

**ESTUDIO DE LOS MATERIALES PERTENECIENTES AL SISTEMA  
 $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$  CON POTENCIAL APLICACIÓN COMO ELECTRODO EN  
CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)**

**JHOAN FRANCISCO TÉLLEZ BERNAL**

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FÍSICOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2017**

**ESTUDIO DE LOS MATERIALES PERTENECIENTES AL SISTEMA  
 $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$  CON POTENCIAL APLICACIÓN COMO ELECTRODO EN  
CELDA DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)**

**JHOAN FRANCISCO TÉLLEZ BERNAL**

**Trabajo de grado para optar al título de Ingeniero Químico**

**Directores:**

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

**LEOPOLDO SUESCUN PEREYRA**  
Químico, Ph.D.

**Co-Directores:**

**SILVIA ALEJANDRA DURÁN AMAYA**  
Ingeniera Química

**MARIO ALBERTO MACÍAS LÓPEZ**  
Químico, Ph.D.

**UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER  
FACULTAD DE INGENIERÍAS FISCOQUÍMICAS  
ESCUELA DE INGENIERÍA QUÍMICA  
BUCARAMANGA  
2017**

## **DEDICATORIA**

En primer lugar, a Dios y la Virgen, que me guiaron y me regalaron la fortaleza para sacar a adelante mi carrera y este trabajo

A mi Padre Francisco Téllez, quien a lo largo de su vida se ha esforzado por darnos el mejor ejemplo para mí y mis hermanos, me ha aconsejado, guiado y apoyado en los momentos difíciles, esa persona incondicional que además de ser un padre ejemplar se ha convertido en mi gran amigo

A mí madre Doris Bernal, quien con su amor, entrega y sabiduría ha sabido guiarme en los momentos más difíciles, a ella que es la persona que siempre estuvo ahí cuando lo necesité y de la que estoy seguro que siempre estará

A mis hermanos Emmanuel y Marcela, mis mejores amigos, mis compañeros de aventura y de vida, quienes siempre han sido un apoyo incondicional para mí

A mis abuelos, en especial a mi Nona Chela quien mientras realizaba este trabajo se convirtió en un Ángel para protegernos a todos desde el Cielo. A mi nona Ana, mi segunda mamá, aquella mujer que estuvo conmigo en el transcurso de toda mi carrera, mi consejera favorita y mi compañera de madrugadas. A mi nono Virgilio quien también ha sido mi compañero fiel

A mis tías, tíos, primos, primas y toda mi Familia, esas personas que siempre me han apoyado en todos mi proyectos

A mi novia, quien me ha apoyado y me regala su confianza, la misma persona que me da su amor incondicional y fortaleza en los momentos difíciles

A mis amigos de la universidad, amigos de la vida, quienes de una u otra forma han contribuido en mi formación como persona. A los Gurises y Gurisas de la Resi, quienes me recibieron como uno más y me enseñaron muchas cosas de ese nuevo mundo en el Sur

## **AGRADECIMIENTOS**

De manera especial al Dr. Gilles Gauthier quien me brindó el apoyo y la orientación para la realización de este proyecto.

A la Ing. Silvia Duran por su orientación y colaboración, así como a todos los compañeros del grupo INTERFASE, de los que de cada uno de ellos me llevo un gran aprendizaje tanto personal como profesional.

A la facultad de Química de la Universidad de la Republica y la cátedra DETEMA quienes permitieron mi pasantía en Uruguay.

Al Dr. Leopoldo Suescun quien se convirtió en un amigo, hermano y padre durante mi estadía en Uruguay, brindándome todo su conocimiento y confianza, así como la oportunidad de hacer parte de su laboratorio, el sitio que fue como mi hogar en ese país.

Al Dr. Mario Macias, quien me brindo su conocimiento y experiencia para enriquecerme profesionalmente, quien junto a su esposa Johanna se convirtieron en mi familia durante mi estancia en Uruguay, brindándome todo su apoyo, consejo y compañía, haciéndome sentir como en casa.

A la Dra. Sandrine Ricote quien nos brindó su ayuda para el desarrollo de las medidas de Impedancia facilitándonos el material del electrolito.

Al laboratorio de Rayos-X del parque tecnológico Guatiguará.

Al centro de análisis de difracción de Rayos- X (CADifRa) de la Universidad de la Republica quienes permitieron la realización de las pruebas de difracción de Rayos-X necesarias brindado gran apoyo y disposición.

A la Oficina de Relaciones Exteriores de la Universidad Industrial de Santander y a mis padres que me brindaron el apoyo económico para poder realizar mi pasantía en Uruguay. Finalmente a todos aquellos que directa o indirectamente permitieron la realización de este proceso y me brindaron su confianza y paciencia.

## TABLA DE CONTENIDO

	<b>pág.</b>
INTRODUCCIÓN .....	16
1. METODOLOGÍA.....	26
1.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL .....	26
1.2 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$ ( $x= 0,1,2,3,4,5$ ).....	26
1.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.....	28
1.4.1 Estabilidad en las condiciones de elaboración.....	28
1.4.2 Estabilidad en medio reductor .....	29
1.5. REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO BCZY .....	30
1.6. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO .....	30
2. ANÁLISIS Y RESULTADOS.....	31
2.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES.....	31
2.2 ESTUDIO DE ESTABILIDAD .....	36
2.2.1. Estudio de estabilidad en las condiciones de elaboración .....	36
2.2.2. Estudio de estabilidad en medio reductor .....	38
2.3 REACTIVIDAD DE LOS MATERIALES CON EL ELECTROLITO BCZY .....	39
2.4 ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO .....	41
3. CONCLUSIONES.....	46
4. RECOMENDACIONES .....	47
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS .....	48

BIBLIOGRAFÍA ..... 55

ANEXOS ..... 58

## LISTA DE FIGURAS

	pág.
<b>Figura 1:</b> Funcionamiento de una SOFC.....	18
<b>Figura 2:</b> Representación gráfica de una estructura tipo Perovskita ABO <sub>3</sub> . ....	21
<b>Figura 3:</b> Esquema general de la metodología empleada en el desarrollo del trabajo.....	26
<b>Figura 4:</b> Evolución de los perfiles de difracción de RX en función de la concentración de Co en la serie La <sub>4</sub> BaCu <sub>5-x</sub> Co <sub>x</sub> O <sub>13±δ</sub> . ....	32
<b>Figura 5:</b> Resultado gráfico del refinamiento Rietveld-Lebail usando los datos de DRX para la fase La <sub>4</sub> BaCu <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>13±δ</sub> . ....	33
<b>Figura 6:</b> Prueba de estabilidad del material La <sub>4</sub> BaCu <sub>5</sub> O <sub>13±δ</sub> . Diagramas de DRX. a) antes y b) después del tratamiento térmico a 1000°C/6h.....	37
<b>Figura 7:</b> Prueba de estabilidad del material La <sub>4</sub> BaCu <sub>5</sub> O <sub>13±δ</sub> en medio reductor. Diagramas de DRX: a) antes y b) después del tratamiento térmico a 800°C/6h. ....	38
<b>Figura 8:</b> Prueba de reactividad del material La <sub>4</sub> BaCu <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>13±δ</sub> . Diagrama de DRX a) antes y b) después del tratamiento térmico a 1000°C/6h.....	40
<b>Figura 9:</b> Diagramas de Nyquist obtenidos con el electrodo de La <sub>4</sub> BaCo <sub>5</sub> O <sub>13±δ</sub> a) acercamiento de los espectros a temperaturas de 700-800°C.....	42
<b>Figura 10:</b> Gráfico tipo Arrhenius de R <sub>p</sub> para los materiales cuantificados con EIS. ....	44

## LISTA DE TABLAS

pág.

