

SINTESIS Y ESTUDIO DE MATERIALES $\text{La}_4\text{MCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ (M=Ba, Sr) COMO
CÁTODO DE CELDA DE COMBUSTIBLE SOFC

NELSON GIOVANNY MARTINEZ AVELLANEDA

UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA
BUCARAMANGA

2015

SINTESIS Y ESTUDIO DE MATERIALES $\text{La}_4\text{MCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ (M=Ba, Sr) COMO
CÁTODO DE CELDA DE COMBUSTIBLE SOFC

NELSON GIOVANNY MARTINEZ AVELLANEDA

Trabajo de grado presentado como requisito para
optar por el título de Ingeniero Químico

Directores

Ph.D. Gilles Henri Gauthier

M.Sc. Mónica Viviana Sandoval

Co-directores

Ph.D. Leopoldo Suescun

Ph.D. Mario Alberto Macías

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

2015

DEDICATORIA

A Dios y a la Virgen, quienes han sido mi apoyo día tras día a través de diferentes personas en el transcurrir de este viaje llamado vida.

A mi Madre María Isabel, quien me enseñó muchas cosas, dentro de la vida, dentro de las cuales está el nunca rendirme.

A mis hermanos Jonathan Wilmer, Alexis Gregorio y Miguel Ángel, quienes son los guerreros y compañeros de viaje más vácamos que Dios me puso en mi vida y a quienes Dios nos da una oportunidad más de compartir y disfrutar de tan grata compañía.

A mi sobrina que día a día merece mucho más.

A los habitantes de la calle, pues es de allí de donde vine cuando entre a la universidad y con quienes compartí la magia de vivir un trozo de mi vida; nunca se ríndan.

A mis amigos, que son una parte vital de mi vida.

A todos los niños y niñas que sufren una de los tantos síndromes especiales, pobreza, cáncer o de lo mal llamado discapacidad, por sus enseñanzas y para que nunca se ríndan; "no dejen que la opinión de otros, se haga, tu realidad" (Anónimo).

A mis primos.

A todos.

AGRADECIMIENTOS

Gracias es una palabra tan pequeña pero que involucra una inmensidad de emociones y sentimientos, es por eso que agradezco de manera muy especial al Pr. Gilles Gauthier quien me apoyo como director, profesor y amigo en la realización de este proyecto, atreves de sus consejos, guía y gestión oportuna que permitiera la realización del proyecto con las personas más experimentados en esta ciencia.

A la Dra. Mónica Sandoval que con su paciencia, apoyo y exigencia permitieron la realización de este proyecto.

Al Pr. Leopoldo Suescun que durante mi estadía en Montevideo me apoyó con recursos de todas partes y no solo como docente, si no como padre, hermano y amigo. Quien fue mi familia, con su familia, en aquella tierra llamada Uruguay.

A la escuela de Ingeniería Química en cabeza del Dr. Dionisio Laverde por su apoyo para efectuar unos estudios del proyecto en Montevideo y en el LNLS de Campinas Brasil.

A mis amigos(as), Lizeth, Yuri, Maher, Coty y Dani, quienes son parte de equipo nivel Zeus, con el cual fueron muchos los trasnochos.

A Lilo, a quien quiero reconocerle un gran apoyo de manera incondicional, aun en la distancia.

A Ana María D (Brasil), y los amigos de Uruguay, Nico, Mario M, Santi, Sebita, Alfredo y Nata, quienes me acompañaron guiaron en mi estancia.

A todos los aquí presentes y a los que faltan, Infinitas Gracias.

CONTENIDO

	Pág.
INTRODUCCIÓN	15
1. METODOLOGÍA	22
1.1. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS $\text{La}_4\text{MCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ (M=Ba,Sr).....	22
1.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL	23
1.3. PRUEBA DE ESTABILIDAD EN AIRE.....	23
1.4. REACTIVIDAD CON LOS ELECTRÓLITOS YSZ8, GDC10, BZY Y BCG.....	24
2. ANALISIS DE RESULTADOS.....	24
2.1. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE LOS MATERIALES $\text{La}_4\text{MCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ (M=Ba,Sr) CON LOS ELECTROLITOS COMERCIALES.....	25
2.1.1. Síntesis de los materiales	25
2.1.2. Estabilidad en el aire a alta temperatura.....	27
2.1.3. Estudio de la Reactividad a alta temperatura con los electrolitos YSZ y GDC	29
2.2. PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD CON LOS ELECTROLITOS BCG Y BZY.....	31
2.2.1. Caracterización de los electrolitos BCG y BZY	32
2.2.2. Estudio de la Reactividad a alta temperatura con los electrolitos BCG y BZY	34
3. CONCLUSIONES	37
4. RECOMENDACIONES.....	38
CITAS BIBLIOGRAFICAS.....	39
BIBLIOGRAFÍA.....	46
ANEXOS.....	53

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema de funcionamiento de una celda SOFC.....	16
Figura 2. Electrodo basado en un conductor electrónico o mixto	18
Figura 3. Estructura cristalina de la perovskita doble $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.49}$	19
Figura 4. Estructura Ruddlesden Popper con formula Sr_2FeO_4	20
Figura 5. Proyección según <i>c</i> de la estructura de $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ (Izquierda) y $\text{La}_4\text{SrCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ (Derecha)	21
Figura 6. Esquema mostrado el proceso de síntesis por el método Sol-Gel	22
Figura 7. Resultado grafico del refinamiento FPM para $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$	25
Figura 8. Resultado grafico del refinamiento FPM para $\text{La}_4\text{SrCu}_5\text{O}_{13+\delta}$	26
Figura 9. Comparación entre los patrones de difracción de antes (negro) y después (azul) de la prueba de estabilidad a 1000°C para a) LBCu y b) LSCu.....	27
Figura 10. Patrón de DRX antes y después del ensayo de reactividad LBCu-GDC	29
Figura 11: Patrón de DRX antes y después del ensayo de reactividad LBCu-YSZ	30
Figura 12: Patrón de DRX antes y después del ensayo de reactividad LSCu-GDC	30
Figura 13: Patrón de DRX antes y después del ensayo de reactividad LSCu-YSZ	31
Figura 14: Resultado gráfico del refinamiento FPM para el electrolito BCG	32
Figura 15: Resultado grafico del refinamiento FPM para el electrolito BZY.....	33
Figura 16: Patrón de DRX antes y después del ensayo de reactividad de LBCu con (a) BCG y (b) BZY.....	34
Figura 17: Patrón de DRX antes y después de la prueba de reactividad entre LSCu y BCG	36
Figura 18: Patrón de DRX antes y después de la prueba de reactividad entre LSCu y BZY	36

Figura 19. Refinamiento estructural usando datos de DRX de LBCu después de la prueba de estabilidad.....	53
Figura 20. Refinamiento estructural usando datos de DRX de LSCu después de la prueba de estabilidad.....	53
Figura 21: Resultado gráfico del refinamiento FPM después de la prueba de reactividad entre LBCu y BCG	54
Figura 22: Resultado gráfico del refinamiento FPM después de la prueba de reactividad entre LBCu y BZY.....	54

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1: Parámetros de red obtenidos del refinamiento FPM para $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ y $\text{La}_4\text{SrCu}_5\text{O}_{13+\delta}$	26
Tabla 2: Comparación de parámetros de red antes y después de la prueba de estabilidad a 1000°C de LBCu.....	28
Tabla 3: Comparación de parámetros de red refinados antes y después de la prueba de estabilidad a 1000°C de LSCu.....	28
Tabla 4: Parámetros de red refinados para el electrolito $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$	32
Tabla 5: Parámetros de red refinados para el electrolito $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15})\text{O}_{3-\delta}$	33
Tabla 6: Parámetros de red refinados después del ensayo de reactividad entre LBCu y BCG.....	35
Tabla 7: Parámetros de red refinados después del ensayo de reactividad entre LBCu y BZY.....	35

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXOS A. Refinamientos de estabilidad y reactividad para los materiales de cátodo y cátodo/electrolito.....	53
ANEXOS B. Generalidades del Software FullProf.....	55

LISTA DE ABREVIATURAS

SOFC	Solid Oxide Fuel Cell
DRX	Difracción de Rayos X
YSZ	Zirconia estabilizada con Itrio ($Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{2-\delta}$)
GDC	Ceria dopada con Gadolinio ($Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{2-\delta}$)
LSM	$La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$
LBCu	$La_4BaCu_5O_{13+\delta}$
LSCu	$La_4SrCu_5O_{13+\delta}$
BCG	$Ba(Ce_{0.9}Gd_{0.1})O_{3-\delta}$
BZY	$Ba(Zr_{0.85}Y_{0.15})O_{3-\delta}$
RX	Rayos X
EDTA	Ácido Etilendiaminotetraacético
CET	Coefficiente de expansión térmica
EIS	Espectroscopia de Impedancia Electroquímica
FPM	Full Pattern Matching

RESUMEN

TÍTULO: SÍNTESIS Y ESTUDIO DE MATERIALES $\text{La}_4\text{MCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ (M=Ba, Sr) COMO CÁTODO DE CELDA DE COMBUSTIBLE SOFC*

AUTOR: NELSON GIOVANNY MARTINEZ AVELLANEDA**

PALABRAS CLAVE: Celda de Combustible, SOFC, anisotropía, cupratos, YSZ, GDC, BCG, BZY, LBCu, LSCu.

DESCRIPCIÓN:

Las celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) son dispositivos electroquímicos capaces de generar energía eléctrica con alta eficiencia y mínima o nula contaminación, sin hacer ninguna combustión, ni presentar restricción termodinámicas tan fuertes como las del ciclo de Carnot. Con el fin de mejorar limitantes como la estabilidad y rendimiento de la celda, se estudió la síntesis y reactividad de materiales $\text{La}_4\text{MCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ (M=Ba, Sr) como posibles materiales de cátodo de sistema SOFC. Los compuestos $\text{La}_4\text{MCu}_5\text{O}_{13+\delta}$, caracterizados por su fuerte anisotropía y posible conducción eléctrica mixta de electrones e iones O^{2-} fueron sintetizados por el método sol gel con EDTA o ácido cítrico y caracterizados por difracción de rayos X. Se estudió la reactividad química a alta temperatura ($T=1000^\circ\text{C}$) con los electrolitos convencionales zirconia estabilizada con óxido de itrio (YSZ) y ceria dopada con gadolinio (GDC), así como los electrolitos zirconato y cerato de bario dopados, BZY y BGC, sintetizados por método al estado sólido. Se encontró que existe una fuerte reactividad entre los cupratos $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ (LBCu), $\text{La}_4\text{SrCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ (LSCu) y los electrolitos convencionales (YSZ y GDC), debido a la presencia del lantano o del elemento alcalinotérreo en los cupratos; sin embargo, la reactividad de LBCu es prácticamente inexistente con los electrolitos BZY y BCG.

*Trabajo de Grado

**Facultad de Ingenierías Físico-Químicas. Escuela de Ingeniería Química. Director: Gilles Henri Gauthier, Ph.D. Química, Mónica Viviana Sandoval, D. Química. Co-Directores: Leopoldo Suescun, Ph.D. Química, Mario Alberto Macías, D. Química.

ABSTRACT

TITLE: SYNTHESIS AND STUDY OF $\text{La}_4\text{MCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ (M=Ba, Sr) MATERIALS AS CATHODE FOR SOFC*

AUTHOR: NELSON GIOVANNY MARTINEZ AVELLANEDA**

KEYWORDS: Fuel Cell, SOFC, anisotropy, cuprates, YSZ, GDC, BCG, BZY, LBCu, LSCu.

DESCRIPTION:

Solid oxide fuel cells (SOFC) are electrochemical devices capable of generating electric energy; they are characterized by its high efficiency and minimum or no contamination, without neither producing any combustion, nor presenting very strong thermodynamic restriction such as for Carnot cycle. With the aim of fostering some drawbacks such as stability and cell's performance, we focused our study on the synthesis and reactivity of $\text{La}_4\text{MCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ (M=Ba, Sr) materials as viable cathode materials for SOFC device. The $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ compounds, characterized by their high level of anisotropy and their possible mixed electrical conduction of electrons and O^{2-} ions, were synthesized by sol gel EDTA or citric acid method and characterized via X-Ray diffraction. The chemical reactivity at high temperatures ($T=1000^\circ\text{C}$) with the conventional electrolytes has been studied, *i.e.* with Ytria-stabilized Zirconia (YSZ) and Gd-doped Ceria (GDC), as well as the doped barium zirconate and cerate electrolytes, BZY and BCG, synthesized through the solid state method. Our results show that there is a strong reactivity between cuprates $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ (LBCu), $\text{La}_4\text{SrCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ (LSCu) and conventional electrolytes (YSZ and GDC), due to the presence of lanthanum and alkaline Earth elements in the cuprates; however, the reactivity of LBCu is practically inexistent with BZY and BCG electrolytes.

*Degree level work

**Physical-Chemical Engineering Faculty. Chemical Engineering School. Director: Gilles Henri Gauthier, Ph.D. Chemistry, Mónica Viviana Sandoval, M.Sc. Chemistry. Co-Directors: Leopoldo Suescun, Ph.D. Chemistry, Mario Alberto Macias, Ph.D. Chemistry.

INTRODUCCIÓN

En las últimas décadas, las concentraciones de gases de efecto invernadero han presentado un notable aumento llegando a concentraciones promedio mundiales de 391 ppm para CO₂, 1803 ppm para CH₄ y 324 ppm para N₂O en el año 2011, valores que exceden los alcanzados a niveles preindustriales en 40%, 150% y 20%, respectivamente. Estos gases productos de la quema de hidrocarburos, son los causantes en su mayor porcentaje del aumento de la temperatura media mundial desde 1951 hasta 2010, presentando como consecuencias el aumento del nivel del mar, cambio del ciclo del carbono, calentamiento de la atmosfera y del océano, cambio del ciclo del agua, entre otros [1-2].

