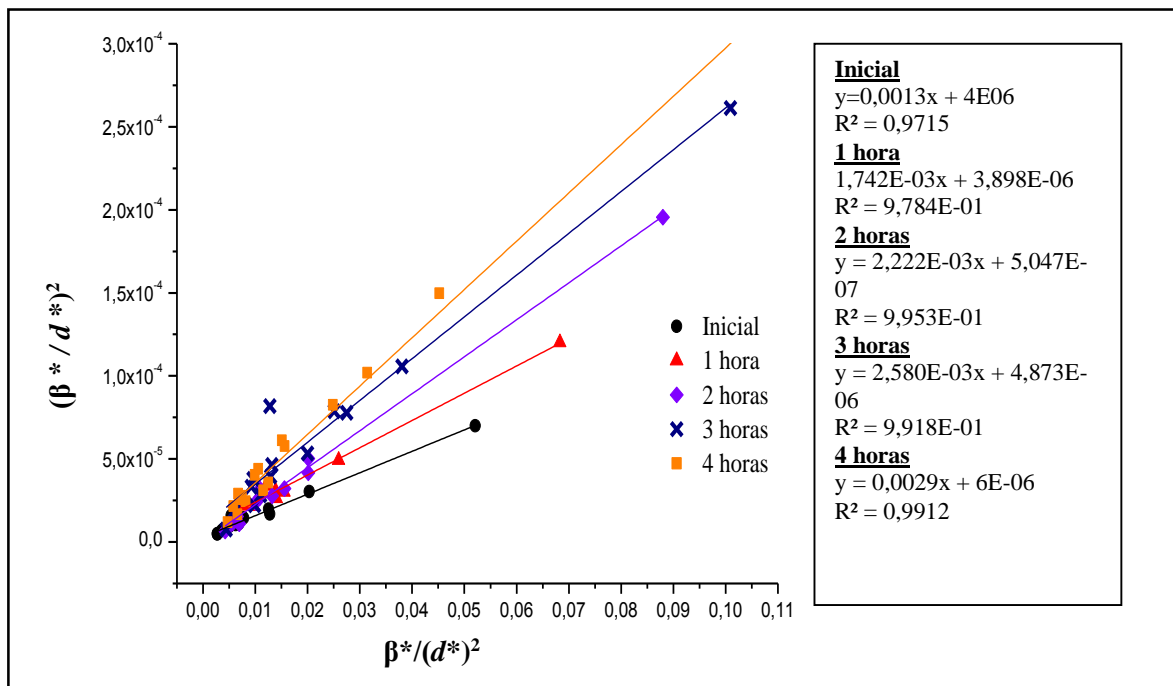


El análisis de la reactividad química de LSM con los electrolitos comúnmente usados permite concluir que GDC es el electrolito adecuado para la elaboración de celdas simétricas en vista de sus posteriores mediciones electroquímicas.

### **3.2 REDUCCIÓN DEL TAMAÑO DE CRISTALITO POR MOLIENDA.**

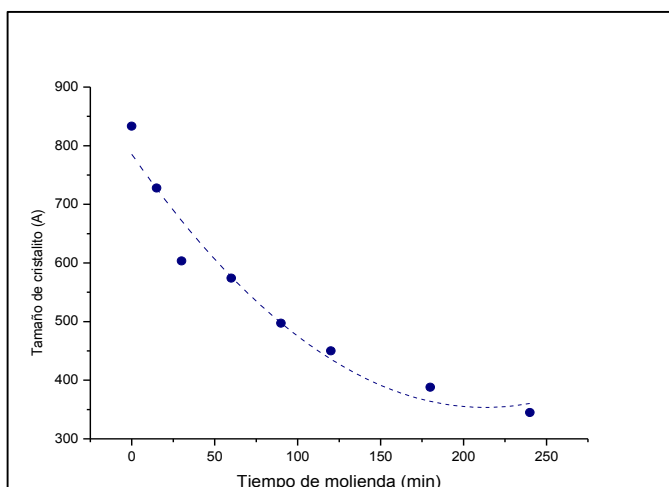
Utilizando el método de Halder Wagner se determinó el tamaño aparente promedio de los cristalitas. De acuerdo con la teoría de Halder Wagner, en la Figura 9, se muestra la evolución de  $(\beta^*/d^*)^2$  en función de  $\beta^*/d^{*2}$  para diferentes tiempos de molienda. El Inverso de la pendiente en cada recta obtenida para un tiempo determinado, representa el tamaño promedio de cristallito.

Figura 9. Evolución de  $(\beta^*/d^*)^2$  en función de  $\beta^*/d^{*2}$  para diferentes tiempos de molienda.



En la Figura 10 se puede apreciar la evolución del diámetro del cristalito y su variación con el tiempo de molienda. Los resultados indican que la eficiencia de la molienda se mantiene constante a lo largo del proceso y el efecto más significativo es obtenido transcurridas 4 horas.

Figura 10. Variación del tamaño de cristalito en función del tiempo de molienda.



El tamaño promedio del cristalito varía desde 833 hasta 344 Å para las muestras tomadas durante la experiencia. No se quiso prolongar más el tiempo de molienda para evitar toda contaminación con la zirconia constitutiva de las bolas.

Con base en las imágenes obtenidas por MEB (Figura 11) se puede afirmar que aunque la disminución del tamaño de grano es significativa desde la etapa inicial hasta transcurridas 4 horas, la granulometría del polvo no es del todo homogénea, hecho que se explica debido a la presencia de aglomerados que posiblemente eran muy grandes para ser molidos con las esferas de zirconia de 2 mm. Visualmente, no se evidencia de contaminación de la muestra posterior al proceso de molienda.

Al realizar una comparación entre el método analítico de Halder Wagner y las imágenes obtenidas por MEB se puede afirmar que los valores que se hallaron para el tamaño de grano son lo suficientemente confiables.