<b>Tabla 1:</b> Comparación de parámetros de red obtenidos de los refinamientos Rietveld-Lebail después de la síntesis.....	35
---	----

## LISTA DE ANEXOS

	pág.
<b>ANEXO A:</b> Tipos de celdas de combustible más comunes.....	58
<b>ANEXO B:</b> Cálculos estequiométricos para los precursores empleados en la preparación de la familia $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$ .....	59
<b>ANEXO C:</b> Protocolos usados empleando como precursores Óxidos y Carbonatos.....	61
<b>ANEXO D:</b> Generalidades del programa FULLPROF y método Rietveld-Lebail.....	63
<b>ANEXO E:</b> Proceso de elaboración de las celdas simétricas y montaje en el equipo de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	70
<b>ANEXO F:</b> Resultados gráficos de los refinamientos por el método Rietveld de la familia $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$ – Evolución de los parámetros de red.....	75

<b>ANEXO G:</b> Tablas comparativas de las fases estudiadas con las encontradas en la literatura.....	78
<b>ANEXO H:</b> Resultados pruebas de estabilidad y reactividad.....	80
<b>ANEXO I:</b> Generalidades de la técnica Espectroscopia de Impedancia Electroquímica.....	85
<b>ANEXO J:</b> Gráficas de Nyquist y $R_p$ de los espectros EIS obtenidos.....	88

## ABREVIATURAS

<b>SOFC</b>	Solid Oxide Fuel Cell (Celda de combustible de óxido sólido)
<b>EIS</b>	Electrochemical Impedance Spectroscopy (Espectroscopia de impedancia electroquímica)
<b>IT-SOFC</b>	Celda de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia
<b>CC</b>	Celdas de Combustible
<b>CET</b>	Coeficiente de Expansión Térmica
<b>MIEC</b>	Mixed Ionic-Electronic Conductors (Conductores Mixtos)
<b>DRX</b>	Difracción de Rayos X
<b>BCZY</b>	$\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ (Electrólito Cerámico)
<b>RRO</b>	Reacción de reducción de oxígeno
<b>R<sub>p</sub></b>	Resistencia de Polarización
<b>E<sub>a</sub></b>	Energía de Activación

## RESUMEN

**TÍTULO:** ESTUDIO DE LOS MATERIALES PERTENECIENTES AL SISTEMA  $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$  CON POTENCIAL APLICACIÓN COMO ELECTRODO EN CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ÓXIDO SÓLIDO (SOFC)\*

**AUTOR:** JHOAN FRANCISCO TÉLLEZ BERNAL†

**PALABRAS CLAVE:** SOFC, Perovskitas, Serie  $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$ , Cátodo, EIS.

### DESCRIPCIÓN:

El perfeccionamiento de nuevas alternativas de producción de energía que puedan suplir en algún momento a las formas tradicionales, las cuales se basan en los combustibles fósiles ha generado un gran interés en los últimos años. Dentro de esta búsqueda, han surgido notablemente las celdas de combustible SOFC, ya que al fundamentarse en reacciones electroquímicas, presentan un grado de eficiencia considerable, mayor respecto a los combustibles fósiles. Es por esto que en la actualidad los esfuerzos se centran en la investigación de nuevos materiales que puedan contribuir en el mejoramiento de esta tecnología.

El presente trabajo, corresponde al estudio de la serie  $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$  con el fin de determinar el límite de solución sólida, así como el comportamiento estructural de esos materiales a medida que la concentración de Co aumenta. En donde se encontró una transición de grupo estructural de un grupo espacial tetragonal  $P4/m$  ordenado a una fase romboédrica desordenada  $R\bar{3}c$  al aumentar el Co en la serie. Por medio del estudio de estabilidad y reactividad con el electrolito BCZY, se comprobó que la familia de compuestos puede coexistir con electrolito sin descomponerse a  $1000^\circ\text{C}$  excepto la composición  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ , la cual presentó este comportamiento hasta una temperatura de  $950^\circ\text{C}$ . Por otra parte, se encontró inestabilidad en medio reductor para esta serie, lo que hace que no pueda ser empleada como ánodo. Finalmente en el estudio electroquímico se registraron valores de resistencia de polarización adecuados para el posible uso de esta serie como cátodo en las SOFCs.

---

\* Proyecto de grado para optar al título de Ingeniero Químico

† Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química. Directores: Ph.D. Gilles Henri Gauthier, Ph.D. Leopoldo Suescun. Co-directores: Ing. Silvia Duran, Ph.D. Mario Macías

## ABSTRACT

**TITLE:** STUDY OF MATERIALS BELONGING TO THE SYSTEM  $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$  WITH POTENTIAL APPLICATION AS ELECTRODE IN SOLID OXIDE FUEL CELLS (SOFC)<sup>‡</sup>

**AUTHOR:** JHOAN FRANCISCO TÉLLEZ BERNAL<sup>§</sup>

**KEYWORDS:** SOFC, Perovskites, System  $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$ , Cathode, EIS.

### DESCRIPTION:

The development of alternatives methods for the production of energy that may at some point replace the traditional, the which are based on fossil fuels, have generated great interest in recent years. Within this quest, SOFC fuel cells have emerged notably due to; they are based on electrochemical reactions and exhibit a considerable degree of efficiency higher than fossil fuels. For this reason nowadays many research are focus in the investigation of new materials that can contribute to the improvement of this technology.

The present work corresponds to the study of the system  $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$  in order to determine the limit of solid solution, as well as the structural behavior of these materials when the concentration of Co increases. It was found a structural group transition from an ordered tetragonal spatial group  $P4/m$  to a disordered rhombohedral phase  $R\bar{3}c$  when Co concentration increasing in the series. From the study of stability and reactivity with the electrolyte BCZY was verified that the family of compounds can coexist with electrolyte without decomposing at  $1000^\circ\text{C}$  except the composition  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ , which presented this behavior until reaching a temperature at  $950^\circ\text{C}$ . On the other hand, instability was found in reducing medium for this series, which means that it cannot be used as an anode. Finally, in the electrochemical study, suitable polarization resistance values were recorded for the possible use of this series as cathode in SOFCs.

---

<sup>‡</sup> Graduation project to qualify for the degree in Chemical Engineering

<sup>§</sup> Physicochemical Engineering Department. Chemical Engineering School. Directors: Ph.D. Gilles Henri Gauthier, Ph.D. Leopoldo Suescun. Co-directors: Eng. Silvia Duran, Ph.D. Mario Macías.

## INTRODUCCIÓN

El imparable desarrollo de la sociedad ha provocado que a lo largo de los años se haga necesario el incremento de la producción energética en el mundo. En respuesta a este fenómeno, las formas de obtener energía han evolucionado llegando al panorama actual, donde la mayor parte de la energía consumida es producida a partir de combustibles fósiles. Pero este mismo desarrollo y las necesidades energéticas de esta época, han conllevado a que los países centren sus políticas energéticas hacia una mayor explotación de fuentes renovables y alternativas, así como a un uso más eficiente de los combustibles fósiles [1].