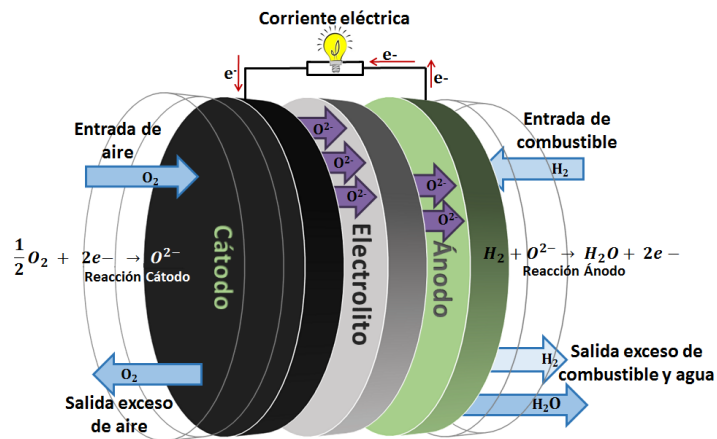
Por otro lado, la creciente demanda energética mundial y la disminución de las reservas de combustibles fósiles, así como el incremento gradual en la conciencia hacia el cambio climático y protección de los ecosistemas, crea una apremiante necesidad de incrementar la generación de energía eléctrica de manera eficiente y sostenible que nos invita al desarrollo de nuevas tecnologías renovables [3].

El uso de energías limpias obtenidas a partir del viento, agua y sol se hace cada vez mayor. Sin embargo, no son las adecuadas para cubrir la carga base del sistema energético actual, debido a su producción costosa y disponibilidad irregular. Con estos argumentos, los investigadores se han motivado por encontrar y desarrollar nuevas tecnologías de generación eléctrica de manera sostenible que permitan cambiar el modelo energético petrolero, por uno sostenible con el medio ambiente. Una alternativa desarrollada desde mediados del siglo XIX son los sistemas electroquímicos, cuyos desarrollos nos han permitido llegar a las celdas de combustible [4]. Esas últimas están clasificadas en diferentes tipos, dentro de las cuales están las celdas de combustible de óxido sólido. Las SOFCs (por sus siglas en inglés Solid Oxide Fuel Cells), se presentan como una alternativa de cero emisiones, de mayor eficiencia eléctrica (superior al 50%) comparada con los motores de calor (hasta 44%) ya que no tienen restricciones termodinámicas tan

fuerzas como en el ciclo de Carnot [5-6]. Esto las convierte en una de las mejores alternativas para el inminente cambio del modelo energético tradicional [7].

Las SOFCs son dispositivos electroquímicos que convierten la energía química de la reacción de oxidación de un combustible en energía eléctrica sin llevar a cabo un proceso de combustión [8]. Las SOFCs están compuestas básicamente por dos electrodos, cátodo y ánodo, separados por una capa densa de electrolito conductor de iones oxígeno. En estos sistemas, es necesario que los electrodos presenten alta conductividad electrónica e iónica a la temperatura de funcionamiento de la celda [9-10]. Las reacciones de óxido-reducción ocurren simultáneamente en los electrodos como se muestra en la Figura 1, donde el aire ingresa al cátodo y junto con una corriente eléctrica externa forma iones oxígeno los cuales se difunden a través del electrolito para reaccionar en el ánodo con el hidrógeno (u otro combustible), formando agua (eventualmente CO₂) y produciendo electricidad. Así, los electrones generados circulan por el circuito externo para llegar al cátodo y producir más iones oxígeno que continúan la reacción a medida que fluye continuamente aire (cátodo) y combustible (ánodo) [11-12].

Figura 1. Esquema de funcionamiento de una celda SOFC.



Fuente: El Autor

En una SOFC se usa comúnmente como ánodo cermets (composites cerámico-metal) de óxido de níquel dispersado en YSZ (óxido de zirconio dopado con óxido de itrio), en proporciones de 40 a 60% en volumen de NiO. Este material de bajo costo, cumple con la mayoría de requerimientos para la aplicación y se caracteriza

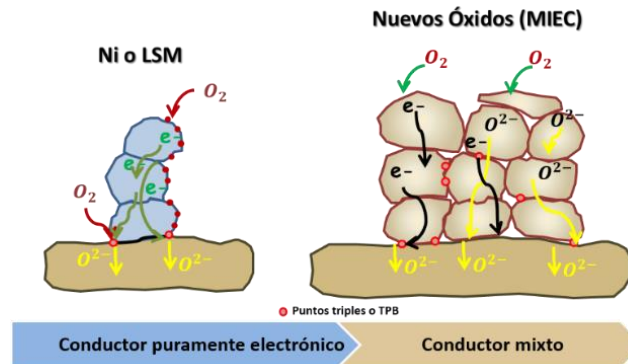
por tener un coeficiente de expansión térmica (CET), concordante con el del mismo electrolito YSZ, además que permite controlar el crecimiento de los granos de Ni aumentando el área de frontera triple, zona en la cual ocurre la reacción de oxidación electroquímica. Aun así, estos materiales siguen presentando problemas cuando se usan hidrocarburos como combustibles, tales como el envenenamiento con azufre o la formación de coque, daños por operación prolongada en presencia de agua e inestabilidad a ciclos térmicos o redox [13].

Los electrolitos además de su buena conductividad aniónica necesaria para la conducción de iones oxígeno hasta la interface del material ánodo/electrolito, deben ser aislantes electrónicos en condiciones de trabajo. Comercialmente YSZ y GDC, son los electrolitos más usados, siendo el primero un óxido de zirconia (ZrO_2) estabilizado con 8% mol de óxido de itrio (Y_2O_3), y el segundo, ceria (CeO_2) dopada con 10% de óxido de gadolinio (Gd_2O_3). Este último es el de mayor conductividad en el mismo rango de temperaturas (500-700°C) pero empieza a ser conductor electrónico a más alta temperatura en medio reductor. Además, estos materiales han mostrado en algunas ocasiones reactividad con los electrodos de la celda, lo que ha incentivado la búsqueda de nuevos electrolitos que puedan reemplazar los convencionales, sin reactividad y mejor conductividad iónica a temperatura inferior a 700°C [3-14].

El material LSM ($La_{0.8}Sr_{0.2}MnO_3$) es el más popular para la fabricación del cátodo en una SOFC, principalmente por su buena conducción electrónica (200 a 300 S/cm, entre 600 y 900°C) [15], similitud en los coeficientes de expansión térmica con los electrolitos de zirconia y bajo costo. No obstante, LSM solo presenta buena conductividad electrónica y pobre conductividad iónica, ocasionando baja actividad electro-catalítica la cual implica una alta temperatura de uso, por encima de 850°C. Una alternativa que permite mejorar la conductividad iónica es la mezcla del LSM con el electrolito YSZ en proporción 50/50 en volumen, aumentando así la cantidad de sitios de reacción electroquímica, llamados zonas de triple frontera de fase o

frontera triple (TPB Triple Phase Boundary en inglés, Figura 2), hecho que permite pasar de un conductor meramente electrónico a un conductor mixto; permite disminuir la resistencia a la polarización del electrodo aumentando la eficiencia de la celda y disminuir la temperatura de funcionamiento [16].

Figura 2. Electrodo basado en un conductor electrónico o mixto

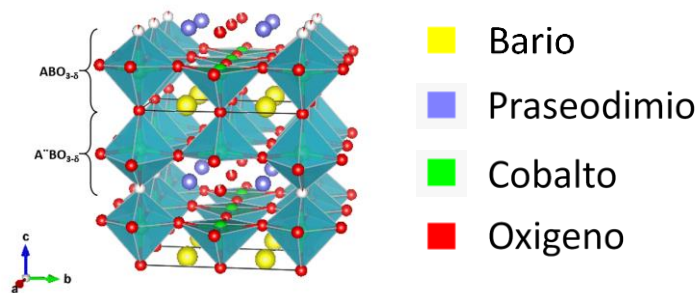


Fuente: Modificado de [7].

La alta temperatura de uso implica un mayor desgaste de los materiales de toda la celda, además de requerir interconectores fabricados de aleaciones costosas. Igualmente, en ciertas condiciones de operación, LSM puede presentar reactividad con el electrolito YSZ ya que estos reaccionan en temperaturas cercanas a los 1200°C , lo que disminuye el rendimiento de la celda al formarse una capa aislante de zirconato de lantano $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$ (o SrZrO_3) en la interface cátodo/electrolito [8-17]. Los materiales de cátodo que han exhibido algunas mejoras respecto a LSM son las cobaltitas de lantano LSC ($\text{La}_x\text{Sr}_{1-x}\text{CoO}_3$ $x=0,6-0,8$), las cuales podrían funcionar a menor temperatura ya que presentan una buena conductividad eléctrica mixta ($\sigma=1200$ S/cm a 1000°C), entre electrones y iones, conduciendo a una mayor densidad de potencia al acoplarse en particular con el electrolito LSGM [18]. El problema de las cobaltitas reside en su muy alto Coeficiente de Expansión Térmico respecto al electrolito, casi el doble CET de LSM, lo que constituye una dificultad al integrarse en la celda. No obstante, se ha reportado que LSC puede sustituirse en la posición B de la perovskita con cationes como hierro para formar

$\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ (LSCF) [19] o níquel para formar $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ (LSNF) [20]. En el caso de LSNF, se demostró que existe un mejoramiento en la estabilidad química y la densidad de potencia con composiciones de $x=0.3-0.6$; $y=0.2-0.4$ en el rango de temperaturas de 400 a 600°C con un máximo de potencia de 725 mW/cm² a 600°C para la composición $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Ni}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_{3-\delta}$ [20]. De manera similar, las propiedades de LSCF hacen de este material uno de los mejores que se han desarrollado para reemplazar LSM (en particular de composición $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.8}\text{O}_3$), quien proporciona una mayor densidad de potencia, generando 1.07 W/cm², cerca del 24% más que LSM con 0.86 W/cm² a 825°C al acoplarse con el electrolito GDC, con un máximo de conductividad de 1369 S/cm a 600°C [21], mejorando en comparación con LSM y LSC [13]. Aun así, su uso se ve restringido por presentar reactividad con el electrolito YSZ formando una capa aislante de SrZrO_3 , poseer valores de CETs todavía alejados a los de los electrolitos comunes ($\text{TEC}_{\text{LSCF}}=17.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$; $\text{TEC}_{\text{GDC}}=12.5 \times 10^{-6} \text{K}^{-1}$), difusión del cobalto e inestabilidad a 750°C [7-22-23].

Figura 3. Estructura cristalina de la perovskita doble $\text{PrBaCo}_2\text{O}_{5.49}$

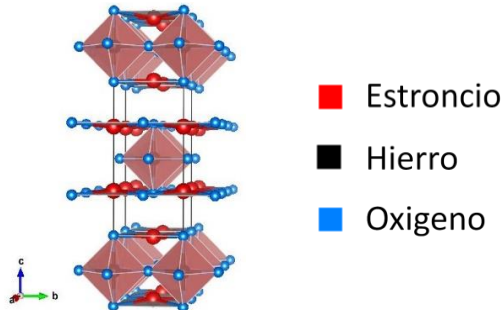


Fuente: modificado de [27].

Los cátodos nombrados anteriormente poseen una estructura de tipo perovskita ABO_3 , donde los cationes en la posición A de la celda son generalmente lantánidos o alcalinotérreos mientras que para la posición B se usan metales de transición como cobalto, níquel, manganeso, hierro, cobre, entre otros [13]. No obstante, existen en la literatura materiales que poseen estructuras derivadas de la perovskita

y que presentan propiedades catódicas interesantes para la aplicación. Es el caso, por ejemplo, de las perovskitas dobles con vacancias de oxígeno ordenadas, de composición $\text{REBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (Figura 3), las cuales poseen una estructura laminar con ordenamiento de vacancias de oxígeno donde el cobalto puede adoptar diferentes estados de oxidación (+2, +3 y +4) y coordinación (octaédrica y piramidal a base cuadrada). Recientemente, esos materiales han demostrado ser buenos materiales de cátodos en SOFCs, especialmente por ser buenos conductores mixtos, al presentar alta actividad electrónica (500 S/cm) y también una conducción iónica del oxígeno alta (0.01 S/cm). Estos materiales han alcanzado valores de densidad de potencia entre 150 y 500 mW/cm^2 para un rango de temperaturas de 700 a 800°C. Aun así, su uso se ha visto limitado por su alta reactividad química con los electrolitos YSZ y GDC, e inestabilidad y descomposición en fases como RECoO_3 y BaCoO_3 a temperaturas superiores a 800°C [24-26].