**Figura 11. Morfología del polvo LSM a diferentes tiempos de molienda (a) Muestra inicial (b) LSM molido durante 1 hora (c) LSM molido durante 2 horas (d) LSM molido durante 4 horas.**

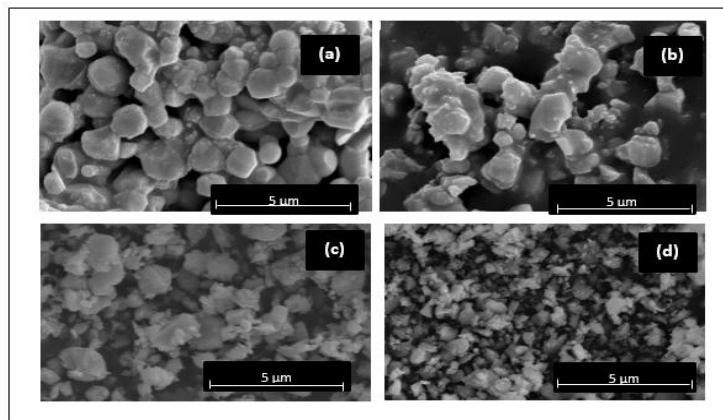
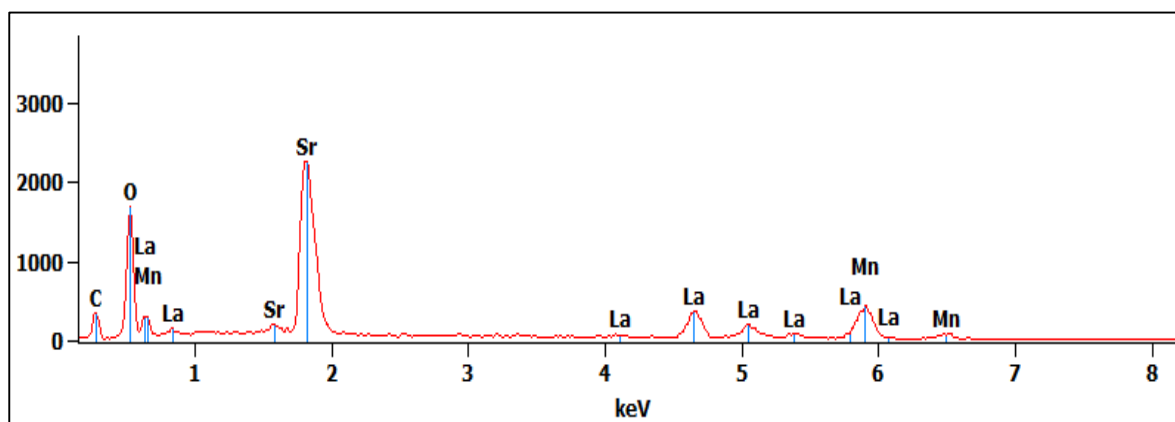


Figura 12. Espectro EDS para LSM después de 4 horas de molienda mecánica.

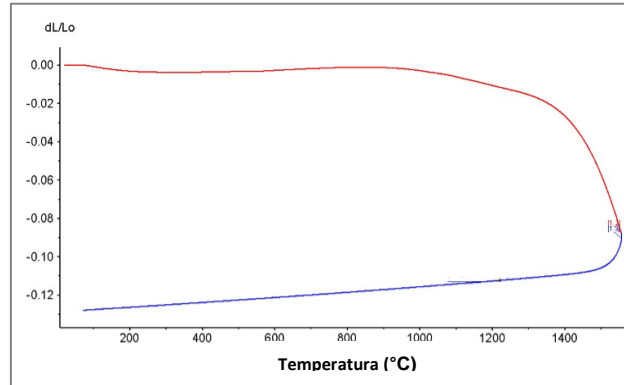


Los resultados obtenidos por EDS permiten descartar de forma definitiva la posible contaminación proveniente de las esferas de zirconia ya que no existen señales adicionales correspondientes a Zr (Figura 12). Al mismo tiempo, garantizan la permanencia de la composición química inicial de la muestra.

### 3.2.1 Análisis Dilatométrico y elaboración de celdas simétricas.

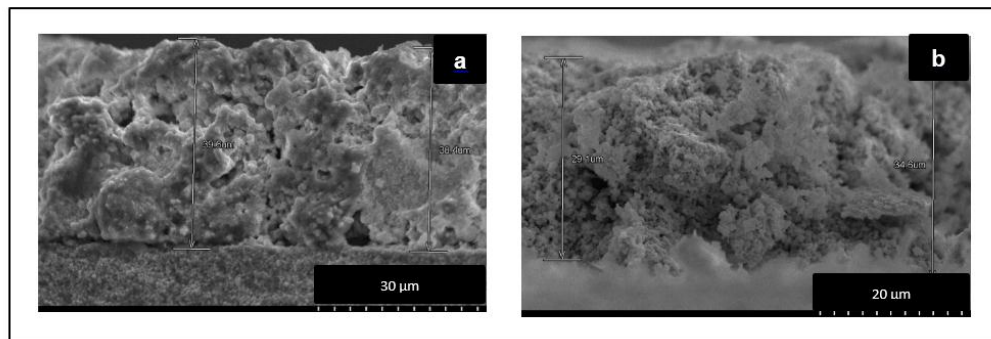
El estudio de dilatometría de la muestra  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$  después de una etapa de molienda de 4 horas conduce a la curva reportada en la Figura 13. Se observa que la contracción comienza a temperaturas superiores a  $1100^\circ\text{C}$  y se acelera encima de  $1300^\circ\text{C}$ . La temperatura ideal para la preparación de los electrodos porosos por sinterización sobre el electrolito GDC corresponde a esos primeros momentos de la contracción de la pastilla, la cual coincide con la formación de los primeros puentes entre granos cerámicos. Una temperatura promedio de sinterización de  $T_s=1100^\circ\text{C}$  es deducida de esta curva, la cual será comparada con los resultados obtenidos para  $T_s=1000^\circ\text{C}$  y  $1200^\circ\text{C}$ .