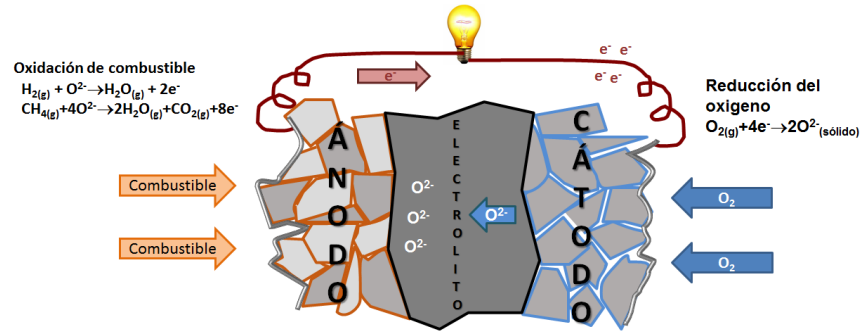
Gracias al aumento del interés hacia métodos alternativos de generación de energía, en las últimas décadas se han hecho notar con mayor relevancia tecnologías alternativas para la producción de electricidad que han tenido lugar desde comienzos del siglo XIX, pero que solamente hasta hace pocos años han logrado atraer la atención necesaria para lograr un óptimo desarrollo y aprovechamiento del posible potencial que pudieran tener dentro de nuestra sociedad actual [1]. Una de estas tecnologías son las celdas de combustible (CC), las cuales han despertado un gran interés, debido a que éstas centran su funcionamiento mediante reacciones electroquímicas [2], lo cual permite que ningún proceso de combustión esté involucrado en su puesta en marcha. Por ende, el índice de eficiencia de las CC no está sujeto a las limitaciones de los ciclos térmicos convencionales (ciclo Carnot), los cuales rigen las formas tradicionales de producción de energía como lo son las centrales termo-eléctricas, los motores de combustión interna, etc... [3].

Existen muchos tipos de celdas de combustible (Anexo A), las cuales tienen

diferentes características, durabilidad y condiciones de operación. Entre los distintos tipos de CC, una de las más llamativas y prometedoras son las Celdas de Combustible de Óxido Sólido (SOFC, siglas provenientes del inglés *Solid Oxide Fuel Cells*), ya que debido a sus altas temperaturas de operación (típicamente entre 500 y 1000°C), permite emplear gran variedad de combustibles que van desde el hidrógeno, monóxido de carbono, hasta los hidrocarburos [3]; además poseen un alto índice teórico de eficiencia de conversión de energía, el cual se encuentra en el rango 60-80% [4].

Una SOFC está conformada por tres componentes principales: dos electrodos porosos (ánodo y cátodo), con el fin de permitir el paso de los gases a través de cada uno de estos componentes de la celda, y un electrólito denso, el cual se ubica en medio de los dos electrodos de tal forma que estos queden aislados dentro del sistema formando así el cuerpo de una SOFC (Figura 1). Cada uno de los componentes principales cumple una función específica dentro de la celda. El cátodo es el lugar de la celda en el cual fluye el agente oxidante (comúnmente el oxígeno proveniente del aire); allí se lleva a cabo la reacción de reducción, en la cual las moléculas de oxígeno provenientes del flujo del aire entran en contacto con la capa activa del cátodo formando iones de oxígeno. Estos iones son transportados a través del electrolito, el cual permite únicamente el paso de estos, y al mismo tiempo, actúa como barrera física entre el ánodo y el cátodo. Cuando los iones de oxígeno atraviesan el electrolito estos llegan al ánodo donde se encuentra el combustible el cual fluye en esta parte de la celda. Allí tiene lugar la oxidación del combustible con la ayuda de los iones de oxígeno provenientes de la reacción de reducción, aportando electrones que pasan a través de un circuito externo hacia el cátodo completando así el ciclo de funcionamiento de la celda [4-6].

**Figura 1:** Funcionamiento de una SOFC.



Fuente: Modificado de [6]

En cada uno de los tres componentes principales de una SOFC, se llevan a cabo reacciones y fenómenos electroquímicos que permiten el funcionamiento de la misma. Por esta razón, estos componentes requieren materiales que cumplan con las características adecuadas para cada uno de los casos. En el caso del electrolito, debido a que está en contacto con el ánodo y el cátodo, el material usado para ese fin debe presentar una muy buena conductividad iónica (típicamente superior a  $10^{-2} \text{ S cm}^{-1}$ ) con el fin de reducir al mínimo la resistencia óhmica y proporcionar una baja o nula conductividad electrónica para evitar un corto circuito en la celda, así como presentar una buena estabilidad en ambientes de oxidación y reducción [3,7]. Los materiales empleados como electrolito en las SOFCs son óxidos sustituidos con elementos aliovalentes, debido a que crean vacancias de oxígeno por compensación de carga, lo cual es un requisito para que sean buenos conductores de iones  $O^{2-}$  [7]. Los electrolitos más comunes empleados en las SOFCs son los fabricados en base de zirconia ( $ZrO_2$ ) dopada con un 8% molar con óxido de itrio (YSZ), el cual exhibe una buena conductividad iónica a altas temperaturas y asimismo se caracteriza por tener una buena estabilidad química y mecánica [8]. De igual forma, en la actualidad, se ha venido notando un gran interés por los electrolitos que presentan una estructura tipo perovskita (las cuales presentan una estructura general  $ABO_3$ ) derivadas de

BaCeO<sub>3</sub> y BaZrO<sub>3</sub>, los cuales son dopados en el sitio B con cationes Y<sup>3+</sup> y Yb<sup>3+</sup>, debido a que estos materiales presentan una alta conductividad iónica en temperaturas intermedias y además poseen la capacidad de transportar protones y aniones de oxígeno en temperaturas bajas (T<600°C) [7-9].

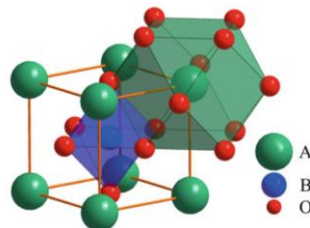
Por otra parte, los materiales usados como ánodo en una SOFC, deben tener unas características específicas las cuales favorezcan la oxidación del combustible empleado. Es por esto que los materiales deben ser estables en medio reductor, buenos conductores electrónicos para permitir el transporte de los electrones desde el lugar de la reacción, además deben poseer la porosidad suficiente, para permitir el flujo de las especies gaseosas hasta la interface ánodo/electrolito donde ocurre la oxidación del combustible; igualmente, estos materiales deben tener compatibilidad química y un coeficiente de expansión térmica (CET) compatible con el electrolito [3,7]. Los materiales comúnmente empleados como ánodos para las SOFCs son los cermets (compuesto de cerámica-metal) de Ni/YSZ, debido a que presentan una alta conductividad electrónica e iónica gracias al Ni, y a la base de YSZ que tiene este material, respectivamente; de la misma manera, presenta una gran actividad catalítica la cual le permite la oxidación electroquímica de los combustibles [8]. A pesar de su buen funcionamiento como ánodo, el cermet Ni/YSZ presenta una baja tolerancia al azufre y deposición de carbono sobre el material cuando se emplean hidrocarburos como combustible [10]. Con base en lo anterior, se han tratado de probar otros cermets como los (Cu, CeO<sub>2</sub>)/YSZ, pero no se han encontrado mejores comportamientos a los ya obtenidos con el cermet Ni/YSZ para las SOFCs [8,11,12]. Es así que al poner en funcionamiento las SOFC con hidrocarburos, se han encontrado problemas de funcionamiento con los materiales que generalmente se emplean para el funcionamiento con combustibles más sencillos como el hidrógeno de síntesis.