Figura 4. Estructura Ruddlesden Popper con formula Sr_2FeO_4

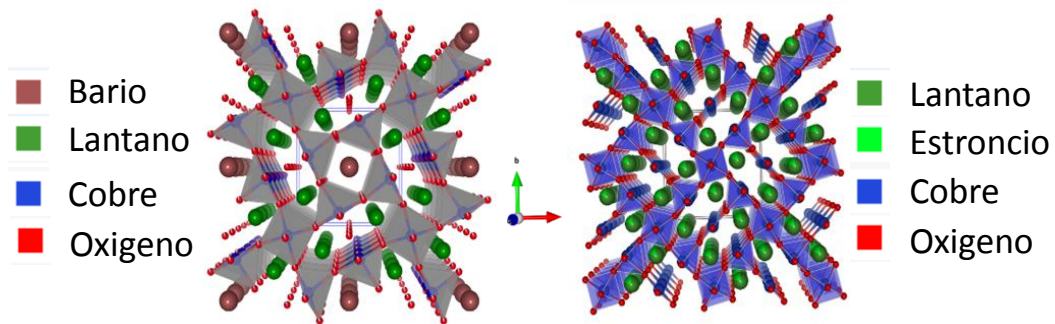


Fuente: Modificado de [29]

Otra familia interesante que ha demostrado un buen comportamiento catódico a baja temperatura son los materiales de estructura Ruddlesden Popper (RP), la cual se ve representada en la Figura 4. Tal familia tiene como fórmula general $\text{A}_{n+1}\text{B}_n\text{X}_{3n+1}$, y ha sido ampliamente estudiada por la diversidad de propiedades como actividad fotocatalítica, conductividad iónica, luminiscencia, propiedades eléctricas y magnéticas, presentando la particularidad estructural de estar formada de láminas (o bloques) paralelos apilados sobre el eje *c* de la celda unidad [28]. Estas

estructuras laminares asociadas a la presencia de átomos de oxígeno intersticial o vacancias de oxígeno según dichos planos permiten un mejoramiento de la conductividad iónica y por ende de las propiedades electroquímicas de los cátodos, comparados con los nombrados anteriormente. Dichas mejoras han sido atribuidas a la fuerte anisotropía* del material, llevando las propiedades conductoras de 3D en los cátodos convencionales, a 2D en las estructuras RP o de perovskitas dobles vacantes [29].

Figura 5. Proyección según c de la estructura de $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ (Izquierda) y $\text{La}_4\text{SrCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ (Derecha)



Fuente: El Autor

Siguiendo esos ejemplos recientes, surge el interés por estudiar estructuras derivadas de la perovskita pero con un carácter de baja dimensionalidad más marcado, es decir materiales con estructura en túneles por ordenamiento de vacancias de oxígeno según una dirección del espacio como el caso de los materiales $\text{RE}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ y $\text{RE}_{6.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Cu}_8\text{O}_{20+\delta}$ (re-escrita: $\text{RE}_4\text{SrCu}_5\text{O}_{13+\delta}$) (Figura 5), donde RE puede ser La o Nd, para los cuales se han estudiado principalmente las propiedades eléctricas, catalíticas y superconductoras [13-32-33].

Al igual de los casos anteriores, la presencia de vacancias de oxígeno parcialmente ordenadas en forma de túneles sugiere una posible aplicación como cátodos de celdas SOFC.

* Anisotropía: Característica de algunas sustancias de variar alguna de sus propiedades según la dirección del espacio.

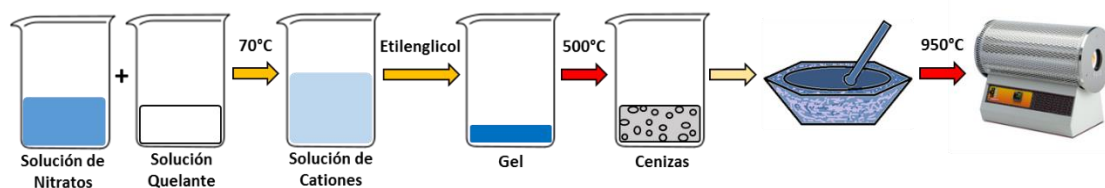
Así, este trabajo constituye el estudio preliminar de los materiales de la serie $\text{La}_4\text{MCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}$) como materiales de cátodo, abarcando la síntesis, estudio estructural y su reactividad con los electrolitos comúnmente usados en celdas SOFC.

1. METODOLOGÍA

1.1. SÍNTESIS DE LOS COMPUESTOS $\text{La}_4\text{MCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ ($\text{M}=\text{Ba}, \text{Sr}$)

Los compuestos $\text{La}_4\text{MCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ fueron sintetizados por el método sol-gel (Figura 6), usando como precursores La_2O_3 (99.9%), BaCO_3 (99.8%), CuO (99%) y SrCO_3 (99.99%), provistos por Alfa Aesar. El óxido de lantano fue pre-calcinado a 1000°C durante una hora, mientras que los carbonatos y CuO a 500°C , a fin de eliminar carbonatos (caso de los óxidos) y/o humedad. Como agente quelante fue utilizado ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) en el caso de los compuestos con bario y ácido cítrico en el caso de los de estroncio.

Figura 6. Esquema mostrado el proceso de síntesis por el método Sol-Gel



Fuente: El Autor

El proceso de síntesis comenzó con la disolución de cantidades estequiométricas de los precursores en ácido nítrico en exceso, a $70\text{-}90^\circ\text{C}$ con agitación constante. Simultáneamente, se preparó una solución de EDTA con una relación cationes/agente quelante de 1:1, adicionando hidróxido de amonio hasta obtener una solución transparente. Cuando el ácido cítrico se utilizó como agente quelante la relación cationes/agente quelante cambio a 1:3. Posteriormente, la respectiva solución quelante se adicionó a la solución de cationes. Finalmente, se incorporó

etilenglicol, manteniendo durante todo el proceso la temperatura y agitación hasta la formación del gel. Tras la eliminación del solvente, el gel deshidratado se calentó a 500°C durante 5 horas en aire. Las cenizas fueron homogenizadas y prensadas en forma de pastillas, para posteriormente ser calcinadas en aire a 950°C durante 12 horas con el objeto de obtener los materiales deseados.

1.2. ANÁLISIS ESTRUCTURAL

Para la determinación y análisis de las fases obtenidas se empleó Difracción de Rayos X de polvo. La toma de datos se realizó en un difractómetro de polvo marca Bruker, modelo D8 con configuración DaVinci Bragg Brentano, radiación de $\text{CuK}\alpha$ (intensidad de 30 mA y voltaje de aceleración de 40kV). La identificación de fases se efectuó con el software Search Match empleando la base de datos PDF2 (2004). Una vez identificadas las fases se determinaron los parámetros de red de la estructura formada mediante el uso del programa FullProf y el método de análisis FPM o Full Pattern Matching (ANEXO B). Dicho método permitió ajustar el patrón de difracción mediante un modelo que incluye tanto parámetros estructurales como experimentales.

1.3. PRUEBA DE ESTABILIDAD EN AIRE

Una vez obtenidos los materiales puros, se tomaron 0.5 gramos de muestra y se elaboraron pastillas (6000 psi). Las pastillas se colocaron sobre una lámina de alúmina para ser calcinadas a 1000°C durante 1 hora en aire con una rampa de calentamiento 5°C/min. Posteriormente, se maceró y el polvo resultante se analizó por difracción de rayos X, seguido de un refinamiento por el método de Full Pattern Matching, con el fin de averiguar si el material puede ser sometido a un ciclo térmico necesario para la elaboración de la capa de electrodo (sinterización).

1.4. REACTIVIDAD CON LOS ELECTRÓLITOS YSZ8, GDC10, BZY Y BCG.

Una vez confirmada la pureza de la fase mediante difracción de rayos X, y su estabilidad a una temperatura superior a la temperatura de síntesis, se procedió a la respectiva prueba de reactividad química con los electrolitos comerciales: zirconia dopada con 8% de óxido de itrio (8YSZ, $Zr_{0.85}Y_{0.15}O_{1.925}$, Nextech Materials, USA, # 312005), ceria dopada con 10% mol de gadolinio (10GDC, $Ce_{0.9}Gd_{0.1}O_{1.95}$ Nextech Materials, USA, # 112101). Se mezclaron cantidades iguales en masa (50:50) de los materiales bajo estudio y de los electrolitos comerciales o los sintetizados BZY o BCG (ver procedimiento abajo). Las mezclas fueron homogenizadas y comprimidas formando pastillas de 8mm de diámetro, las cuales fueron calcinadas en aire a 1000°C durante 3 horas. Finalmente, se analizaron por Difracción de rayos X para observar la posible existencia, o no, de reactividad.

La síntesis de los electrolitos BZY ($BaZr_{0.85}Y_{0.15}O_{3-\delta}$) y BCG ($BaCe_{0.9}Gd_{0.1}O_{3-\delta}$) fue llevada a cabo por reacción en estado sólido, en la cual cantidades estequiométricas de $BaCO_3$ (99.8%) y 8YSZ o 10GDC, calcinadas previamente por 1 hora a 500°C y 1000°C respectivamente, fueron mezcladas, maceradas y prensadas para la obtención de pastillas. En el caso del BCG, las pastillas fueron calcinadas en aire una vez a 1100°C y dos veces a 1200°C durante 12 horas con macerado intermedio. Para BZY, se realizó una calcinación adicional a 1300°C durante 12 horas, en todos los casos usando una rampa de calentamiento de 5°C/min.

2. ANALISIS DE RESULTADOS

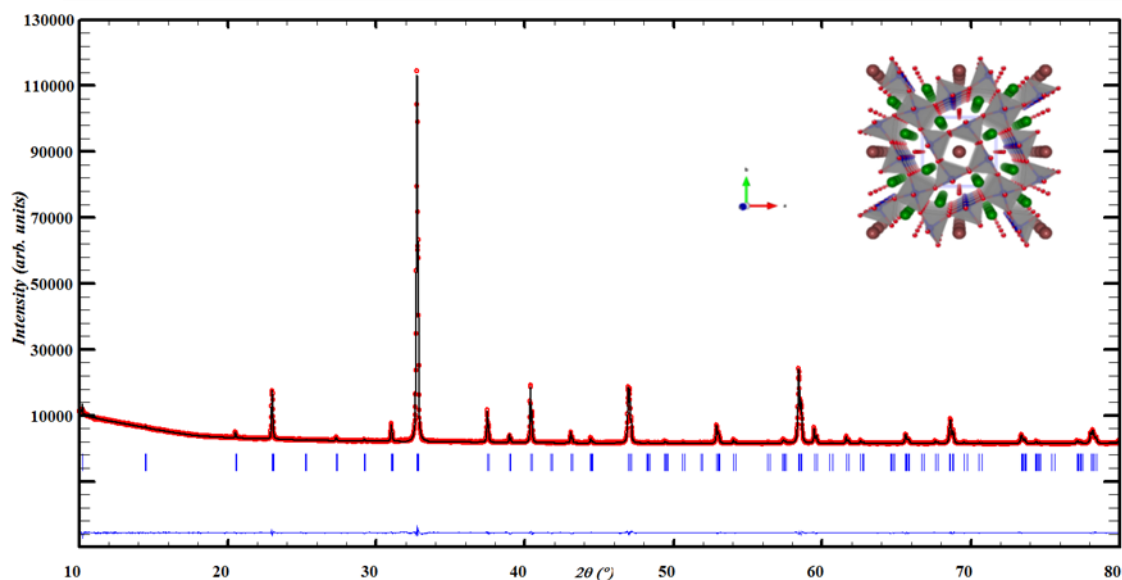
Los estudios realizados se presentan en dos partes fundamentales: (1) síntesis y estudio de la reactividad de los materiales con los electrolitos comerciales y (2) síntesis de un segundo tipo de electrolito y estudio de la reactividad.

2.1. SÍNTESIS, CARACTERIZACIÓN Y ESTUDIO DE REACTIVIDAD DE LOS MATERIALES $\text{La}_4\text{MCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ (M=Ba,Sr) CON LOS ELECTROLITOS COMERCIALES.

2.1.1. Síntesis de los materiales

Los patrones de difracción de rayos X y sus respectivos refinamientos FPM (Figuras 7 y 8) evidencian que los materiales $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$, (LBCu) y $\text{La}_4\text{SrCu}_5\text{O}_{13+\delta}$, (LSCu) fueron obtenidos puros al utilizar una temperatura de calcinación de 950°C durante 12 horas en aire.

Figura 7. Resultado grafico del refinamiento FPM para $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$



Para cada una de las muestras, el ajuste FPM se llevó a cabo usando una celda tetragonal con grupo espacial $P4/m$ para LBCu [32] y $P4/mbm$ para LSCu [33], lo que permitió la determinación de los parámetros de red (Tablas 1). Las constantes de celda para cada una de las fases sintetizadas fueron semejantes a los valores reportados por C. Shivakumara *et al.*, 2000 [32] y por C. Michel *et al.*, 1988 y Kenji *et al.*, 1993 [33-34].

Como se observa en la Tabla 1, los parámetros de red presentan pequeñas diferencias posiblemente debidas al contenido de oxígeno en la estructura, que es influenciado fuertemente por el proceso de síntesis. Estas estructuras presentan vacancias de oxígeno en los túneles, los cuales pueden variar sus concentraciones, en función de la atmósfera (presión parcial de oxígeno) o de la temperatura.