**Figura 13. Análisis dilatométrico para LSM post-molienda mecánica realizado en aire.**



La morfología de las celdas simétricas elaboradas fue estudiada mediante MEB. Las imágenes permiten determinar que mediante el tratamiento a 1200  $^{\circ}C$  durante 2 horas se obtiene la deposición más apropiada; las celdas preparadas a temperaturas inferiores a 1200  $^{\circ}C$  mostraron un desprendimiento de la capa del electrodo, debido a una sinterización deficiente.

**Figura 14. Imágenes por MEB del corte transversal de celdas fabricadas. a) LSM molido + GDC b) LSM + GDC**



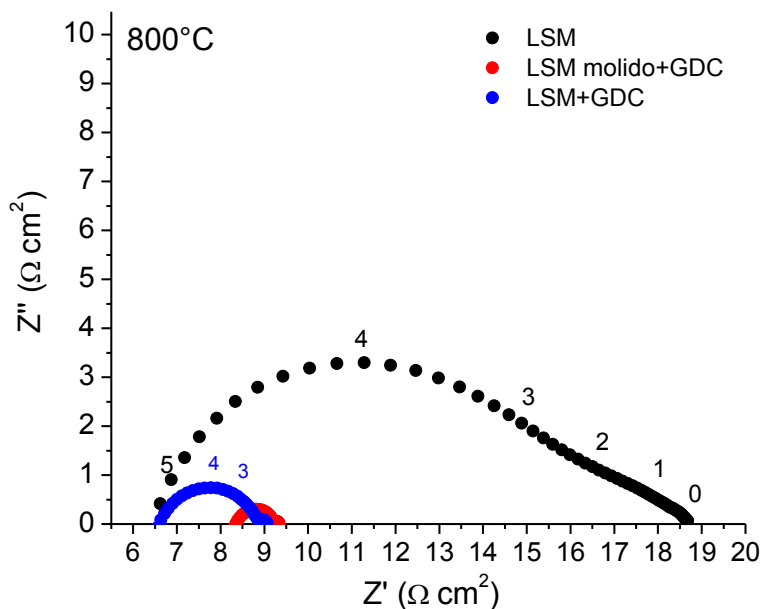
Las imágenes de la sección transversal de cada celda, obtenidas por MEB, revelaron que el espesor de cada capa está entre 30 y 39  $\mu m$  (Figura 14).

### 3.3 CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA

El estudio del comportamiento electroquímico del material fue realizado a tres celdas simétricas (i) con polvo  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  crudo (sin molienda) (LSM) (ii) con 50 % de polvo  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  crudo y 50 % de polvo GDC (LSM + GDC) (iii) con 50 % de polvo  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$  molido y 50 % de polvo de GDC (LSM molido + GDC), elaboradas previamente con deposición de electrodos porosos sobre electrolitos densos de GDC.

La medición de diferentes muestras se realizó con el fin de observar el efecto de (i) la presencia de una fase adicional conductora iónica mayoritariamente (GDC), (ii) la granulometría inicial de los polvos, con el objetivo de crear un material con propiedades MIEC mejoradas y de granos pequeños, es decir con un mejor desempeño como electrodo. Inicialmente previstas, las mediciones en medio anódico (hidrogeno) resultaron problemáticas, lo que no se pudo solucionar en el tiempo impartido de la pasantía en la UCCS (Lille, Francia). Por consecuencia, solo pudieron analizarse los datos medidos en el aire.

Figura 15. Espectro de impedancia registrado a 800 °C en aire para las tres celdas.



La Figura 15 muestra los espectros de impedancia obtenidos en el aire a 800°C para cada una de las tres celdas bajo estudio. Todos los espectros de impedancia obtenidos muestran un comportamiento normal en el cual la primera intersección con el eje X corresponde a la resistencia en serie  $R_s$ , que contiene la resistencia del electrolito y la del contacto con las rejillas de oro para las medidas. La segunda intersección indica la resistencia total ( $R_{tot}$ ). La resistencia de polarización corresponde a la diferencia entre la resistencia total ( $R_{tot}$ ) y la resistencia en serie:  $R_p = R_{tot} - R_s$ . Para obtener la resistencia específica superficial (ASR), fue necesario multiplicar la resistencia de polarización  $R_p$  por el área superficial del electrodo ( $A=1 \text{ cm}^2$ ) y a continuación dividir por dos (celda simétrica) para determinar el aporte de un solo electrodo [17].

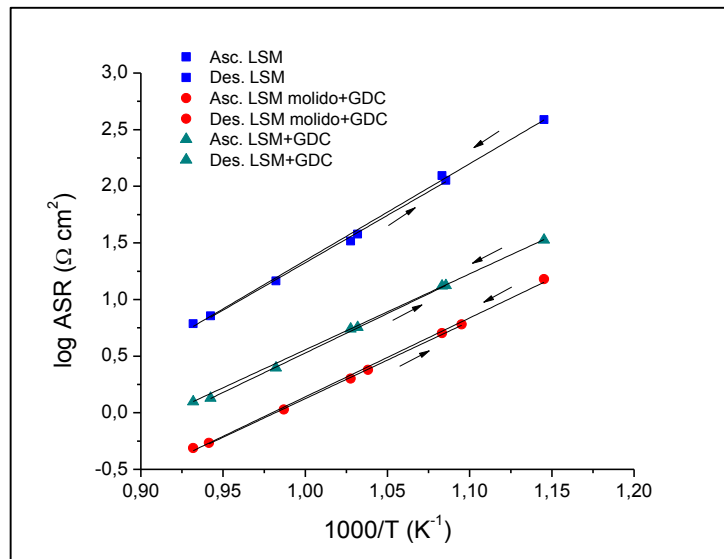
El tratamiento de los datos usando los programas ZPlot® y ZView™ para Windows condujo a los valores de resistencias de polarización de 6,12, 1,25 y 0,49  $\Omega \cdot \text{cm}^2$  para LSM, LSM + GDC y LSM molido + GDC, respectivamente. Se evidencia que la adición de GDC para formar una mezcla de proporciones equivalentes con el compuesto, permite mejorar de forma importante las propiedades eléctricas del mismo. Adicionalmente se encontró para la muestra identificada como LSM molido + GDC con granulometría reducida después del proceso de molienda, que el tamaño de partícula tiene un efecto significativo (aunque menos determinante) en las propiedades del electrodo.