En cuanto a los materiales empleados para el cátodo, estos deben tener alta conductividad iónica y electrónica, compatibilidad química y termo-mecánica con el electrolito, estabilidad en medios oxidantes, entre otras características que restringen en gran medida el número de materiales aptos para esta función. Uno de los materiales empleados con frecuencia como cátodos en las SOFCs son las manganitas de lantano ( $\text{LaMnO}_3$ ), dopadas con elementos de valencia baja como Ca y Sr, ya que presentan una buena conductividad electrónica debida a la formación de cationes  $\text{Mn}^{4+}$  [3]. El material del estado del arte empleado comúnmente como cátodo es  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{MnO}_3$  (LSM), debido a su buena conductividad electrónica entre 800 y 1000°C. Sin embargo, en SOFCs que funcionan a temperaturas más bajas IT-SOFC (IT por *Intermediate Temperature*, en inglés) (600-800°C), el material LSM no es un candidato ideal debido a su baja conductividad iónica y a que la cinética de intercambio de oxígeno en la superficie del material se hace lenta [3,13].

A raíz de los problemas que presentan los materiales del estado del arte, tanto para ánodo y cátodo, es que han surgido nuevas investigaciones con el fin de encontrar otras posibilidades de materiales que presenten unas mejores propiedades que los usados comúnmente. Es por esto que actualmente estas investigaciones han centrado la atención en los materiales que presenten una buena conductividad tanto electrónica como iónica; estos materiales son conocidos como MIEC (siglas en inglés de: *Mixed Ionic and Electronic Conductor*), debido a que su comportamiento como conductor mixto brinda unas mejores características de operación a los materiales empleados en las SOFCs. De igual forma, estos materiales han abierto la posibilidad de construir SOFC que empleen el mismo material en el ánodo y en el cátodo (celdas simétricas), lo cual contribuye a la reducción de los costos de fabricación, así como los problemas de reactividad y compatibilidad entre los componentes de la celda.

Los óxidos tipo perovskita son los materiales empleados actualmente para fabricar nuevos materiales que tengan un comportamiento de conductor mixto y que puedan ser usados como ánodos o cátodos en las SOFC. Como se había mencionado anteriormente, los materiales tipo perovskita poseen una fórmula química general  $ABO_3$ , en donde A y B denotan cationes diferentes. Los cationes A, grandes, se ubican generalmente en las esquinas de la celda unidad cúbica; estos presentan una valencia más pequeña (tales como La, Sr, Ca, Pb, etc.) y están coordinados 12 veces con los sitios en donde se ubica los iones oxígeno. En cuanto a los cationes B, estos se ubican en el centro de la celda unidad cúbica; son cationes pequeños con valencia más elevada (tales como: Ti, Cr, Fe, Ni, Co, Zr, etc.) y están rodeados por seis iones oxígeno en una coordinación octaédrica (Figura 2). [3,14-16].

**Figura 2:** Representación gráfica de una estructura tipo Perovskita  $ABO_3$ .



Fuente: [3]

Igualmente, es frecuente que los cationes A y B en la estructura tipo perovskita sean sustituidos parcialmente, siendo el caso de dos cationes B y B' que al formar parte de la estructura ocupan los sitios octaédricos, lo cual se puede dar de forma ordenada o desordenada. En el caso de formarse una estructura ordenada, los cationes B y B' pasan a formar sub-redes entrecruzadas de octaedros  $BO_3$  y  $B'O_3$ , las cuales son distinguibles en la estructura. Estas estructuras ordenadas son conocidas como perovskitas dobles y poseen una fórmula general  $AA'B'B'O_3$  (las

perovskitas dobles pueden presentar también la sustitución de uno solo de los cationes ya sea el A o el B) las cuales generan un gran interés debido a que recientemente se ha reconocido que la forma en que se organizan los iones en las perovskitas dobles juega un papel importante en la difusión de oxígeno en estos materiales, siendo propicio para la formación de conductores mixtos. Así, estos avances abren un camino prometedor en cuanto a la cantidad de posibles materiales que se puedan investigar con el fin de emplearlos en las SOFCs [14,17,18].

Entre estos materiales tipo perovskita cabe destacar los óxidos complejos basados en Cr y Mn en el sitio B formando composiciones de tipo  $(\text{La,Sr})\text{Cr}_{1-x}\text{Mn}_x\text{O}_{3-\delta}$ , ya que presentan un buen comportamiento en atmósfera tanto oxidante como reductora, lo cual lo convierte en un posible material para ánodo y cátodo. Es el caso de la composición  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_3$  (LSCM), empleada como ánodo, mostrando una resistencia a la polarización de aproximadamente  $0.2 \Omega \text{ cm}^2$  a  $900^\circ\text{C}$  en un ambiente de 97%  $\text{H}_2$ / 3%  $\text{H}_2\text{O}$ , valor comparable con los que se pueden obtener empleando el cermet de Ni/YSZ [14,19,20]. También han sido reportados otros materiales que poseen comportamiento de conductor mixto y se han propuesto como posibles materiales para SOFCs, como es el caso de la cobaltita  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Fe}_{0.8}\text{Co}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ , la cual fue propuesta como posible ánodo y cátodo a temperaturas de funcionamiento intermedias ( $550\text{-}700^\circ\text{C}$ ); sin embargo, la estabilidad de este material con los electrolitos comunes no ha sido del todo satisfactoria, lo mismo sucede con los materiales  $\text{SrFeCo}_{0.5}\text{O}_x$  y  $\text{SrCo}_{0.8}\text{Fe}_{0.2}\text{Co}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ , para los cuales se ha reportado un comportamiento de conductor mixto, pero se ha observado un modesto comportamiento electroquímico como ánodo en una SOFC, comparado con el tradicional cermet de Ni/YSZ [14,21].

Además de estos materiales, últimamente, se ha mostrado un gran interés hacia los MIEC que presentan una configuración tipo perovskita con cationes y vacancias de oxígeno ordenadas, debido a sus rápidas propiedades de transporte, así como a una alta conductividad eléctrica en comparación con las perovskitas simples; tal es el caso de la serie  $\text{LnBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ , en donde el lugar Ln puede ser dopado con distintos cationes (Ln = La, Pr, Nd, Sm, Gd, and Y). En esta familia se han reportado composiciones que presentan unos valores significativos de conductividad eléctrica empleados como cátodo en el rango de 100-850°C, así como rendimientos en presencia del electrolito  $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  (GDC) de 1,254  $\text{W cm}^{-2}$  a 600°C [22]. Asimismo C. Setevich *et al.* [23] reportaron unos valores de resistencia de polarización catódica de 0.065~0.075  $\Omega \text{ cm}^2$ , en el estudio de la serie  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , a una temperatura de 600°C, lo cual convierte a esta serie como buenos candidatos para cátodos en las SOFCs.

En este mismo marco, Yu *et al.* [24] trabajaron en la familia  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-\delta}$  (LSCu) como posible material para cátodo. En los resultados se encontró una buena estabilidad con el electrolito YSZ a 800°C. Adicionalmente, obtuvieron evidencias de que con el dopaje de más del 20% de Sr, el material presentaba buenas propiedades eléctricas y conductividades electrónicas encontrando 900 y 800  $\text{S cm}^{-1}$  a 600°C y 800°C respectivamente en distintas composiciones como mejores valores de la serie. Estos valores son mejores que los reportados con el material del estado del arte (LSM), teniendo además resistencias de polarización bajas, las cuales pueden ser explicadas debido a la presencia de una gran cantidad de vacancias de oxígeno en la estructura, generando un incremento en la movilidad de los iones  $\text{O}^{2-}$  [24].