Figura 8. Resultado grafico del refinamiento FPM para $\text{La}_4\text{SrCu}_5\text{O}_{13+\delta}$

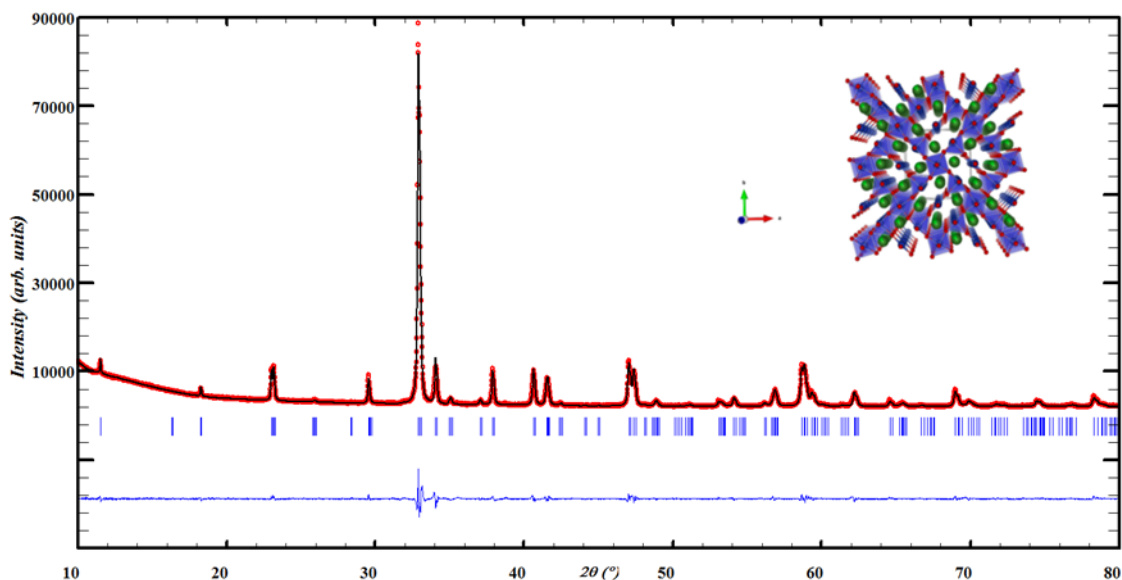


Tabla 1: Parámetros de red obtenidos del refinamiento FPM para $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ y $\text{La}_4\text{SrCu}_5\text{O}_{13+\delta}$

	$\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$	$\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$	$\text{La}_4\text{SrCu}_5\text{O}_{13+\delta}$	$\text{La}_4\text{SrCu}_5\text{O}_{13+\delta}$
	<i>P4/m</i>	<i>P4/m</i> [32]	<i>P4/mbm</i>	<i>P4/mbm</i> [34]
a/Å	8.64779(9)	8.6475(1)	10.8444(4)	10.8606(4)
c/Å	3.86089(4)	3.8594(1)	3.8600(1)	3.8589(1)
V/Å³	288.734(4)	288.603(1)	455.93(3)	445.357
Rp (%)	2.04	Rwp (%) 2.77	Rp (%) 2.42	Rwp (%) 3.46
Rexp (%)	2.03	χ^2 1.86	Rexp (%) 1.80	χ^2 3.69

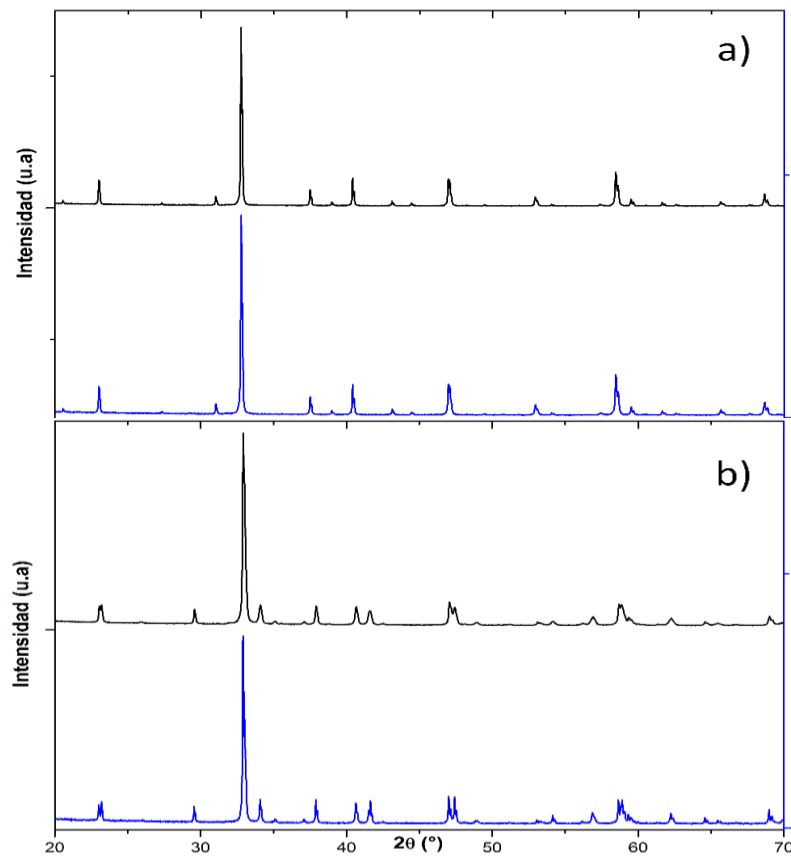
La existencia de estos túneles es posible solo en la dirección c lo cual es evidencia de la fuerte anisotropía de los materiales y el hecho que el proceso de síntesis pueda

influir sobre su contenido en oxígeno ya constituye una prueba de la posible movilidad de los mismos, directamente relacionada a sus propiedades de conducción iónica.

2.1.2. Estabilidad en el aire a alta temperatura

La prueba de estabilidad de los materiales se llevó a cabo a temperatura de 1000°C por 3 horas, es decir condiciones de temperatura más altas que las condiciones de síntesis, simulando el proceso de sinterización del electrodo sobre la capa del electrolito cuando se fabrica la celda.

Figura 9. Comparación entre los patrones de difracción de antes (negro) y después (azul) de la prueba de estabilidad a 1000°C para **a)** LBCu y **b)** LSCu.



Los resultados de los difractogramas se comparan en la Figuras 9 para LBCu y LSCu. En ambos casos, después del tratamiento térmico no se observan reflexiones adicionales. Por otra parte, un refinamiento estructural por el método FPM permite corroborar que las constantes de celda de cada material permanecen casi invariables (Tablas 2 y 3, Figuras en Anexo A).

Según los resultados anteriores se puede afirmar que ambos materiales LBCu y LSCu son térmicamente estables en aire hasta 1000°C lo que sugiere que estas condiciones pueden ser utilizadas posteriormente para los ensayos de reactividad.

Tabla 2: Comparación de parámetros de red antes y después de la prueba de estabilidad a 1000°C de LBCu.

Parámetros		La ₄ BaCu ₅ O _{13+δ}		La ₄ BaCu ₅ O _{13+δ}	
		P4/m (Antes)		P4/m (Después)	
a/Å		8.64779(9)		8.64802(25)	
c/Å		3.86089(4)		3.8594(14)	
V/Å ³		288.734(4)		288.777(1)	
Rp (%)	2.04	Rwp (%)	2.77	Rp (%)	3.74
Rexp (%)	2.03	χ^2	1.86	Rexp (%)	3.93
				Rwp (%)	5.02
				χ^2	1.63

Tabla 3: Comparación de parámetros de red refinados antes y después de la prueba de estabilidad a 1000°C de LSCu.

Celda Tetragonal		La ₄ SrCu ₅ O _{13+δ}		La ₄ SrCu ₅ O _{13+δ}	
		P4/mbm (Antes)		P4/mbm (Después)	
a/Å		10.84436(37)		10.84043(24)	
c/Å		3.85997(13)		3.86353(11)	
V/Å ³		453.933(26)		454.022(19)	
Rp (%)	2.42	Rwp (%)	3.46	Rp (%)	4.16
Rexp (%)	1.80	χ^2	3.69	Rexp (%)	4.09
				Rwp (%)	5.46
				χ^2	1.78

2.1.3. Estudio de la Reactividad a alta temperatura con los electrolitos YSZ y GDC

Una vez obtenidas las fases puras, se realizó el análisis de reactividad con los electrolitos comerciales 8YSZ y 10GDC. Las Figuras 10 a 11 muestran los difractogramas de las mezclas LBCu y LSCu con GDC o YSZ antes y después de ser calentadas a 1000°C en el aire.

En el caso de LBCu, se evidencia una fuerte reactividad con los electrolitos. Para el sistema LBCu/GDC (Figura 10), el desplazamiento a bajo theta de los picos de DRX de ceria sugiere la difusión de lantano dentro de la red de la fluorita, conduciendo a la destrucción del cuprato y formación de $(\text{Gd}_{1-x}\text{Ce}_x)_4(\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x)_4\text{Cu}_6\text{O}_{18-d}$ y óxido de cobre CuO. En el caso del sistema LBCu/YSZ (Figura 11) es más la formación de la fase pirocloro tipo $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, eventualmente dopada (Bario o Itrio), acompañada de la posible formación del zirconato de bario dopado tipo $\text{Ba}(\text{Zr},\text{Y})\text{O}_{3-\delta}$, que implica la destrucción de la fase de interés y la formación de fases secundarias tales como CuO y La_2CuO_5 .

Figura 10. Patrón de DRX antes y después del ensayo de reactividad LBCu-GDC

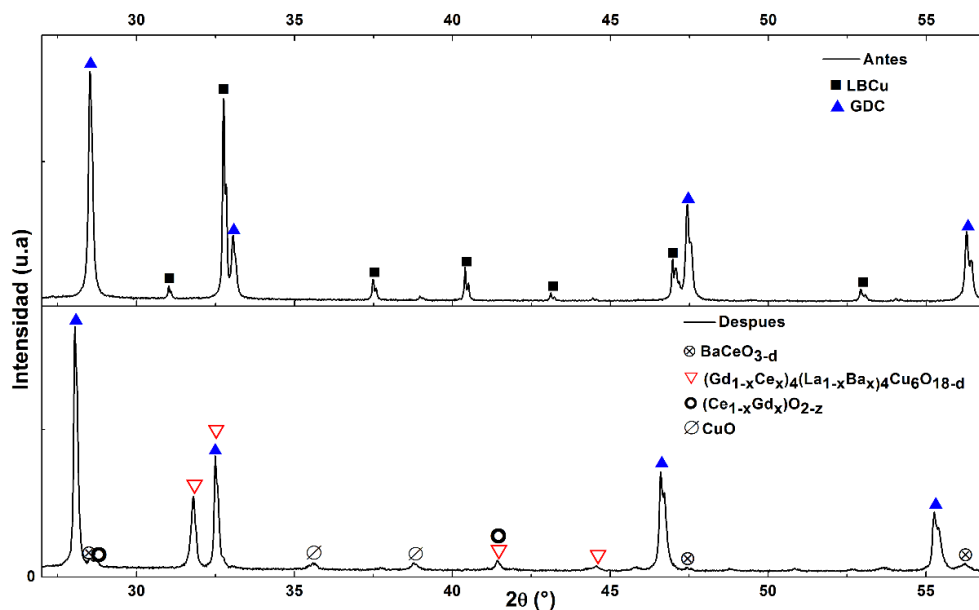
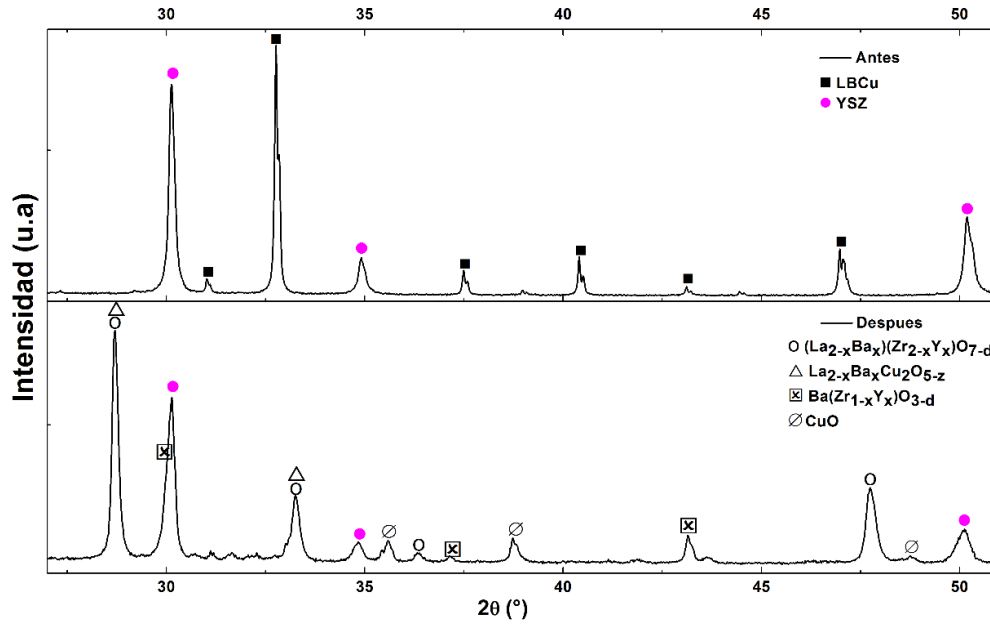
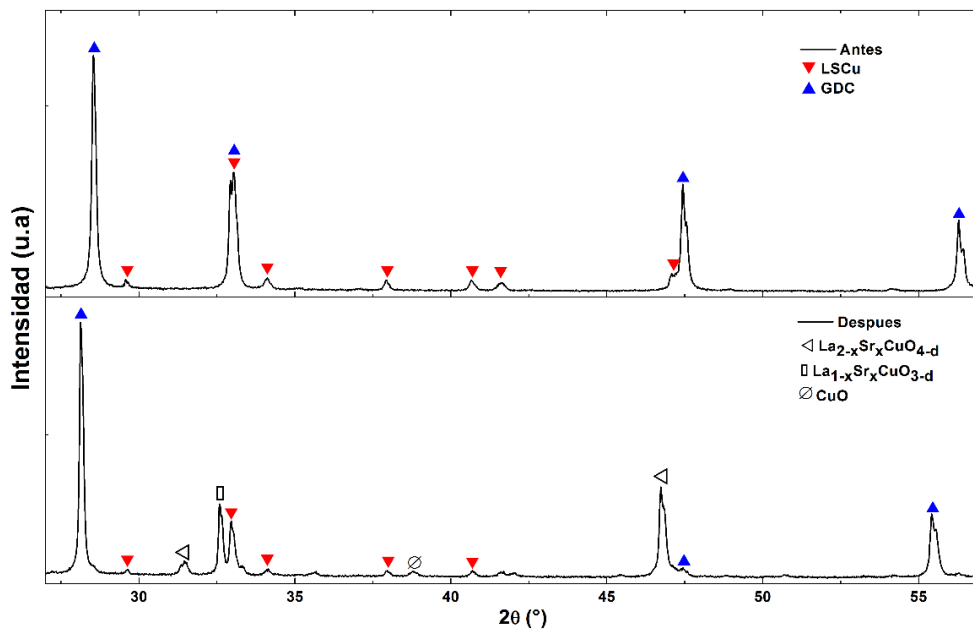