Liping *et al.* Sintetizaron los compuestos pertenecientes a la fase  $\text{La}_x\text{Sr}_{2-x}\text{MnO}_{4\pm\delta}$  ( $x=0,4, 0,5, 0,6$ ) y estudiaron sus propiedades electrocatalíticas. La  $R_p$  más baja se obtuvo para el material  $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{MnO}_4$  ( $0,39 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) a 800 °C en aire. Este valor es considerablemente menor en comparación con la  $R_p$  encontrada para nuestra muestra LSM aun teniendo en cuenta que se trata de un material de composición similar estudiado a la misma temperatura [17]. En otro de sus estudios, Liping *et al.* Determinaron para el compuesto  $\text{La}_{0,35}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$  una resistencia de polarización más baja correspondiente a  $0,25 \Omega \cdot \text{cm}^2$  (750 °C) en aire. Se encuentra nuevamente

que el valor obtenido experimentalmente en esta investigación para un compuesto de composición similar ( $R_p = 6,12 \Omega \cdot \text{cm}^2$ ) es mayor al reportado para el compuesto puro [18].

Con el fin de observar el comportamiento de cada una de las celdas en función de la temperatura, fueron tomados espectros en ciclos de descenso inicialmente y ascenso de temperatura, desde aproximadamente 800 y 400 °C.

**Figura 16. Comparación de la función de Arrhenius para la resistencia de polarización en el ciclo de ascenso y descenso para las 3 composiciones.**



Como se puede observar en la Figura 16 y la Tabla 3 los fenómenos limitantes en los ciclos de ascenso y descenso son activados térmicamente, el valor de resistencia a la polarización es más pequeño para las tres muestras cuando la temperatura aumenta.

Los resultados obtenidos para el ciclo de calentamiento y enfriamiento ratifican que la microestructura de cada muestra y la adición de GDC presentan un efecto sobre la ASR en el rango de temperatura estudiado.

**Tabla 3. Comparación ASR en función de la Temperatura para ciclo de ascenso y descenso en las tres composiciones de estudio.**

<b>CICLO DE ASCENSO</b>			
<b>Temperatura (K)</b>	<b>ASR (ohm cm<sup>2</sup>)</b>		
	<b>LSM</b>	<b>LSMmolido +GDC</b>	<b>LSM+GDC</b>
921,15	112,81	6,01	13,28
969,15	37,87	2,38	5,67
1018,15	14,60	1,06	2,49
1061,15	7,16	0,54	1,34
<b>CICLO DE DESCENSO</b>			
<b>Temperatura (K)</b>	<b>ASR (ohm cm<sup>2</sup>)</b>		
	<b>LSM</b>	<b>LSMmolido +GDC</b>	<b>LSM+GDC</b>
1073,15	6,12	0,48	1,25
973,15	32,79	2	5,50
923,15	124,09	5,05	13,21
873,15	387,52	15,10	33,52

En los tres casos: LSM, LSM + GDC y LSM molido + GDC es posible afirmar que entre cada ciclo el material de electrodo no sufre ningún cambio estructural o microestructural. La forma de ratificar este hecho consistiría en analizar los materiales por DRX y SEM, una vez efectuadas las medidas por EIS. Sin embargo, posterior a la exposición a numerosos tratamientos térmicos en medio oxidante y sobre todo reductor, las capas de electrodos inicialmente bien adheridos se desprendieron de la pastilla, lo que impidió llevar a cabo el análisis del comportamiento anódico.

#### 4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se sintetizó y estudio el material  $\text{La}_{0,5}\text{Sr}_{1,5}\text{MnO}_4$  como electrodo para celdas de combustible de óxido sólido; éste presenta estabilidad con el electrolito GDC en atmósfera oxidante y reductora, después un tratamiento térmico a  $1200^\circ\text{C}$  durante 10 horas y  $850^\circ\text{C}$  durante 48 horas, respectivamente. Ésta es una característica fundamental para el buen comportamiento de los materiales de cátodo y ánodo.

Se concluye de acuerdo con los resultados de mediciones electroquímicas, que el uso de una mezcla de LSM con GDC permite un mejor desempeño del material en comparación con las otras composiciones.

La granulometría tiene un efecto significativo en la disminución de la resistencia de polarización del material obteniéndose el valor más pequeño:  $0,49 \Omega \cdot \text{cm}^2$  a  $800^\circ\text{C}$  para la mezcla LSMmolido + GDC.

PR estudios posteriores se recomienda, optimizar la temperatura de sinterización de los electrodos porosos (valores superiores a  $1200^\circ\text{C}$ ) así como las proporciones de los componentes en los composites LSM-GDC, para llevar a cabo un análisis profundo de las propiedades electroquímicas del material.