De igual forma, dentro del grupo de investigación Macias *et al.* [25] investigaron las perovskitas deficientes en oxígeno  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$  (LBC) y  $\text{La}_{6.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Cu}_8\text{O}_{20\pm\delta}$

(LSCO) en donde el material LBC podría comportarse como un buen cátodo debido a la aparición de vacancias de oxígeno en el rango de 700-900°C así como a una conductividad eléctrica alta con comportamiento de tipo metálico. Debido al potencial encontrado en este tipo de cupratos, decidimos seguir estudiando el material  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ . Ese material es una perovskita deficiente de oxígeno reportada por primera vez por Michel *et al.* [26], presenta una estructura tetragonal de grupo espacial  $P4/m$  con  $a \approx \sqrt{5}a_p=8.644 \text{ \AA}$   $c \approx a_p=3.867 \text{ \AA}$ , en donde  $a_p$  hace referencia a la sub-celda de la perovskita. La estructura de este material corresponde a una estructura tipo perovskita ordenada de la forma  $\text{ABO}_3$ , en la cual los iones de Cu ocupan el sitio B y los iones La y Ba ocupan el sitio A, en donde los 4 iones de La y el ion de Ba se ordenan en el plano ab formando columnas a lo largo del eje c [27]. Es debido al ordenamiento de la estructura de esta composición y a que no presenta un dopaje en el sitio B que este material se convierte en posible candidato a ser usado como electrodo en las SOFCs al realizar un dopaje adecuado. Dentro de este contexto Anderson *et al.* [28] reportaron la síntesis de la familia  $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{13+\delta}$ , dopando en el sitio B con cationes de Ni, Fe, Co y Zn, reportando límites de solución sólida de  $x \sim 1.56(7)$ ,  $x \sim 1.0(1)$ ,  $x \sim 1.1(1)$  y  $x \sim 0.47(1)$ , respectivamente, mediante el método de síntesis de estado sólido.

Considerando que de todos los elementos anteriormente citados el cobalto ha presentado el mejor comportamiento en los materiales, en particular de cátodo de SOFC, el objetivo de este trabajo se encuentra en el estudio de la familia  $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$ , con el fin de determinar el límite de solución sólida, así como el comportamiento estructural de esos materiales a medida que la concentración de Co aumenta. Asimismo, se estudiará la estabilidad en aire y medio reductor de esos materiales, así como su reactividad con el electrolito BCZY<sup>\*\*</sup>, ya que ha sido

---

<sup>\*\*</sup> Electrolito cerámico de composición  $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$

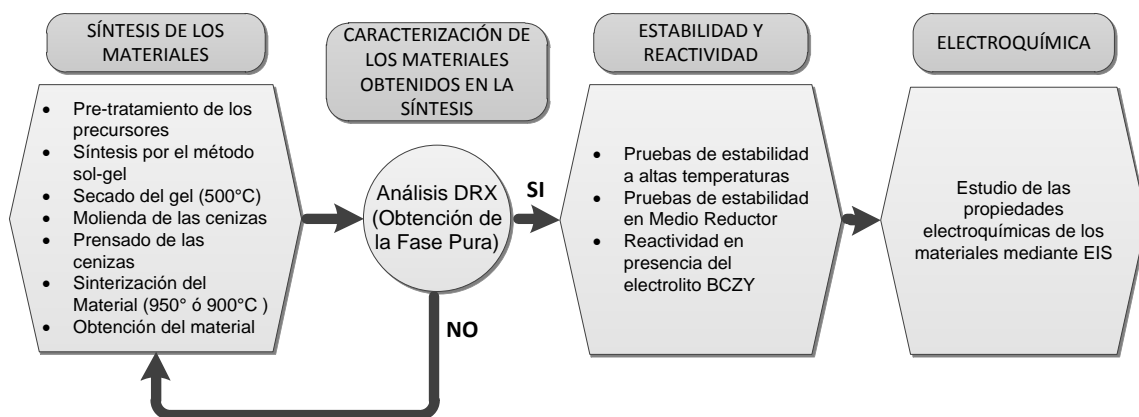
demostrado que es compatible con la fase no dopada [25]. Por último, se llevarán a cabo pruebas electroquímicas de los materiales más significativos de la serie  $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13+\delta}$ , para determinar en qué grado de dopaje se presentan las mejores propiedades.

# 1. METODOLOGÍA

## 1.1 DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación se presenta un esquema general de los pasos que se llevaron a cabo para la ejecución del proyecto.

**Figura 3:** Esquema general de la metodología empleada en el desarrollo del trabajo.



## 1.2 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$ ( $x=0,1,2,3,4,5$ )

Las fases a estudiar se prepararon mediante el método sol-gel, empleando como precursores  $\text{C}_4\text{H}_6\text{CuO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 99.0\%$  Sigma-Aldrich),  $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$  ( $\geq 99\%$  Sigma-Aldrich),  $\text{La}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  (99.99% Aldrich) y  $\text{Co}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  ( $\geq 98\%$  Sigma-Aldrich). En primer lugar se pesaron las cantidades calculadas estequiométricamente (ver anexo B), y se procedió a preparar una disolución con todos los precursores correspondientes en cada composición usando como solvente agua destilada, manteniendo una agitación constante y sin calentamiento. Paralelamente, se

preparó una disolución, la cual se mantuvo con agitación constante sin calentamiento, empleando como agente quelante ácido etilendiaminotetraacético (EDTA), manteniendo una relación molar de 1:1 con la cantidad de moles calculadas (EDTA/moles totales de cationes del compuesto), a esta se adicionó hidróxido de amonio y agua destilada en cantidades suficientes para disolver la totalidad del EDTA.

Posteriormente, se adicionó la disolución con el agente quelante a la preparación inicial, para luego someterla a agitación constante a una temperatura entre 70-90°C hasta obtener una solución traslúcida y homogénea. Luego, se adicionó etilenglicol (99% Panreac) como agente polimerizante, en una proporción de 1.5 mL por cada gramo de muestra a preparar, manteniendo una agitación constante y aumentando la temperatura a 110°C hasta obtener la formación de un gel. Finalmente, el gel fue secado a 500°C durante dos horas, hasta obtener cenizas, las cuales fueron maceradas y prensadas uniaxialmente (1500 psi) en forma de pellets de 1 cm de diámetro, para posteriormente, ser calcinados en aire a una temperatura de 950°C durante 5 horas para todas las composiciones, con excepción de la composición  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$  ( $x=0$ ), la cual fue sintetizada a una temperatura de 900°C durante 8 horas.

Como alternativa a este proceso de síntesis, también se pueden emplear precursores óxidos ( $\text{La}_2\text{O}_3$ ,  $\text{CuO}$  y  $\text{Co}_3\text{O}_4$ ) y carbonatos ( $\text{BaCO}_3$ ), para los cuales se realizan unas modificaciones al proceso inicial de síntesis. Este procedimiento se profundiza en el Anexo C. Cada uno de los procedimientos se llevó a cabo de acuerdo a la disponibilidad de los reactivos en los laboratorios en los cuales se realizó el trabajo.