Figura 11: Patrón de DRX antes y después del ensayo de reactividad LBCu-YSZ



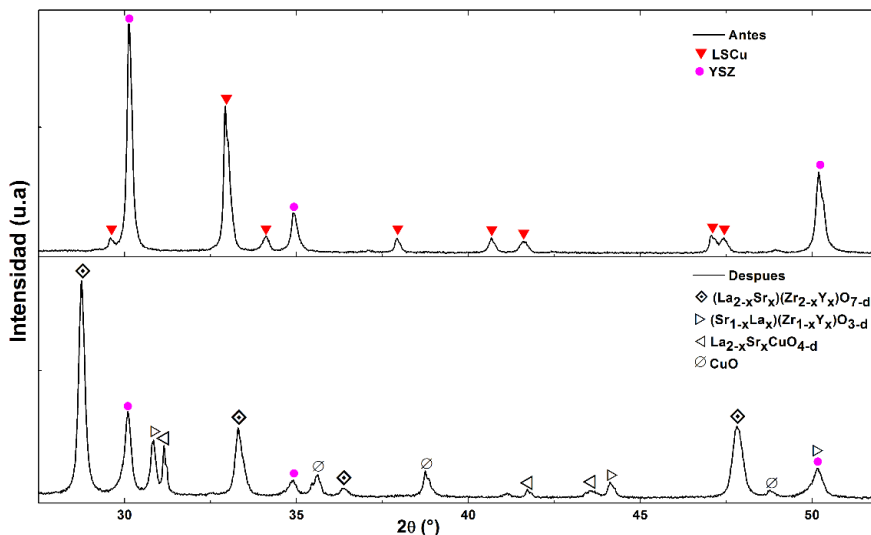
En el caso de la prueba de reactividad de LSCu con GDC (Figura 12), la fase inicial permanece en muy baja proporción; sin embargo, se puede observar la formación de un cuprato de tipo $La_{2-x}Sr_xCuO_{4-\delta}$, $La_{1-x}Sr_xCuO_{3-\delta}$ y un poco de CuO.

Figura 12: Patrón de DRX antes y después del ensayo de reactividad LSCu-GDC



Finalmente la reactividad de LSCu con YSZ (Figura 13), genera la descomposición de la fase cuprato resultando en la formación de diferentes compuestos como la fase de tipo pirocloro $\text{La}_2\text{Zr}_2\text{O}_7$, eventualmente dopada, acompañada de la posible formación de zirconato de estroncio dopado tipo $\text{Sr}(\text{Zr},\text{Y})\text{O}_{3-\delta}$, CuO y $(\text{La},\text{Sr})_2\text{CuO}_4$.

Figura 13: Patrón de DRX antes y después del ensayo de reactividad LSCu-YSZ



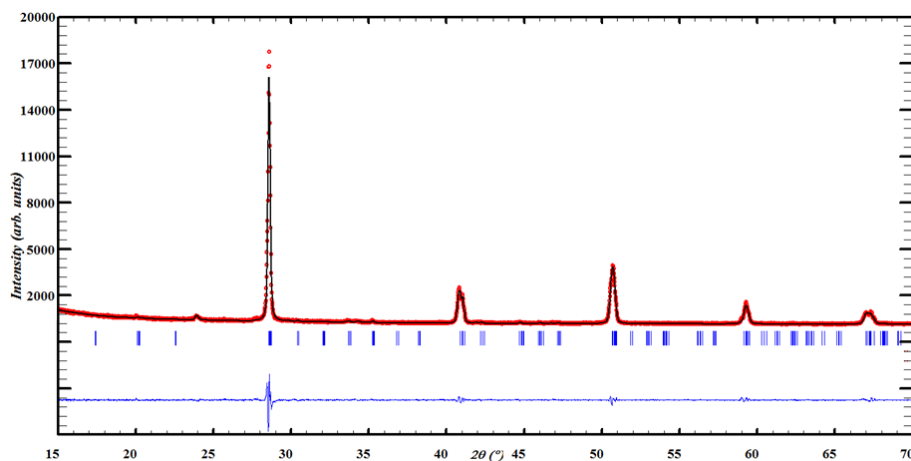
2.2. PREPARACIÓN Y ESTUDIO DE LA REACTIVIDAD CON LOS ELECTROLITOS BCG Y BZY

En uno de los casos de estudio de la reactividad entre LBCu y los electrolitos convencionales se formó el compuesto $\text{BaZr}_{1-x}\text{Y}_x\text{O}_{3-\delta}$. Lo interesante es que esta fase, al igual de su análoga con cerio, $\text{BaCe}_{1-x}\text{Gd}_x\text{O}_{3-\delta}$, es conocida por sus propiedades de conducción iónica a alta temperatura, superior a 600°C (y protónica a temperatura inferior a 600°C) [35-37]. En busca de una solución para mitigar la reactividad mencionada anteriormente, decidimos escoger los materiales tipo perovskita $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2.95}$ (BCG) y $\text{BaZr}_{0.85}\text{Y}_{0.15}\text{O}_{2.925}$ (BZY) como segunda opción para ser usados como electrolitos. Estos materiales fueron preparados a partir de los mismos precursores 10GDC y 8YSZ como fue descrito en la metodología, y el estudio de la reactividad fue conducido de la misma manera que en el caso de los electrolitos convencionales.

2.2.1. Caracterización de los electrolitos BCG y BZY

La obtención de los electrolitos fue confirmada a través de un análisis por DRX, seguido de un refinamiento de tipo Full Pattern Matching (FPM).

Figura 14: Resultado gráfico del refinamiento FPM para el electrolito BCG



En la Figura 14 se muestra el patrón de difracción de BCG y la Tabla 4 los respectivos parámetros de red obtenidos después del refinamiento y su comparación con los reportados en la literatura [38].

Tabla 4: Parámetros de red refinados para el electrolito $\text{Ba}(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$

Celda	$\text{Ba}(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Ba}(\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1})\text{O}_{3-\delta}$					
Ortorrómbica	<i>Pm</i> cn	<i>Pm</i> cn [38]					
<i>a</i> /Å	8.786(1)	8.780(9)					
<i>b</i> /Å	6.244(1)	6.235(8)					
<i>c</i> /Å	6.232(7)	6.219(0)					
<i>V</i> /Å ³	341.90(8)	340.5(3)					
R_p (%)	5.79	R_{wp} (%)	7.89	R_{exp} (%)	4.90	χ^2	2.59

La mínima diferencia entre los parámetros de red es debida a leves diferencias en las condiciones de preparación o a una desviación de la composición nominal del

polvo comercial 10GDC, el cual no correspondería exactamente a 10% de Gd, lo cual no sería un inconveniente para llevar a cabo este estudio preliminar.

Figura 15: Resultado grafico del refinamiento FPM para el electrolito BZY

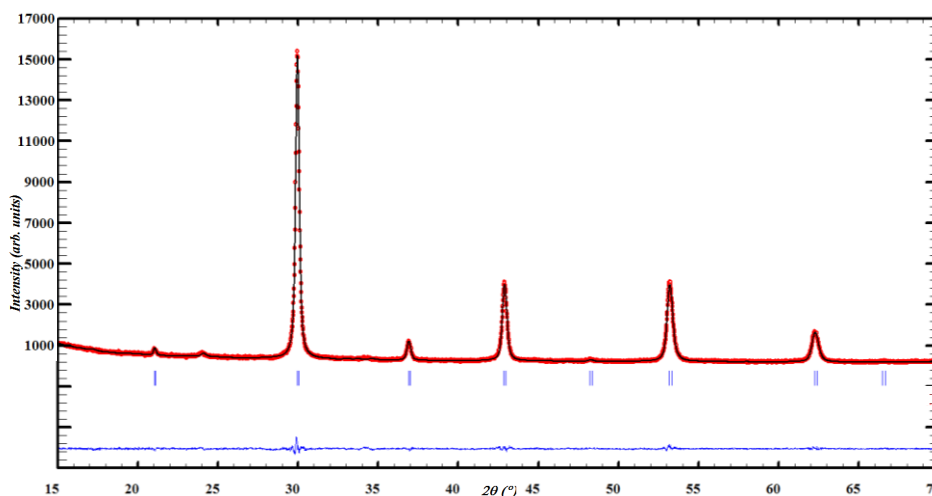


Tabla 5: Parámetros de red refinados para el electrolito $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15})\text{O}_{3-\delta}$

Celda	$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.85}\text{Y}_{0.15})\text{O}_{3-\delta}$	$\text{Ba}(\text{Zr}_{0.84}\text{Y}_{0.16})\text{O}_{3-\delta}$
Cubica	<i>Pm-3m</i>	<i>Pm-3m</i> [39]
$a/\text{Å}$	4.2160(2)	4.222
$V/\text{Å}^3$	74.939(5)	75.29
Rp (%) 3.69	Rwp (%) 5.07	Rexp (%) 4.21
		χ^2 1.45

De nuevo, la ligera diferencia entre los parámetros de red calculados y los reportados en la literatura provienen tal vez de una diferencia de composición o en el método de preparación, ya que el material reportado por Nasani *et al.* [39] ha sido preparado por combustión de nitrato-citrato, mientras que, en este trabajo, BZY ha sido sintetizado por reacción al estado sólido, para el cual se utilizó una temperatura máxima de calcinación de 1300°C mucho menos que la empleada en la literatura (1600 a 1800°C) [39]. Igualmente, el compuesto BZY fue obtenido como fase pura bajo las condiciones de síntesis utilizadas en este estudio. El diagrama de DRX y

los parámetros de red refinados son mostrados en la Figura 15 y la Tabla 5, respectivamente.

2.2.2. Estudio de la Reactividad a alta temperatura con los electrolitos BCG y BZY

Una vez obtenidos los nuevos electrolitos BCG y BZY se procedió a realizar la prueba de reactividad con los materiales de estudio, LBCu y LSCu, en las mismas condiciones que las anteriormente descritas para YSZ y GDC. Como se muestra en la Figura 16 y las Tablas 6 y 7, la reactividad fue mínima entre los electrolitos BCG y BZY con el material LBCu, conduciendo en ambos casos, únicamente, a la formación de una cantidad pequeña de fase tipo $(La,Ba)_2CuO_4$. La ventaja es que esta fase no es aislante, así que su presencia no inhibe su uso en las SOFC [40].

Figura 16: Patrón de DRX antes y después del ensayo de reactividad de LBCu con (a) BCG y (b) BZY.

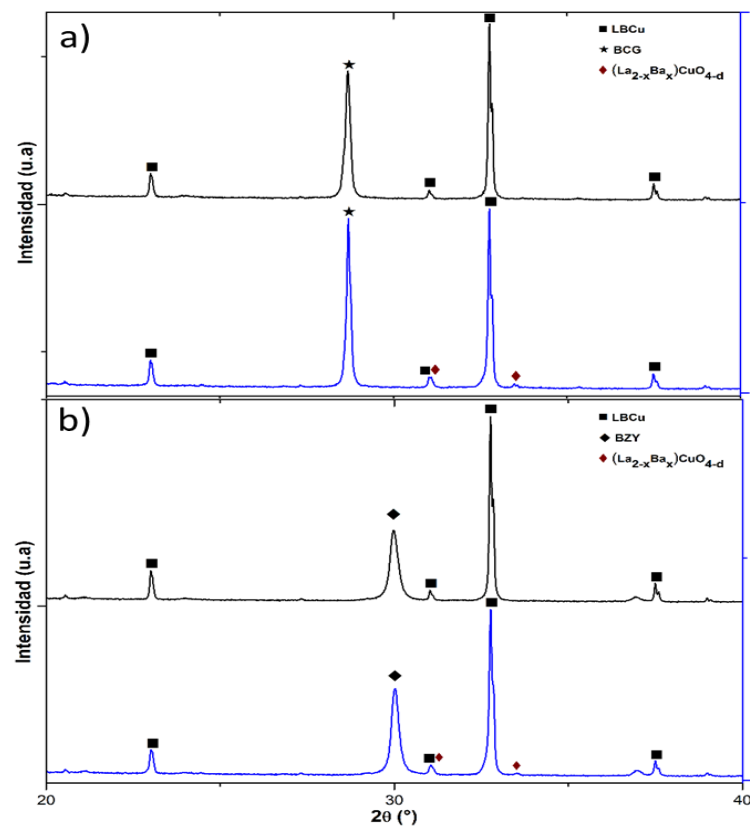


Tabla 6: Parámetros de red refinados después del ensayo de reactividad entre LBCu y BCG

	La₄BaCu₅O_{13+δ}	Ba(Ce_{0.9}Gd_{0.1})O_{3-δ}	La_{2-x}Ba_xCuO_{4-δ}
	<i>P4/m</i>	<i>Pm_{cn}</i>	<i>I4/mmm</i> ICSD Number: 068378
a/Å	8.64771(13)	8.78014(37)	3.78350(29)
b/Å	8.64771(13)	6.23841(21)	3.78350(29)
c/Å	3.86060(8)	6.22046(21)	13.315(3)
V/Å³	288.706(8)	340.720(21)	190.617(54)
Rp (%) 2.34	Rwp (%) 3.43	Rexp (%) 2.15	χ^2 2.53

El análisis de los parámetros de red, después de realizar el refinamiento FPM, permite corroborar la mínima reactividad entre los electrolitos BCG/BZY y LBCu; la diferencia de los parámetros de red de cada uno de los materiales antes y después de la prueba puede provenir de la difusión cruzada entre los cationes del electrodo y el electrolito. Así mismo no se descarta que la reactividad también sea consecuencia de la pureza de los electrolitos ya que estos presentaban una pequeña impureza de BaCO₃ que pudo conducir a la formación de la fase de tipo La_{2-x}Ba_xCuO_{4-δ}.