## CITAS BIBLIOGRAFICAS

- [1] St-Pierre, Jean, Wilkinson, David P., Fuel Cells: a new, efficient and cleaner power source. En: AIChE Journal. Julio, 2001, vol. 47 N° 7, p. 1482-1496.
- [2] Munnings, Christopher N., Skinner, Stephen J., Amow, Gisele, Whitfield, Pamela S., Davidson, Isobel J., Structure, stability and electrical properties of the  $\text{La}_{(2-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4\pm\delta}$  solid solution series. En: Solid State Ionics. Enero, 2006, vol. 177, p. 1849-1853.
- [3] Vashook, V.V., Ullman, H., Olshevskaya, O.P., Kulik, V.P., Lukashevich, V.E., Kokhanovskii, 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. Agosto, 2000, vol.138, p. 99–104.
- [4] Gödickemeier, M., Mixed Ionic Electronic Conductors for Solid Oxide Fuel Cells, dissertation for the degree of Doctor of Technical Science, Zürich, 1996.
- [5] Cinghal R.,Kendal. K., High Temperature Solid Oxide Fuel Cells, Fundamentals, Design and Applications. Elsevier Advanced Technology, 2003.
- [6] G. Amow, I.J., Davidson, S.J., Skinner, A., comparative study of the Ruddelsden-Popper series,  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1, 2$  and  $3$ ), for solid-oxide fuel-cell cathode applications. En: Solid state Ionics. Mayo, 2006, vol. 177,p. 1205-1210.
- [7] Kolodiazhnyi, T., Petric, A., The Applicability of Sr-deficient n-type  $\text{SrTiO}_3$  for SOFC Anodes. En: Journal of Electroceramics, 2005, Vol. 15, p. 5-11,

[8] Marina, A., Canfield, L., Stevenson, W., Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate. En: Solid State Ionics, 2002, Vol. 149, p. 21-28.

[9] Savaniu, D., Irvine, J., Reduction studies and evaluation of surface modified A-site deficient La-doped SrTiO<sub>3</sub> as anode material for IT-SOFCs. En: Journal of Materials Chemistry, 2009, Vol. 19, p. 8119-8128.

[10] Slater, P., Fagg, D., Irvine, J., Synthesis and electrical characterization of doped perovskite titanates as potential anode materials for solid oxide fuel cells. En: Journal of Material Chemistry. 1997, Vol. 7, p. 2495-2498.

[11] Behling, N., Fuel cells:current technology challenges and future research needs. Octubre, 2012, Capítulo 2, p. 7-36.

[12] Zhou, Y., Liu, X., Li, J., Nie, H., Ye, X., Wang, S., Zhan, Z., Novel metal-supported solid oxide fuel cells with impregnated symmetric La<sub>0.6</sub>Sr<sub>0.4</sub>Fe<sub>0.9</sub>Sc<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> electrodes. En: Journal of Power Sources. Abril, 2014, vol. 252, p.164-168.

[13] Yang, Z., Xu, N., Han, M., Chen, F., Performance evaluation of La<sub>0.4</sub>Sr<sub>0.6</sub>Co<sub>0.2</sub>Fe<sub>0.7</sub>Nb<sub>0.1</sub>O<sub>3-δ</sub> as both anode and cathode material in solid oxide fuel cells. En: International Journal of Hydrogen Energy. Mayo, 2014, vol. 39, p.7402-7406.

[14] Alvarado, J., Rodríguez, L., Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). En: Revista Mexicana de Física. 2013, vol. 59, p. 66–87.

[15] Jiang, S.Ping., Development of lanthanum strontium manganite perovskite cathode materials of solid oxide fuel cells. En: Journal of Materials Science. November, 2008, Vol. 43, p. 6799-6833.

[16] Durán, F.L., Pirovano, C., Vannier, R., Gauthier, G.H., 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. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, 2012.

[17] Liping, S., Lihua, H., Hui, Z., Qiang, L., Pijolat, C., La substituted  $\text{Sr}_2\text{MnO}_4$  as a possible cathode material in SOFC. En: Journal of Power Sources. 2008. vol. 179, p. 96–100.

[18] Liping, S., Lihua, H., Hui, Z., Qiang L., Ying Z.G., Nan L., Viricelle J.P., Pijolat C., Synthesis and performance of  $\text{Sr}_{1,5}\text{La}_x\text{MnO}_4$  as cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells. En: Power Sources. 2011. vol .196, p. 5835–5839.

## BIBLIOGRAFIA

G. Amow, I.J., Davidson, S.J., Skinner, A. (2006). Comparative study of the Ruddelsden-Popper series,  $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$  ( $n=1, 2$  and  $3$ ), for solid-oxide fuel-cell cathode applications. *Solid state Ionics*, 177,1205-1210.

Gödickemeier, M. (1996). Mixed Ionic Electronic Conductors for Solid Oxide Fuel Cells, dissertation for the degree of Doctor of Technical Science, Zürich.

Kolodiazhnyi, T., Petric, A. (2005). The Applicability of Sr-deficient n-type  $\text{SrTiO}_3$  for SOFC Anodes. *Journal of Electroceramics*, 15, 5-11.

Liping, S., Lihua, H., Hui, Z., Qiang L., Ying Z.G., Nan L., Viricelle J.P., Pijolat C. (2011). Synthesis and performance of  $\text{Sr}_{1.5}\text{La}_x\text{MnO}_4$  as cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells. *Power Sources*,196, 5835–5839.

Marina, A., Canfield, L., Stevenson, W. (2002). Thermal, electrical, and electrocatalytical properties of lanthanum-doped strontium titanate. *Solid State Ionics*, 149, 21-28.

Munnings, Christopher N., Skinner, Stephen J., Amow, Gisele, Whitfield, Pamela S., Davidson, Isobel J.(2006). Structure, stability and electrical properties of the  $\text{La}_{(2-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4\pm\delta}$  solid solution series. *Solid State Ionics*, 177, 1849-1853.

Savaniu, D., Irvine, J. (2009) . Reduction studies and evaluation of surface modified A-site deficient La-doped  $\text{SrTiO}_3$  as anode material for IT-SOFCs. *Journal of Materials Chemistry*, 19, 8119-8128.

Slater, P., Fagg, D., Irvine, J. (1997). Synthesis and electrical characterization of doped perovskite titanates as potential anode materials for solid oxide fuel cells.

*Journal of Material Chemistry*, 7, 2495-2498.