### **1.3. CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES**

Al finalizar la síntesis de cada material, se procedió a analizar las muestras mediante la técnica de Difracción de Rayos X de polvo (DRX). Estas pruebas se llevaron a cabo usando un difractómetro RIGAKU ULTIMA IV empleando una geometría para-focalizante de tipo Bragg-Brentano, y una radiación de Cu-K $\alpha$ 1-2 manejando condiciones de intensidad en 30mA y de voltaje en 40kV. Las medidas fueron tomadas a temperatura ambiente, en un rango de medición de 8-70° ( $2\theta$ ) para análisis cualitativo y de 10-120° ( $2\theta$ ) para análisis cuantitativo, utilizando un tiempo de muestreo de 2 y 10 segundos, respectivamente, así como un paso de medida de 0.02°.

Una vez obtenidos los difractogramas para cada muestra, se realizó una comparación cualitativa con los perfiles de difracción reportados de fases homólogas con el fin de determinar la pureza de la fase obtenida usando el software Crystallographica Search Match 3.1.0.2, empleando la base de datos PDF-2 versión 2013. Luego de corroborar la pureza deseada en la fase, se procedió a realizar un análisis cuantitativo, el cual comprende un refinamiento estructural mediante el método Rietveld, usando el programa Fullprof Suite (Anexo D).

### **1.4. ESTABILIDAD DE LOS MATERIALES**

**1.4.1 Estabilidad en las condiciones de elaboración.** Para evaluar el comportamiento ante el ciclo térmico requerido, para las condiciones de elaboración de las capas de electrodo, se realizó una prueba de estabilidad a cada uno de los materiales, la cual consistió en someter a un nuevo proceso de calcinación cada uno de los materiales previamente sinterizados. Para esto se

pesaron 0.5 gramos de cada material y se prensaron en forma de pellets con las especificaciones mencionadas anteriormente, para luego ser sometidas al siguiente proceso térmico: 1000°C durante 6 horas usando una rampa de calentamiento de 5°C/min. Luego del tratamiento térmico, cada una de las muestras se evaluó mediante DRX y se realizaron los respectivos refinamientos con el fin de corroborar si hubo un cambio en los parámetros de red de cada material.

**1.4.2 Estabilidad en medio reductor.** Con el fin de evaluar el comportamiento de los materiales bajo condiciones de reducción, las cuales son características del lado anódico en una SOFC, se realizó un ensayo que consistió en someter el material a un ciclo térmico en una atmósfera que contenga H<sub>2</sub>; para esto se empleó un horno tubular en el cual se depositaron 0.4g de material, aproximadamente, dentro de un recipiente de alúmina. En primer lugar, se hizo circular dentro del horno un flujo constante de N<sub>2</sub> durante 30 minutos a temperatura ambiente con el fin de retirar todo el aire presente dentro del horno y generar condiciones inertes dentro de él. Una vez transcurrido el tiempo de circulación del N<sub>2</sub>, se introdujo dentro del horno un corriente de una mezcla húmeda de hidrógeno diluido (3%H<sub>2</sub>/N<sub>2</sub>) la cual se fijó en un flujo de 2.5L/h, al mismo tiempo, que el horno empezó a elevar su temperatura hasta 800°C con una rampa de calentamiento de 300°C/h. Una vez alcanzada la temperatura deseada se aumentó el flujo de la mezcla húmeda hasta 5.4L/h manteniendo estas condiciones de flujo y temperatura durante 6 horas. Cumplido el tiempo de la prueba, se bajó el flujo del gas nuevamente a 2.5 L/h hasta que la temperatura del horno cayera hasta 200°C, temperatura en la cual se retiró el flujo de gas dejando enfriar la muestra para su posterior análisis mediante DRX.

## 1.5. REACTIVIDAD CON EL ELECTROLITO BCZY

Para corroborar la estabilidad de cada uno de los materiales a estudiar en presencia del electrolito a altas temperaturas, se procedió a realizar una prueba de reactividad que consistió en realizar una mezcla de material  $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$  con el electrolito BCZY en una proporción de 2:1 Peso/Peso respectivamente; la cual se homogeneizó en un mortero de ágata y se prensó en forma de pellets para someterlo a un tratamiento térmico usando las mismas condiciones empleadas en las pruebas de estabilidad a las condiciones de elaboración mencionadas anteriormente, y de igual forma se realizó el respectivo análisis mediante DRX, antes y después de la calcinación de la muestra, para observar la eventual formación de nuevas fases o los posibles cambios en la estructura de los materiales.

## 1.6. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO

Para determinar las características electroquímicas de los materiales  $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$ , se usó la técnica espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS), empleando un equipo Gamry reference 3000 potentiostat/galvanostat/ZRA. Estas mediciones fueron tomadas en un rango de frecuencia de 1 MHz hasta 1mHz empleando un circuito de voltaje abierto (OCV) con 10 mV de amplitud de voltaje en atmósfera oxidante sin flujo de gas. Las pruebas se llevaron a cabo en un rango de temperaturas desde 550° hasta 800°C, empleando una variación de 50°C y una velocidad de calentamiento y enfriamiento de 1°C/min: tomando los datos desde la temperatura mayor hasta la menor y permaneciendo en cada temperatura el tiempo suficiente para obtener una lectura consistente.

Para llevar a cabo estas pruebas, se preparó un montaje de celda simétrica, el

cual consistió en realizar un depósito del material a estudiar sobre ambas caras de una pastilla de electrolito denso (suministrado por Colorado School of Mines). Este depósito se realizó mediante la técnica *Spin Coating*, empleando un equipo Vacuum spin coater VTC-100 MTI corporation. Para realizar el depósito del material fue necesario preparar una emulsión con cada uno de los materiales, la cual facilita el depósito de este sobre el electrolito (Anexo E). Este arreglo fue montado en un accesorio de prueba versátil Probostat al cual se acoplaron colectores de platino para llevar a cabo las mediciones. El montaje anterior se ensambló a un horno vertical marca Elite para realizar las medidas a las temperaturas descritas anteriormente.

## 2. ANÁLISIS Y RESULTADOS

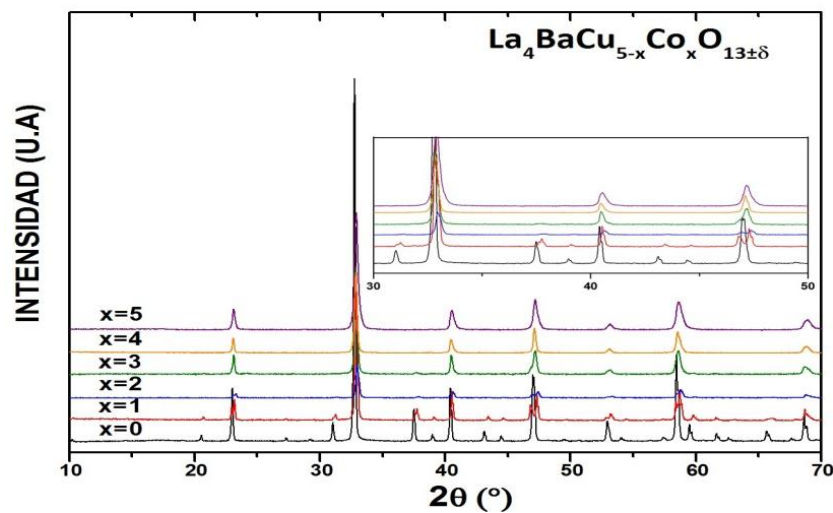
### 2.1 SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE LOS MATERIALES

Los diagramas de difracción de rayos-X de cada uno de los materiales sintetizados de la serie  $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$  se muestran en la Figura 4, evidenciando la formación de las fases deseadas sin impurezas, al someter el material a un tratamiento térmico de 8 horas a  $900^\circ\text{C}$  para la fase  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$  y 5 horas a  $950^\circ\text{C}$  para las demás composiciones. Adicionalmente, se obtuvo un mayor límite de solubilidad para esta serie comparado con el reportado por *Anderson et al.* [28], quienes establecieron una composición máxima de  $x \sim 1.1$ , la cual se obtuvo mediante síntesis del estado sólido. Probablemente, este resultado sea consecuencia de los diferentes métodos de síntesis empleados en cada una de las investigaciones.