Tabla 7: Parámetros de red refinados después del ensayo de reactividad entre LBCu y BZY

	La₄BaCu₅O_{13+δ}	Ba(Zr_{0.85}Y_{0.15})O_{3-δ}	La_{2-x}Ba_xCuO_{4-δ}
	<i>P4/m</i>	<i>Pm-3m</i>	<i>I4/mmm</i> ICSD Number: 068378
a/Å	8.64941(22)	4.21189(12)	3.78490(22)
c/Å	3.86063(16)	----	13.28509(193)
V/Å³	288.822(16)	74.719(3)	190.315(32)
Rp (%) 2.61	Rwp (%) 10.5	Rexp (%) 2.01	χ^2 3.57

En el caso de la reactividad de los electrolitos BCG y BZY con LSCu, el resultado no fue tan positivo, debido a que se formaron grandes proporciones de otras fases de tipo cupratos $(La,Ba)_2CuO_4$, $(Y,Zr)_2CuO_4$ y/o $(La,Sr)_2CuO_4$ como se evidencia en las Figuras 17 y 18.

Figura 17: Patrón de DRX antes y después de la prueba de reactividad entre LSCu y BCG

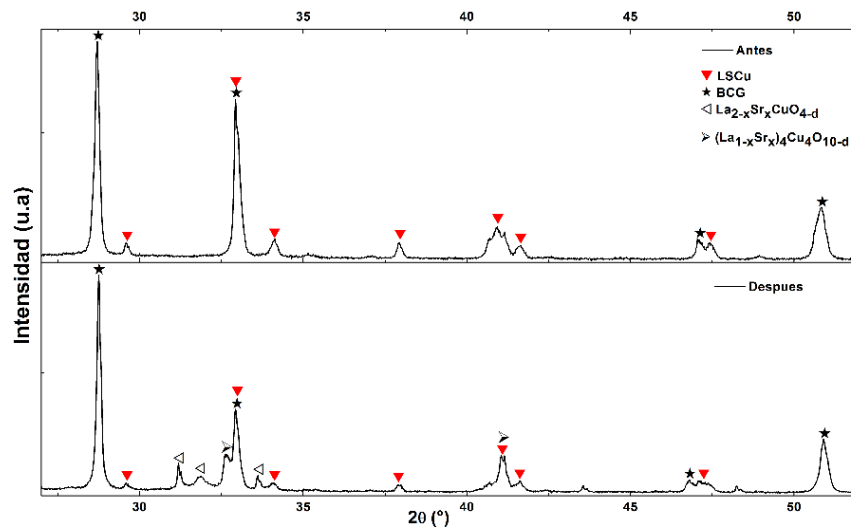
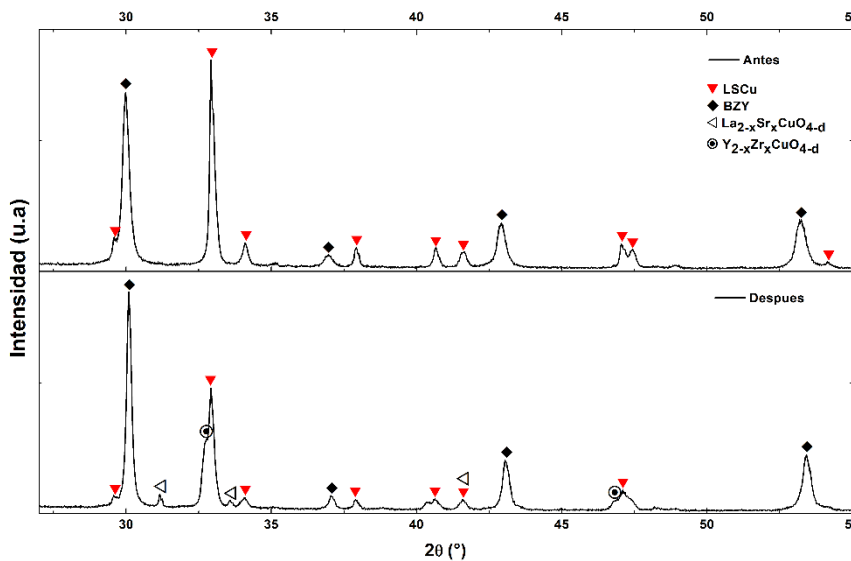


Figura 18: Patrón de DRX antes y después de la prueba de reactividad entre LSCu y BZY



3. CONCLUSIONES

Es posible obtener las fases $\text{La}_4\text{MCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ (M=Ba, Sr) mediante el método de Pechini modificado con EDTA y ácido cítrico.

Los materiales LBCu y LSCu demostraron tener estabilidad en aire a 1000°C , no obstante, presentaron una fuerte reactividad con los electrolitos convencionales 8YSZ y 10GDC; sin embargo, la fase LBCu mostró una mínima y aceptable reactividad química a alta temperatura con los electrolitos BCG y BZY, caso contrario para LSCu quien siguió presentando reactividad.

Las fases BZY y BCG no se obtuvieron por el método sol-gel; no obstante el método de síntesis al estado sólido funciona muy bien.

Las fases de tipo $\text{Ln}_4\text{MCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ no se forman.

4. RECOMENDACIONES

Estudiar la estequiometría del material LBCu en aire por un análisis termogravimétrico con el fin de corroborar el aumento, o no, de la concentración de vacancias de oxígeno a medida que aumenta la temperatura.

Determinar por DRX en temperatura el coeficiente de expansión térmica del material LBCu (a comparar al CET de BZY y BCG).

Realizar medidas eléctricas en aire, así como elaborar o fabricar celdas electroquímicas simétricas con los electrolitos BCG o BZY para su posterior evaluación por Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) a fin de conocer el potencial como cátodo de SOFC.

Finalmente, la posibilidad de sustituir el elemento de cobre por otros metales de transición tales como Co o Mn, a fin de estudiar posibles mejoras en las propiedades químicas y eléctricas del material.

CITAS BIBLIOGRAFICAS

[1] STOCKER, Thomas F, *et al.* IPCC, 2013: “Resumen para responsables de políticas. En: Cambio Climático 2013: Bases físicas. Contribución del Grupo de trabajo I al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático” Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido y Nueva York, NY, Estados Unidos de América.

[2] BINDOFF, Nathaniel L, *et al.* Detection and Attribution of Climate Change: from Global to Regional. In: Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA.

[3] SAN PING, Jiang y YUSHAN Yan. Materials for High-Temperature Fuel Cells. Weinheim, Alemania: Wiley-VCH, 2013.

[4] CARRETTE, L; FRIEDRICH, K.A; STIMMING, U. Fuel Cells-Fundamentals and Applications. Fuel Cells. Vol.; 1. No 1 (2001); p 5-20

[5] EG&G TECHNICAL SERVICES. Fuel Cell Handbook. 7 Edición. Virginia: Reviews, 2004.

[6] YUAN, Chun, *et al.* Fabrication and characterization of a cathode-support solid oxide fuel cell by tape casting and lamination. International Journal of Hydrogen Energy. Vol 38, (2013); p 16584-16589.

[7] MORALES, Juan; VÁZQUEZ, Jesús C; LÓPEZ, David; PEÑA Martínez, Juan. Pilas de Combustible de Óxido Sólido. Centro de la cultura popular canaria, 2008.

- [8] SINGHAL, Subhash y KENDALL Kevin. High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. Amsterdam: Elsevier, 2003.
- [9] KAKAC, Sadik; PRAMUANJAROENKIJ, Anchasa; YANG Zhou-Xiang. A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy. Vol 32, (2007); p 761-786.
- [10] PEÑA MARTÍNEZ, Juan, *et al.* II. Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC). Anales Química, Real Sociedad Española de Química. Vol 102, (2006); p 5-14.
- [11] ZHU, W Z y DEEVI, S C. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. Materials Science and Engineering. Vol A362, (2003); p 228-239.
- [12] ZHOU, X-D y SINGHAL, SC. Fuel cells – solid oxide fuel cells I overview. Elsevier. Richland (2009); p 1-16.
- [13] FLORES ALVARADO, J y RODRIGUEZ ÁVALOS, L. Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). Revista mexicana de física. Vol 59, (2013); p 66-87.
- [14] MORALES, M, *et al.* Propiedades mecánicas a escala nano-métrica de YSZ y GDC usados como electrolitos en pilas de combustible de óxido sólido. Anales de Mecánica de Fractura. Vol 2, (2009); p 543-548.
- [15] MORICHE, R; MARRERO-LÓPEZ, D; GOTOR, F.J; SAYAGUÉS, M.J. Chemical and electrical properties of LSM cathodes prepared by mechanosynthesis. Journal of Power Sources. Vol 252, (2014); p 43-50.

- [16] WANG, Xiao-Ming; LI, Cheng-Xi; HUANG, Jiang-Yuan; YANG, Guan-Jun; LI, Chang-Jiu. Deposition mechanism of convex YSZ particles and effect of electrolyte/cathode interface structure on cathode performance of solid oxide fuel cell. *International Journal of Hydrogen Energy*. (2014); p 2-8.
- [17] LIU, Y L; THYDÉN, K; CHEN, M; HAGEN, A. Microstructure degradation of LSM-YSZ cathode in SOFCs operated at various conditions. *Journal of Solid State Ionics*. Vol 206, (2012); p 97-103.
- [18] MATSUURA, Takashi, *et al.* Electrical properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4-\delta}$ I: and Seebeck coefficient of single crystals ($x=0.0, 0.5, 1.0$ and 1.5). *Journal of Physics and Chemistry of Solids*. Vol 49 No 12, (1988); p 1403-1408.
- [19] ZHOU, Qingjun, *et al.* $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide as cathode for IT-SOFC. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol 37, (2012); p 11963-11968.
- [20] GAO, Zhan; MAO, Zongqiang; WANG, Cheng; LIU, Zhixiang. Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol 35, (2010); p 12905-12910.
- [21] PETRIC, Anthony; HUANG, Peng; TIETZ, Frank. Evaluation of La-Sr-Co-Fe-O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes. *Solid State Ionics*. Vol 135, (2000); p 719-725.
- [22] MENG, Junling, *et al.* Improved electrochemical performance by doping cathode materials $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.15$) for solid state fuel cell. *Journal of Power Sources*. Vol 247, (2014); p 845-851.

[23] SHEN, Yan; ALMEIDA, Veronica; GITZHOFER, Francois. Preparation of nanocomposite GDC/LSCF cathode material for IT-SOFC y induction plasma spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol 20 (2010); p 145-153

[24] AZAD, Abul K; KIM, Jung H; IRVINE, John T. Structural, electrochemical and magnetic characterization of the layered-type $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ Perovskite. *Journal of Solid State Chemistry*. Vol 213, (2014); p 268-274.

[25] MOGNI, Liliana; PRADO, Fernando; JIMÉNEZ, Catalina; CANEIRO, Alberto. Oxygen order-disorder phase transition in layered $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ perovskite: Thermodynamic and transport properties. *Solid State Ionics*. Vol 240, (2013); p 19-28.

[26] KIM, Jung-Hyun; KIM, Young Nam; BI, Zhonghe; MANTHIRAM, Arumugam; PARANTHAMAN, M Parans; HUQ, Ashfia. Overcoming phase instability of $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (R= Y and Ho) by Sr substitution as cathodes in solid oxide fuel cells. *Solid State Ionics*. Vol 253, (2013); p 81-87.

[27] TELLEZ, Helena; DRUCE, John; JU, Young-Wan; KILNER, John; ISHIHARA, Tatsumi. Surface chemistry evolution in $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ double perovskites for oxygen electrodes. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol 39, (2014); p 20856-20863.

[28] ÁVILA BRANDE, David. Fases de sillén-aurivillius: oxihaluros de bismuto y metales de transición (W, Ti, Mn, Fe, Cu). Trabajo de grado doctoral en química. Madrid, España. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Química. Departamento de química inorgánica I, 2006.

[29] MOGNI, Liliana. Estudio de nuevos conductores mixtos para aplicaciones electroquímicas de alta temperatura. Asociación Argentina de Materiales. Vol 5, (2008); p 14-23.

[30] ROSELL, Gerard Tobias. Nuevos oxinitruros laminares de niobio y tántalo y sistemas relacionados: Síntesis, cristalografía y estructura electrónica. Barcelona, España. Universidad Autónoma de Barcelona. Facultad de Ciencias. Departamento de Química, 2004.