St-Pierre, Jean, Wilkinson, David P. (2001). Fuel Cells: a new, efficient and cleaner power source. *AIChE Journal*, 47,1482-1496.

Vashook, V.V., Ullman, H., Olshevskaya, O.P., Kulik, V.P., Lukashevich, V.E., Kokhanovskii, 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*,138, 99–104.

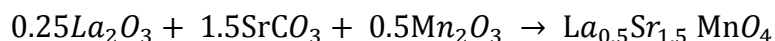
Yang, Z., Xu, N., Han, M., Chen, F.( 2004). Performance evaluation of  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.7}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  as both anode and cathode material in solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*, 39, 7402-7406.

Zhou, Y., Liu, X., Li, J., Nie, H., Ye, X., Wang, S., Zhan, Z. (2014). Novel metal-supported solid oxide fuel cells with impregnated symmetric  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.9}\text{Sc}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  electrodes. *Journal of Power Sources*, 252, 164-168.

## ANEXOS

### ANEXO A. Ejemplo de cálculo de la cantidad estequiométrica de los precursores para la obtención de la fase $La_xSr_{2-x}MnO_4$ por el método de síntesis al estado sólido.

Tomando como base que  $x= 0.5$ , la reacción se expresa de esta manera:



Para determinar las cantidades a pesar de  $La_2O_3$ ,  $SrCO_3$  y  $Mn_2O_3$ , se multiplica el coeficiente estequiométrico (CE) que acompaña cada reactivo con su respectivo peso molar molecular (PM). El resultado de los tres se suma, y este valor, el cual corresponde al PM del compuesto a sintetizar, se divide al  $PM*CE$  de cada uno de los compuestos y se multiplica por la cantidad que se desea producir en gramos.

Se debe tener en cuenta que no se pesa  $Mn_2O_3$  sino  $MnCO_3$ , por tal motivo el resultado obtenido para este compuesto se multiplica por la relación  $MnCO_3/Mn_2O_3$  obtenida de la prueba de pérdida de fuego. En la siguiente tabla se muestran los resultados obtenidos.

Tabla A1. Tabla de datos usados para el cálculo del peso de los precursores utilizados en la síntesis de LSM

Precursor	PM	PM*CE	Cantidad(g)
La2O3	325,807	81,45175	0,74661353
SrCO3	147,6289	221,44335	2,02982259
Mn2O3	157,8743	78,93715	0,72356388
MnCO3	114,946	relación MnCO3/Mn2O3	1,07572242
		1,4867	

PM= Peso Molar, CE= Coeficiente Estequiométrico.

## 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 tiempo-de-vuelo de neutrones (TOF).

### El método de Rietveld

El método de Rietveld 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 similares a los valores finales, teniendo en cuenta que la secuencia en la que los diferentes parámetros son refinados influyen 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, los programas que desarrollan este método son Fullprof, DBWS, GSAS, Rietan, MAUD, RIQAS, etc.

Los algoritmos implementados al 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 <sup>[31]</sup>:

- 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, vibraciones térmicas).
- Parámetros microestructurales (tamaño cristalino medio y microtensiones, defectos estructurales).
- Parámetros de la muestra (orientación preferencial, estrés residual, excentricidad, grosor, transparencia, absorción, fracciones de fase).

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:

$$S_y = \sum_i w_i (y_i - y_{cal})^2$$

Donde;  $w_i = 1/y_i$ ,  $y_i$  es la intensidad experimental observada en el paso i-ésimo del difractograma y  $y_{cal}$  en la intensidad calculada para el paso i-ésimo.

La definición matemática de  $y_{cal}$  se muestra en la ecuación 4, la cual incluye todos los datos que determinan la intensidad de una señal y que dependen de los parámetros refinados.

$$y_{cal} = s \sum_i L_{hkl} |F_{(hkl)}|^2 \emptyset (2\theta_i - 2\theta_{(hkl)}) P_{(hkl)} A + y_{bi} \quad (4)$$

Donde:

$(hkl)$  representa los índices de Miller  $hkl$  correspondientes al vector de dispersión  $s$ .

$y_{bi}$ , la intensidad del *background* en el punto  $2\theta_i$

$s$  representa el factor de escala.

$L_{hkl}$  Contiene los factores de corrección de Lorentz, Polarización y Multiplicidad.

$\emptyset (2\theta_i - 2\theta_{(hkl)})$  Es la función que representa la forma del pico.

$P_{(hkl)}$  Es la función de orientación preferencial de la muestra.

$A$  es el factor de absorción y fenómenos asociados.

$F_{(hkl)}$  Es el factor de estructura correspondiente al pico con vector de dispersión  $s$ .

## 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, en 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:

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

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, pueden ser tomados 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/>) o 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)). También existe una base datos estructurales en línea para minerales (ver [http://www.minsocam.org/MSA/Crystal\\_Database.html](http://www.minsocam.org/MSA/Crystal_Database.html)). Un número de modelos estructurales también fueron suministrados por la *IUCr* (*International Unión Crystallographic*) en un Round Robin de Análisis Cuantitativo de Fases (<http://www.iucr.ac.uk/iucr-top/comm/cpd/QARR/data-kit.htm>).

### **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 del refinamiento, y se calculan a partir de los valores residuales  $R_p$  (R-patrón),  $R_{wp}$  (R-patrón pesado),  $R_e$  (R-experimental), y el  $\chi^2$  cuyas expresiones se muestran a continuación:

$$R_p = \frac{\sum |y_i - y_{cal}|}{\sum |y_i|}$$

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

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

$$\chi^2 = GOF = [S_y / (N - P)]^{1/2} = \frac{R_{wp}}{R_e}$$

$R_p$  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. Es suficiente que un perfil de difracción tenga un *background* alto y esté bien ajustado para que este parámetro sea muy bajo, ya que la diferencia relativa entre intensidades se vuelve muy baja si  $y_i$  es siempre alto.