En ese sentido, en la Figura 4 se puede observar el corrimiento y desaparición de

algunos picos en los difractogramas a medida que la concentración de cobalto presente en la fase aumenta, lo que nos indica un cambio en la organización atómica del material conllevando así a un cambio en la estructura cristalina. *Setevich et al.* [23], en el estudio de la serie  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$ , reporta la fase  $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$ , la cual es la misma composición que la fase de nuestra serie sin contenido de Cobre ( $x=5$ ), formándose una fase perovskita desordenada con sistema cristalino romboédrico y grupo espacial  $R\bar{3}c$ , información que se tomó en cuenta al momento de realizar la caracterización estructural de nuestros materiales.

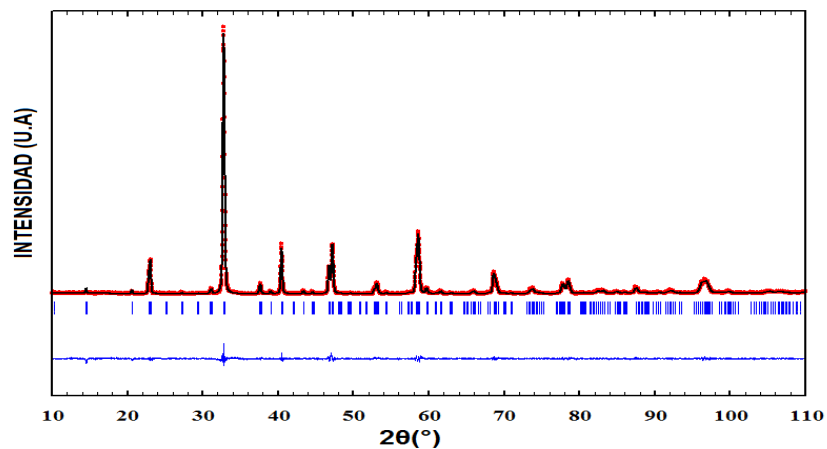
**Figura 4:** Evolución de los perfiles de difracción de RX en función de la concentración de Co en la serie  $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$ .



A primera vista, la estructura de la fase pura  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$  se mantiene cuando se sustituye Cu por Co para  $x=1$  y  $x=2$  pero a partir de  $x=3$  aparece una fase desordenada de tipo perovskita clásica (romboédrica) la cual se conserva como única para  $x=4$  y  $5$ . Con el fin de corroborar las estructuras obtenidas así como determinar los parámetros de red en cada una de las composiciones sintetizadas, se realizaron refinamientos estructurales mediante el método Rietveld-Lebail (ver

Anexo D). La Figura 5, constituye un ejemplo del resultado gráfico del refinamiento por el método Rietveld-Lebail empleando el software Fullprof para la composición  $\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{Co}_2\text{O}_{13\pm\delta}$ , en donde la línea de color negro es el modelo simulado, los puntos en color rojo constituyen los datos obtenidos en el experimento de difracción. La línea azul corresponde a la diferencia entre los datos obtenidos en la experimentación y los datos calculados, la cual nos indica que tan fiel es el modelo encontrado a los datos experimentales. En el anexo F se pueden encontrar los resultados gráficos de los refinamientos de todas las composiciones sintetizadas.

**Figura 5:** Resultado gráfico del refinamiento Rietveld-Lebail usando los datos de DRX para la fase  $\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{Co}_2\text{O}_{13\pm\delta}$ .



Los refinamientos se realizaron para las fases  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$  y  $\text{La}_4\text{BaCu}_4\text{CoO}_{13\pm\delta}$  empleando los valores de los parámetros de red así como el grupo espacial ( $P4/m$ ) reportados por *Anderson et al.* [28], datos con los cuales se obtuvo un ajuste gráfico adecuado al sistema cristalino tetragonal, confirmando el modelo estructural para las 2 muestras. Asimismo, se pudo observar que los valores obtenidos de los parámetros de red en el refinamiento de la fase  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ , están en mayor concordancia con los reportados por *Macías et al* [25] respecto a

los obtenidos por Anderson *et al.* [28], lo cual nos permite deducir que la estructura sintetizada en este trabajo se encuentra en mayor concordancia con la composición  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13.1}$  que con la estructura  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{12.9}$  (ver Anexo G). En cuanto a la composición  $\text{La}_4\text{BaCu}_4\text{CoO}_{13\pm\delta}$ , los valores obtenidos en los refinamientos son similares a los reportados por Anderson *et al.* [28], pero a pesar de esto, se presenta una pequeña diferencia la cual puede ser atribuida a una diferencia en la concentración de oxígeno de la fase sintetizada respecto a la reportada, la cual presenta la composición  $\text{La}_4\text{BaCu}_4\text{CoO}_{12.98}$ . Este modelo de la fase ordenada se conservó en el caso de  $x=2$  (composición  $\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{Co}_2\text{O}_{13\pm\delta}$ ) pero sin posibilidad de poder comparar los valores de parámetros de red con la literatura.

Para las demás estructuras sintetizadas, los refinamientos se realizaron teniendo en cuenta la composición  $\text{La}_4\text{BaCu}_2\text{Co}_3\text{O}_{13\pm\delta}$ , una de estructura ordenada de grupo espacial tetragonal  $P4/m$  y otra de tipo perovskita de grupo espacial  $R\bar{3}c$ , el cual se constituye como fase única en las dos últimas composiciones sintetizadas, en las cuales se ha reemplazado el 80 y 100% del Cobre inicial por Cobalto. Haciendo la comparación de los parámetros para la fase  $\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_{3\pm\delta}$  reportada por Setevich *et al.* [23], se confirma una concordancia con los datos obtenidos para la fase de nuestra serie  $\text{La}_4\text{BaCo}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ , ya que, en realidad, tienen la misma composición (ver Anexo G).