[31] GREENBLATT, Martha. Ruddlesden-popper $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ nickelates: structure and properties. Solid State & Materials Science. Vol 2, (1997); p 174-183.

[32] SHIVAKUMARA, C; HEDGE, M S; RAJAGOPAL, H; SEQUIERA, A. Neutron diffraction studies of $\text{La}_4\text{BaCu}_4\text{MO}_{13+\delta}$ (M=Ni and Co) oxides. Materials Research Bulletin. Vol 35, (2000); p 2063-2068.

[33] MICHEL, C; RAKHO, L; RAVEAU, B. $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-\delta}$: A metallic conductor belonging to the family of the oxygen-deficient perovskites. Journal of Physics and Chemistry of Solid. Vol 49, (1988); p 451-455.

[34] OTZSCHI, Kenji; HAYASHI, Akihiko; FUJIWARA, Yohko; UEDA, Yutaka. Relations between oxygen deficiency and structures in the La-Sr-Cu-O system. I. A new oxygen-deficient phase, $(\text{La},\text{Sr})_5\text{Cu}_5\text{O}_{13}$. Journal of Solid State Chemistry. Vol 105, (1993); p 573-579.

[35] AMSIF, M; MARRERO LÓPEZ, D; RUIZ MORALES, J; SAVVIN, S; GABAS, M; NUNEZ, P. Influence of rare-earth doping on the microstructure and conductivity of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conductors. Journal of Power Sources. Vol 196, (2011); p 3461-3469.

[36] RICOTE, S; BONANOS, N; WANG, H; BOUKAMP, B. Conductivity study of dense $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ obtained by spark plasma sintering. *Solid State Ionics*. Vol 213, (2012); p 36-41.

[37] MA, Guilin; SHIMURA, Tetsuo; IWAHARA, Hiroyasu. Simultaneous doping with La^{3+} and Y^{3+} for Ba^{2+} and Ce^{4+} sites in BaCeO_3 and ionic conduction. *Solid State Ionics*. Vol 120, (1999); p 51-60.

[38] MEDVEDEV, D; MARAGOU, V; ZHURAVLEVA, T; DEMIN, A; GORBOVA, E; TSIAKARAS, P. Investigation of the structural and electrical properties of Co-doped $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Vol 182, (2011); p 41-46.

[39] NASANI, Narendar; DIAS, Paulo; SARAIVA, Jorge A; FAGG, Duncan P. Synthesis and conductivity of $\text{Ba}(\text{Ce,Zr,Y})\text{O}_{3-\delta}$ electrolytes for PCFCs by new nitrate-free combustion method. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol 38, (2013); p 8461-8470.

[40] OPILA, E J; PFUNDTNER, G; MAIER, J; TULLER, H L; WUENSCH, B. Defect chemistry and transport properties in $\text{YBa}_2\text{Cu}_3\text{O}_{6+\delta}$ and $(\text{La,Sr})_2\text{CuO}_4$. *Materials Science and Engineering: B*. Vol 13, (1992); p 165-168.

[41] GAVRILOVA, L Ya; VOLKOVA, N; AKSENOVA, T; CHEREPANOV, V.A. Preparation, crystal structure and properties of $\text{HoBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$. *Materials Research Bulletin*. Vol 48, (2013); p 2040-2043.

[42] P S, Anderson; C A, Kirk; J, Skakle, A, West. Synthesis and characterization of $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ and $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{13+\delta}$: $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$. *Journal of Solid State Chemistry*. Vol 170, (2003); p 1-8.

[43] PETRICK CASAGRANDE, Susana y CASTILLO BLANCO, Ronald. Método de Rietvel para el estudio de estructuras cristalinas. Laboratorio de Datación: Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingenierías. (2004).

[44] CULLITY, B D y STOCK, S R. Elements of X-RAY DIFFRACTION. Massachusetts. University of Notre Dame: Addison-Wesley, 1956.

[45] PINILLA, J. Implementación de los métodos RIR y Rietveld para análisis cuantitativos de fases cristalinas con y sin presencia de material amorfo por difracción d Rayos-X de muestras policristalinas. Tesis de grado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, (2005).

BIBLIOGRAFÍA

AMSIF, M; MARRERO LÓPEZ, D; RUIZ MORALES, J; SAVVIN, S; GABAS, M; NUNEZ, P. Influence of rare-earth doping on the microstructure and conductivity of $\text{BaCe}_{0.9}\text{Ln}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ proton conductors. *Journal of Power Sources*. Vol 196, p 3461-3469, 2011.

ÁVILA BRANDE, David. Fases de sillén-aurivillius: oxihaluros de bismuto y metales de transición (W, Ti, Mn, Fe, Cu). Trabajo de grado doctoral en química. Madrid, España. Universidad Complutense de Madrid. Facultad de Ciencias Químicas. Departamento de química inorgánica I, 2006.

AZAD, Abul K; KIM, Jung H; IRVINE, John T. Structural, electrochemical and magnetic characterization of the layered-type $\text{PrBa}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}_2\text{O}_{5+\delta}$ Perovskite. *Journal of Solid State Chemistry*. Vol 213, p 268-274, 2014.

BINDOFF, Nathaniel L, *et al.* Detection and Attribution of Climate Change: from Global to Regional. In: *Climate Change 2013: The Physical Science Basis. Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom and New York, NY, USA, 2013.

CARRETTE, L; FRIEDRICH, K.A; STIMMING, U. Fuel Cells-Fundamentals and Applications. *Fuel Cells*. Vol.; 1. No 1, p 5-20, 2001.

CULLITY, B D y STOCK, S R. *Elements of X-RAY DIFFRACTION*. Massachusetts. University of Notre Dame: Addison-Wesley, 1956.

EG&G TECHNICAL SERVICES. Fuel Cell Handbook. 7 Edición. Virginia: Reviews, 2004.

FLORES ALVARADO, J y RODRIGUEZ ÁVALOS, L. Materiales para ánodos, cátodos y electrolitos utilizados en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). Revista mexicana de física. Vol 59, p 66-87, 2013.

GAO, Zhan; MAO, Zongqiang; WANG, Cheng; LIU, Zhixiang. Preparation and characterization of $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{Ni}_y\text{Fe}_{1-y}\text{O}_{3-\delta}$ cathodes for low-temperature solid oxide fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy. Vol 35, p 12905-12910, 2010.

GAVRILOVA, L Ya; VOLKOVA, N; AKSENOVA, T; CHEREPANOV, V.A. Preparation, crystal structure and properties of $\text{HoBaCo}_{2-x}\text{Fe}_x\text{O}_{5+\delta}$. Materials Research Bulletin. Vol 48, p 2040-2043, 2013.

GREENBLATT, Martha. Ruddlesden-popper $\text{Ln}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ nickelates: structure and properties. Solid State & Materials Science. Vol 2, p 174-183, 1997.

KAKAC, Sadik; PRAMUANJAROENKIJ, Anchasa; YANG Zhou-Xiang. A review of numerical modeling of solid oxide fuel cells. International Journal of Hydrogen Energy. Vol 32, p 761-786, 2007.

KIM, Jung-Hyun; KIM, Young Nam; BI, Zhonghe; MANTHIRAM, Arumugam; PARANTHAMAN, M Parans; HUQ, Ashfia. Overcoming phase instability of $\text{RBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ (R= Y and Ho) by Sr substitution as cathodes in solid oxide fuel cells. Solid State Ionics. Vol 253, p 81-87, 2013.

LIU, Y L; THYDÉN, K; CHEN, M; HAGEN, A. Microstructure degradation of LSM-YSZ cathode in SOFCs operated at various conditions. Journal of Solid State Ionics. Vol 206, p 97-103, 2012.

MA, Guilin; SHIMURA, Tetsuo; IWAHARA, Hiroyasu. Simultaneous doping with La^{3+} and Y^{3+} for Ba^{2+} and Ce^{4+} sites in BaCeO_3 and ionic conduction. Solid State Ionics. Vol 120, p 51-60, 1999.

MATSUURA, Takashi, *et al.* Electrical properties of $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CoO}_{4-\delta}$ I: and Seebeck coefficient of single crystals ($x=0.0, 0.5, 1.0$ and 1.5). Journal of Physics and Chemistry of Solids. Vol 49 No 12, p 1403-1408, 1988.

MEDVEDEV, D; MARAGOU, V; ZHURAVLEVA, T; DEMIN, A; GORBOVA, E; TSIAKARAS, P. Investigation of the structural and electrical properties of Co-doped $\text{BaCe}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$. Vol 182, p 41-46, 2011.

MENG, Junling, *et al.* Improved electrochemical performance by doping cathode materials $\text{Sr}_2\text{Fe}_{1.5}\text{Mo}_{0.5-x}\text{Ta}_x\text{O}_{6-\delta}$ ($0.0 \leq x \leq 0.15$) for solid state fuel cell. Journal of Power Sources. Vol 247, p 845-851, 2014.

MICHEL, C; RAKHO, L; RAVEAU, B. $\text{La}_{8-x}\text{Sr}_x\text{Cu}_8\text{O}_{20-\delta}$: A metallic conductor belonging to the family of the oxygen-deficient perovskites. Journal of Physics and Chemistry of Solid. Vol 49, p 451-455, 1988.

MOGNI, Liliana. Estudio de nuevos conductores mixtos para aplicaciones electroquímicas de alta temperatura. Asociación Argentina de Materiales. Vol 5, p 14-23, 2008.

MORALES, Juan; VÁZQUEZ, Jesús C; LÓPEZ, David; PEÑA Martínez, Juan. Pilas de Combustible de Óxido Sólido. Centro de la cultura popular canaria, 2008.

MORALES, M, *et al.* Propiedades mecánicas a escala nano-métrica de YSZ y GDC usados como electrolitos en pilas de combustible de óxido sólido. Anales de Mecánica de Fractura. Vol 2, p 543-548, 2009.

MORICHE, R; MARRERO-LÓPEZ, D; GOTOR, F.J; SAYAGUÉS, M.J. Chemical and electrical properties of LSM cathodes prepared by mechanosynthesis. *Journal of Power Sources*. Vol 252, p 43-50, 2014.

NASANI, Narendar; DIAS, Paulo; SARAIVA, Jorge A; FAGG, Duncan P. Synthesis and conductivity of $Ba(Ce,Zr,Y)O_{3-\delta}$ electrolytes for PCFCs by new nitrate-free combustion method. *International Journal of Hydrogen Energy*. Vol 38, p 8461-8470, 2013.

OPILA, E J; PFUNDTNER, G; MAIER, J; TULLER, H L; WUENSCH, B. Defect chemistry and transport properties in $YBa_2Cu_3O_{6+\delta}$ and $(La,Sr)_2CuO_4$. *Materials Science and Engineering: B*. Vol 13, p 165-168, 1992.

OTZSCHI, Kenji; HAYASHI, Akihiko; FUJIWARA, Yohko; UEDA, Yutaka. Relations between oxygen deficiency and structures in the La-Sr-Cu-O system. I. A new oxygen-deficient phase, $(La,Sr)_5Cu_5O_{13}$. *Journal of Solid State Chemistry*. Vol 105, p 573-579, 1993.

PEÑA MARTÍNEZ, Juan, *et al.* II. Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC). *Anales Química, Real Sociedad Española de Química*. Vol 102, p 5-14, 2006.

PETRIC, Anthony; HUANG, Peng; TIETZ, Frank. Evaluation of La-Sr-Co-Fe-O perovskites for solid oxide fuel cells and gas separation membranes. *Solid State Ionics*. Vol 135, p 719-725, 2000.

PETRICK CASAGRANDE, Susana y CASTILLO BLANCO, Ronald. Método de Rietvel para el estudio de estructuras cristalinas. *Laboratorio de Datación: Facultad de Ciencias, Universidad Nacional de Ingenierías*. 2004.

PINILLA, J. Implementación de los métodos RIR y Rietveld para análisis cuantitativos de fases cristalinas con y sin presencia de material amorfo por difracción de Rayos-X de muestras policristalinas. Tesis de grado. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2005.

PRADO, Fernando; MOGNI, Liliana; JIMÉNEZ, Catalina; CANEIRO, Alberto. Oxygen order-disorder phase transition in layered $\text{GdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ perovskite: Thermodynamic and transport properties. *Solid State Ionics*. Vol 240, p 19-28, 2013.

P S, Anderson; C A, Kirk; J, Skakle, A, West. Synthesis and characterization of $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ and $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{13+\delta}$: $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$. *Journal of Solid State Chemistry*. Vol 170, p 1-8, 2003.

RICOTE, S; BONANOS, N; WANG, H; BOUKAMP, B. Conductivity study of dense $\text{BaZr}_{0.9}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ obtained by spark plasma sintering. *Solid State Ionics*. Vol 213, p 36-41, 2012.

ROSELL, Gerard Tobias. Nuevos oxinitruros laminares de niobio y tántalo y sistemas relacionados: Síntesis, cristalografía y estructura electrónica. Barcelona, España. Universidad Autónoma de Barcelona. Facultad de Ciencias. Departamento de Química, 2004.

SAN PING, Jiang y YUSHAN Yan. *Materials for High-Temperature Fuel Cells*. Weinheim, Alemania: Wiley-VCH, 2013.

SHEN, Yan; ALMEIDA, Veronica; GITZHOFER, Francois. Preparation of nanocomposite GDC/LSCF cathode material for IT-SOFC by induction plasma spraying. *Journal of Thermal Spray Technology*. Vol 20 p 145-153, 2010.