$R_{wp}$  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 que tan bueno es el refinamiento del patrón de difracción en su conjunto.

$R_e$  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 (estadística de conteo en cada punto, número de puntos, etc.) 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).

$$R_B = \frac{\sum |I_o - I_c|}{\sum |I_o|}$$

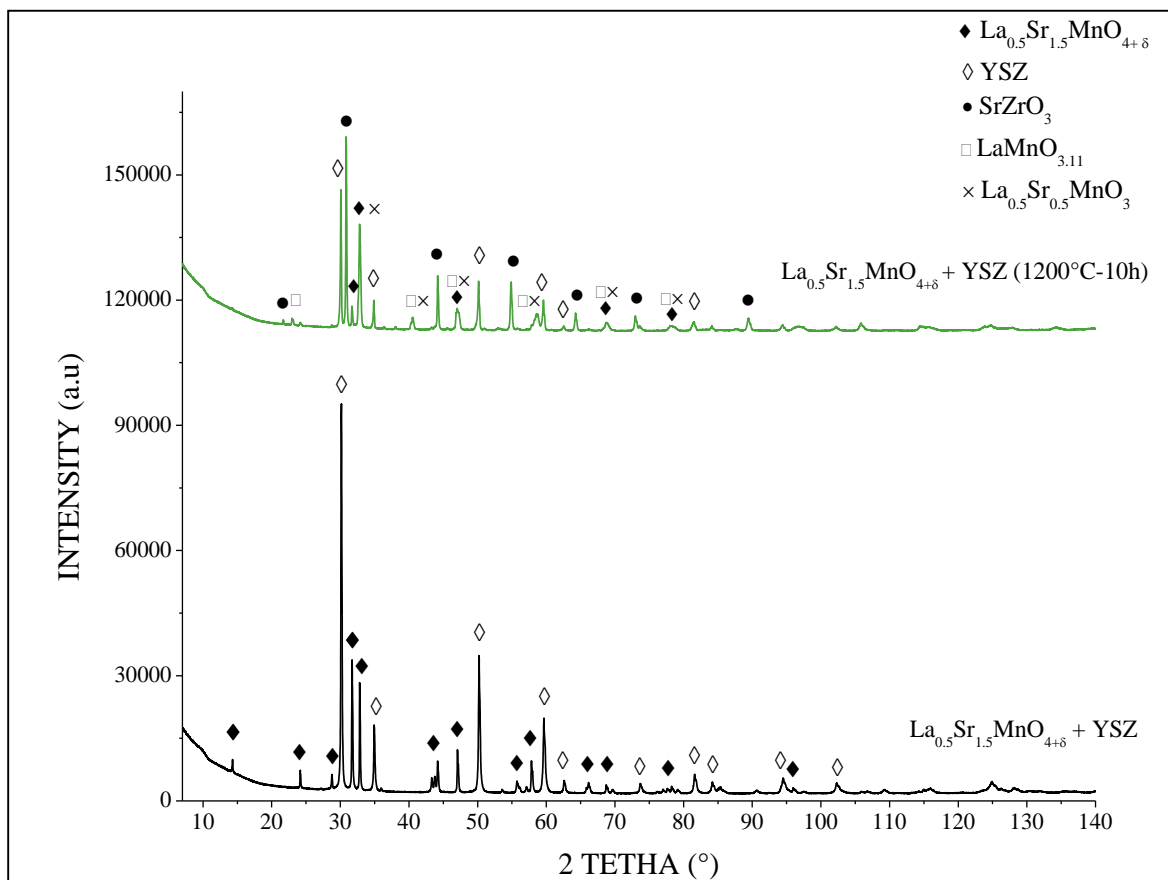
$$R_F = \frac{\sum |I_o^{1/2} - I_c^{1/2}|}{\sum |I_o^{1/2}|}$$

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, da 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, éstos 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  $y_{cal}$  vs.  $2\theta$ , lo que permite además analizar detalles del mismo en regiones específicas del difractograma. Adicionalmente, es muy útil representar

además en la misma Figura, la curva de diferencia de intensidades ( $y_i - y_{cal}$ ) vs.  $2\theta$ . En ésta 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>2</sup>

**ANEXO C. Patrones de DRX para  $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_{4+\delta}$  + YSZ antes y después de un tratamiento térmico en aire a  $1200^\circ\text{C}$  por 10 h.**

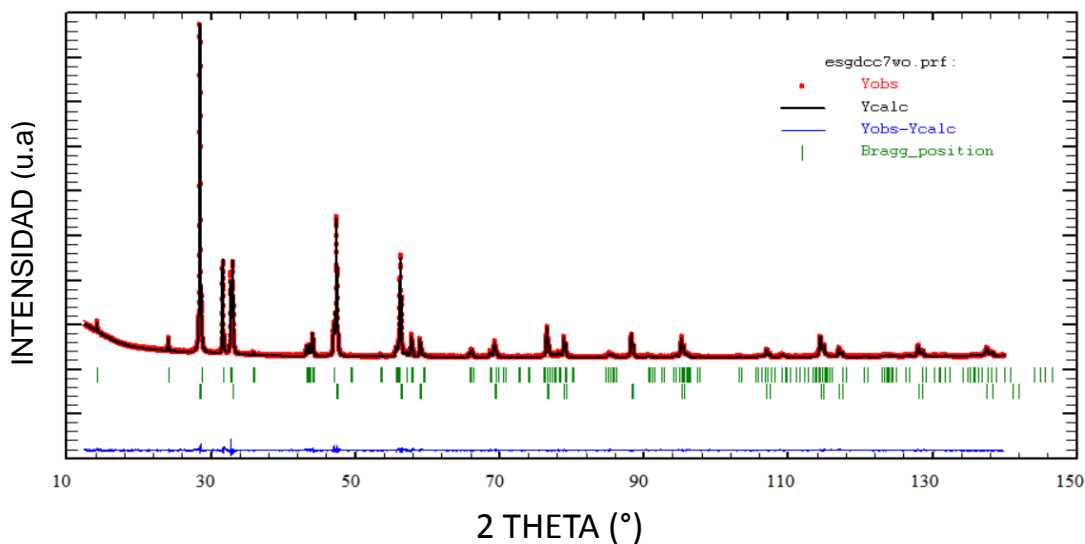


**ANEXO D. Tabla de parámetros de red obtenidos a partir del refinamiento Rietveld usando los datos de DRX de los materiales durante la prueba de reactividad de LSM con GDC.**

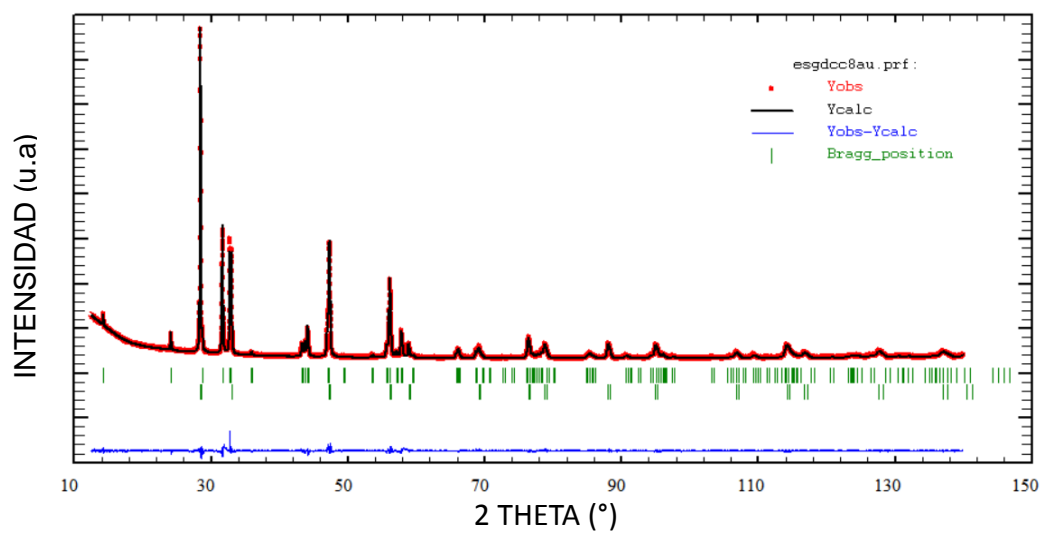
**Tabla A2. Parámetros de red antes y después de la prueba de reactividad de LSM con GDC.**

	Resultados de la Reactividad.			
	Mezcla de La <sub>0.5</sub> Sr <sub>1.5</sub> MnO <sub>4</sub> y GDC sin tratamiento térmico.		Mezcla de La <sub>0.5</sub> Sr <sub>1.5</sub> MnO <sub>4</sub> y GDC después de un tratamiento térmico a 1200 °C-10h.	
	La <sub>0.5</sub> Sr <sub>1.5</sub> MnO <sub>4</sub>	GDC	La <sub>0.5</sub> Sr <sub>1.5</sub> MnO <sub>4</sub>	GDC
Sistema Cristalino.	Tetragonal	Cubica	Tetragonal	Cubica
Grupo Espacial.	<i>I 4/m m m</i>	<i>F m -3 m</i>	<i>I 4/m m m</i>	<i>F m -3 m</i>
Z	2	4	2	4
a=b	3,8611(3)	5,4188(2)	3,8593(6)	5,4285(5)
c	12,4211(15)	5,4188(2)	12,4158(27)	5,4285(5)
Vol	185,2(3)	159,116(8)	184,92(6)	159,97(3)
$\chi^2$		2,24		2,55
<i>R<sub>p</sub></i>		9.73		2.49
<i>R<sub>wp</sub></i>		7.97		3.5

**Grafica 17. Resultado grafico del refinamiento Rietveld usando los datos de DRX para la mezcla LSM + GDC antes de calcinar.**



Grafica 18. Resultado grafico del refinamiento Rietveld usando los datos de DRX para la mezcla LSM + GDC después de calcinar.



**ANEXO E. Tabla de parámetros de red obtenidos a partir del refinamiento Rietveld usando los datos de DRX de los materiales durante la prueba de reactividad de LSM con GDC en H<sub>2</sub> diluido.**

**Tabla A3. Parámetros de red antes y después de la prueba de reactividad de LSM con GDC en H<sub>2</sub> diluido**

	Resultados de la Reactividad.			
	Mezcla de La <sub>0.5</sub> Sr <sub>1.5</sub> MnO <sub>4</sub> y GDC sin tratamiento térmico.		Mezcla de La <sub>0.5</sub> Sr <sub>1.5</sub> MnO <sub>4</sub> y GDC después de un tratamiento térmico a 1200 °C-10h.	
	La <sub>0.5</sub> Sr <sub>1.5</sub> MnO <sub>4</sub>	GDC	La <sub>0.5</sub> Sr <sub>1.5</sub> MnO <sub>4</sub>	GDC
Sistema Cristalino.	Tetragonal	Cubica	Tetragonal	Cubica
Grupo Espacial.	<i>I 4/m m m</i>	<i>F m -3 m</i>	<i>I 4/m m m</i>	<i>F m -3 m</i>
Z	2	4	2	4
a=b	3,8611(3)	5,4188(2)	3,8570(2)	5,4285(5)
C	12,4211(15)	5,4188(2)	12,4441(2)	5,4285(5)
Vol	185,2(3)	159,116(8)	185,129(8)	159,972(2)
$\chi^2$		2,24		2,68
<i>R<sub>p</sub></i>		9.73		11.7
<i>R<sub>wp</sub></i>		7.97		10.4

**Grafica 19. Resultado grafico del refinamiento Rietveld usando los datos de DRX para la mezcla LSM + GDC antes de calcinar.**