SHIVAKUMARA, C; HEDGE, M S; RAJAGOPAL, H; SEQUIERA, A. Neutron diffraction studies of $\text{La}_4\text{BaCu}_4\text{MO}_{13+\delta}$ (M=Ni and Co) oxides. Materials Research Bulletin. Vol 35, p 2063-2068, 2000.

SINGHAL, Subhash y KENDALL Kevin. High Temperature Solid Oxide Fuel Cells: Fundamentals, Design and Applications. Amsterdam: Elsevier, 2003.

STOCKER, Thomas F, *et al.* IPCC, 2013: "Resumen para responsables de políticas. En: Cambio Climático 2013: Bases físicas. Contribución del Grupo de trabajo I al Quinto Informe de Evaluación del Grupo Intergubernamental de Expertos sobre el Cambio Climático" Cambridge University Press, Cambridge, Reino Unido y Nueva York, NY, Estados Unidos de América. 2013.

TELLEZ, Helena; DRUCE, John; JU, Young-Wan; KILNER, John; ISHIHARA, Tatsumi. Surface chemistry evolution in $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ double perovskites for oxygen electrodes. International Journal of Hydrogen Energy. Vol 39, p 20856-20863, 2014.

WANG, Xiao-Ming; LI, Cheng-Xi; HUANG, Jiang-Yuan; YANG, Guan-Jun; LI, Chang-Jiu. Deposition mechanism of convex YSZ particles and effect of electrolyte/cathode interface structure on cathode performance of solid oxide fuel cell. International Journal of Hydrogen Energy. p 2-8, 2014.

YUAN, Chun, *et al.* Fabrication and characterization of a cathode-support solid oxide fuel cell by tape casting and lamination. International Journal of Hydrogen Energy. Vol 38, p 16584-16589, 2013.

ZHOU, Qingjun, *et al.* $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Cu}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ perovskite oxide as cathode for IT-SOFC. International Journal of Hydrogen Energy. Vol 37, p 11963-11968, 2012.

ZHOU, X-D y SINGHAL, SC. Fuel cells – solid oxide fuel cells I overview. Elsevier. Richland p 1-16, 2009.

ZHU, W Z y DEEVI, S C. A review on the status of anode materials for solid oxide fuel cells. Materials Science and Engineering. Vol A362, p 228-239, 2003.

ANEXOS

ANEXOS A. Refinamientos de estabilidad y reactividad para los materiales de cátodo y cátodo/electrolito.

Figura 19. Refinamiento estructural usando datos de DRX de LBCu después de la prueba de estabilidad.

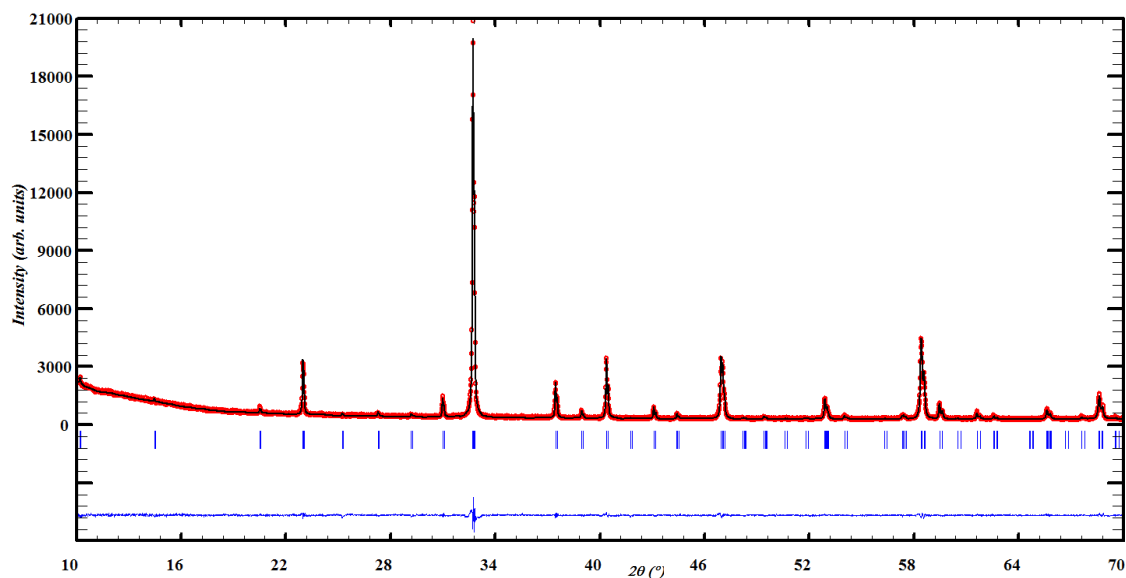


Figura 20. Refinamiento estructural usando datos de DRX de LSCu después de la prueba de estabilidad.

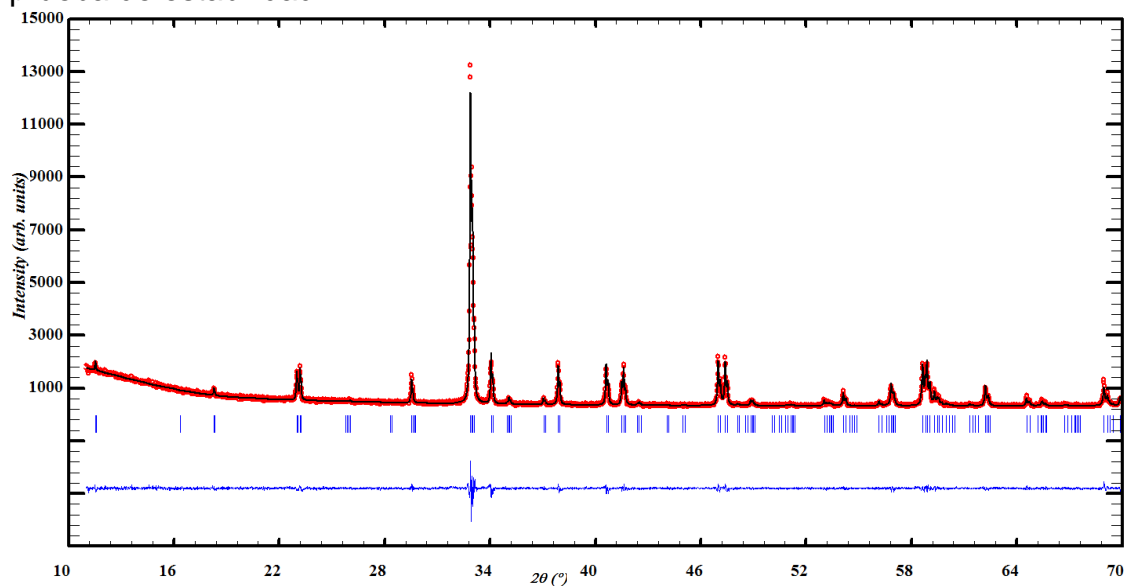


Figura 21: Resultado grafico del refinamiento FPM después de la prueba de reactividad entre LBCu y BCG

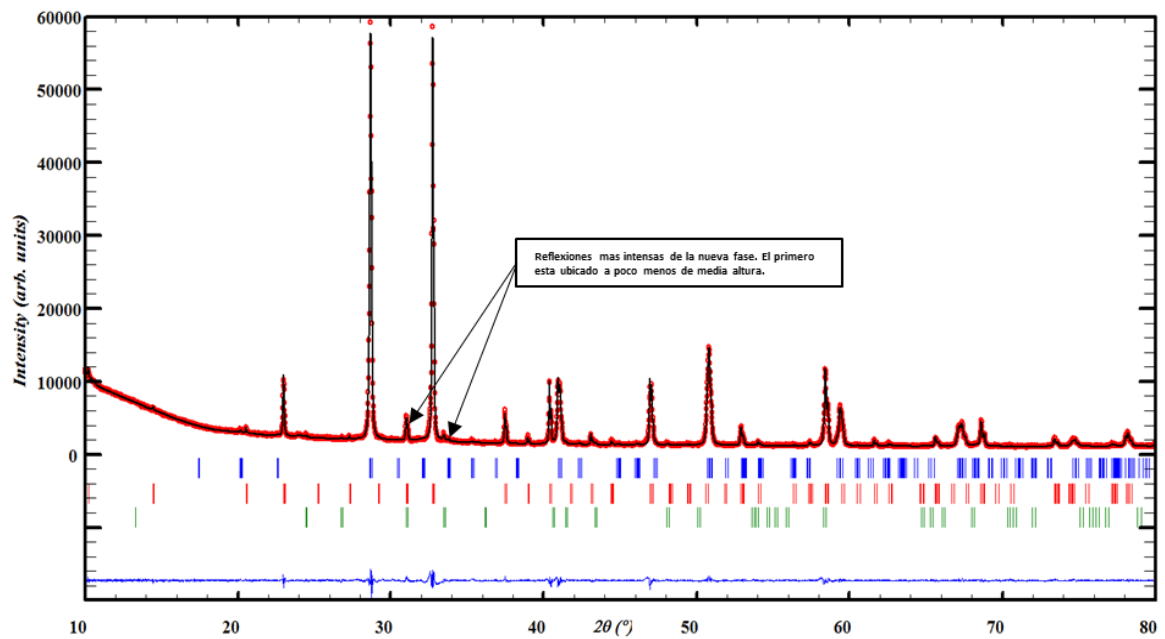
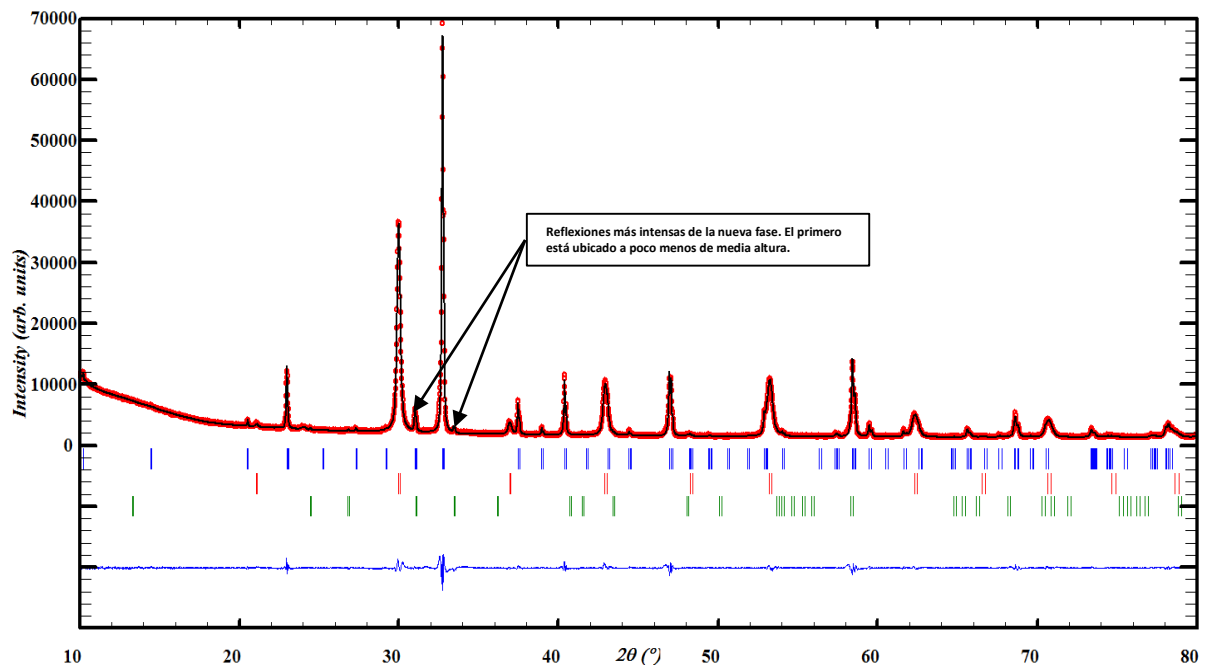


Figura 22: Resultado grafico del refinamiento FPM después de la prueba de reactividad entre LBCu y BZY.



ANEXOS B. Generalidades del Software 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 2θ 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 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, 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 [43-44].

- Las características del instrumento (curva de resolución del difractómetro, parámetros de desplazamiento concernientes a los desajustes del goniómetro, geometría experimental y características del detector).
- Parámetros estructurales (parámetros de celda unidad, posiciones atómicas, ocupaciones atómicas y desplazamientos atómicos).
- Parámetros microestructurales (tamaño cristalino medio, microtensiones y 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 y 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 definido 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.

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

Dónde:

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

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

S representa el factor de escala de la fase f,

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

$\phi(2\theta_i - 2\theta_{(hkl)})$ 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 2θ . Por ejemplo el caso de la ecuación de Cagliotti, Pauletti y Ricci que describe la variación de H con θ 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).

También existe una base datos estructurales en línea para minerales (ver 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, aun 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-esperado), y factor de bondad χ^2 cuyas expresiones se muestran a continuación:

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

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

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

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

Donde 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 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 da un indicio de la calidad del 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.

χ^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_{exp} . 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 están intentando ajustar.

Además de los parámetros de ajuste mencionados anteriormente existen otros, como son el R_B (Factor R - Bragg) y el R_F (Factor R -structure) 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, dan un indicio de sí 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. 2θ cuando es representada junto con la curva y_{ci} vs. 2θ , 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. 2θ (Interfase grafica WinPLOTR). 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 la interfase gráfica que actualiza el resultado de cada ciclo de refinamiento en forma automática [45].¹

¹ SANDOVAL, Mónica V., Notas personales (UIS, 2012)