**Tabla 1:** Comparación de parámetros de red obtenidos de los refinamientos Rietveld-Lebail después de la síntesis.

Composición	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	a = b (Å)	c (Å)	$\chi^2$	Rp (%)	Rwp (%)	Volumen
La <sub>4</sub> BaCu <sub>5</sub> O <sub>13±δ</sub>	Tetragonal	P4/m	8,6478(2)	3,8605(2)	2,21	4,53	5,97	288,70(1)
La <sub>4</sub> BaCu <sub>4</sub> CoO <sub>13±δ</sub>	Tetragonal	P4/m	8,6004(3)	3,8827(2)	1,39	3,83	4,89	287,18(2)
La <sub>4</sub> BaCu <sub>3</sub> Co <sub>2</sub> O <sub>13±δ</sub>	Tetragonal	P4/m	8,6052(3)	3,8829(2)	1,64	4,74	5,99	287,53(2)
La <sub>4</sub> BaCu <sub>2</sub> Co <sub>3</sub> O <sub>13±δ</sub>	Tetragonal Romboédrico	P4/m $R\bar{3}c$	8,6166(8)	3,8821(4)	1,18	3,29	4,17	288,22(3)
			5,4713(4)	13,321(2)				345,33(5)
La <sub>4</sub> BaCuCo <sub>4</sub> O <sub>13±δ</sub>	Romboédrico	$R\bar{3}c$	5,4653(2)	13,318(1)	1,23	6,49	9,14	344,41(3)
La <sub>4</sub> BaCo <sub>5</sub> O <sub>13±δ</sub>	Romboédrico	$R\bar{3}c$	5,4644(7)	13,311(3)	2,14	6,17	8,00	344,20(9)

En la Tabla 1 se puede detallar la evolución de los parámetros *a* y *c* en función de la concentración de Cobalto en la estructura. Inicialmente, se observa una disminución de los parámetros de red y por ende del volumen de la celda unidad, debido a la diferencia de los radios iónicos de los cationes dopantes ( $R_{Cu^{2+}}^{VI}=0.73$  Å,  $R_{Cu^{3+}}^{VI}=0.54$  Å y  $R_{Co^{3+}}^{VI}=0.545$  Å,  $R_{Co^{4+}}^{VI}=0.53$  Å) [29]. Sin embargo, al comparar las composiciones *x*=2 y *x*=3 respecto a la *x*=1 se observa un cambio en la tendencia (Figura F6, Anexo F), lo cual podría indicar que en *x*=2 se estaría próximo a comenzar un cambio en la estructura del material, lo cual se puede evidenciar en la composición siguiente (*x*=3) en donde se encuentra la presencia de dos fases, lo cual indica que esta serie presenta una transición de fases en el rango de dopaje de Co de entre *x*=2 y *x*=3.

Igualmente, a partir de las composiciones que presentan la fase romboédrica, se observa una disminución de los parámetros en la misma, lo cual puede ser debido a la diferencia de los radios iónicos de los cationes Cu o Co como se mencionó para el inicio de la serie. Sin embargo estas afirmaciones no se pueden corroborar

totalmente ya que se tendrían que llevar a cabo otras pruebas que permitan dar plena certeza de lo planteado.

## 2.2 ESTUDIO DE ESTABILIDAD

**2.2.1. Estudio de estabilidad en las condiciones de elaboración.** La prueba de estabilidad se realizó con el fin de comprobar el comportamiento de los materiales en condiciones un poco más severas de las que generalmente soportan durante el funcionamiento de la celda. Esta prueba busca garantizar que no ocurra una descomposición del material durante la elaboración de la celda, ya que generalmente para este proceso el material se somete a temperaturas más altas que las empleadas en la síntesis del material. Para este trabajo se usó una temperatura de fabricación de la celda de 1000°C (50°C por encima de la temperatura de síntesis del material), por esto es necesario conocer el comportamiento del material a esa temperatura. Cabe resaltar que los ensayos de estabilidad y reactividad solamente se llevaron a cabo para las siguientes composiciones:  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ ,  $\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{Co}_2\text{O}_{13\pm\delta}$  y  $\text{La}_4\text{BaCo}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ , las cuales fueron seleccionadas para ser cuantificadas mediante el estudio electroquímico (EIS). Estas composiciones seleccionadas constituyen: la fase de referencia sin dopaje de Co, la fase de mayor contenido de Co que sea ordenada ( $x=2$ ) y la fase de con la máxima sustitución de Co.

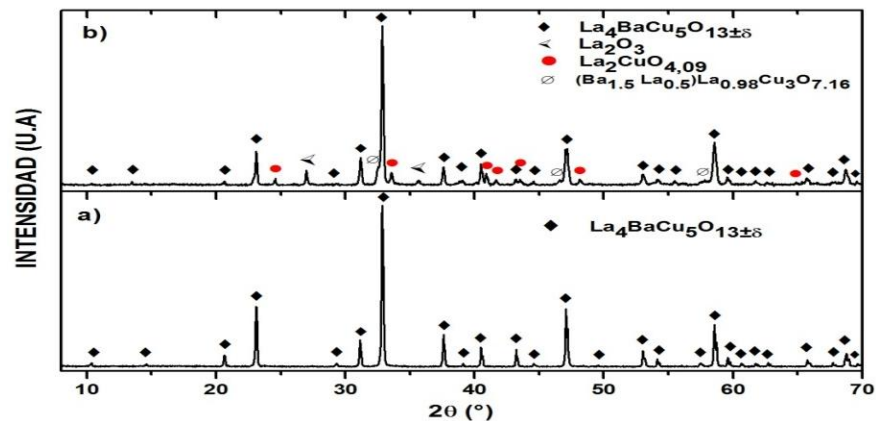
En la Figura 6 se observan los patrones de difracción obtenidos al llevar a cabo la prueba de reactividad para el material  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ , en el cual se puede evidenciar la formación de nuevas fases, indicando la descomposición del material al ser sometido a las condiciones de la prueba de estabilidad destruyendo la estructura buscada. De igual modo, se llevó a cabo la prueba de estabilidad para el material  $\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{Co}_2\text{O}_{13\pm\delta}$ , en donde se puede observar en la figura H1 (Anexo

H) que, para esta fase, a las mismas condiciones de la prueba, no se presenta la formación de nuevos picos, lo cual nos indica un buen comportamiento de esta composición a altas temperaturas.

En cuanto a la composición  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ , la prueba de estabilidad no fue necesaria debido a que *Setevich et al.* [23] reportaron una temperatura de síntesis de esta composición de  $1200^\circ\text{C}$ , lo que nos permite concluir que esta fase es resistente a las condiciones de la prueba.

**Figura 6:** Prueba de estabilidad del material  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ . Diagramas de DRX.

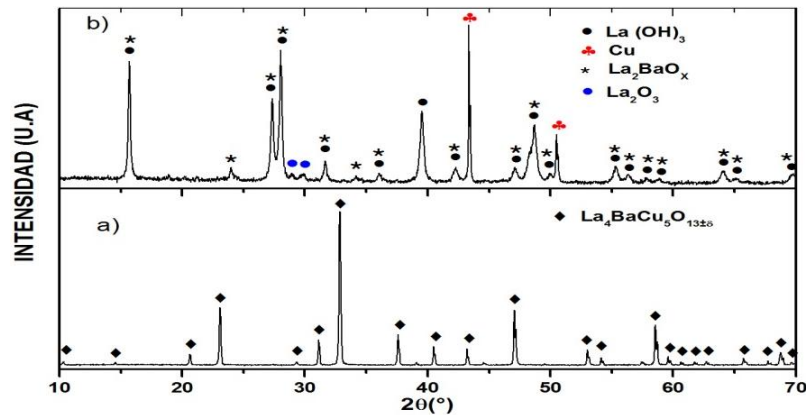
a) Antes y b) después del tratamiento térmico a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$



Asimismo, debido a la evidente descomposición del material  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ , a  $1000^\circ\text{C}$ , se optó por probar una temperatura de síntesis más baja que la usada, realizando una nueva síntesis a  $900^\circ\text{C}/8$  horas, obteniendo el material buscado (Figura H2, Tabla H1, Anexo H), lo cual permitió reducir la temperatura de fabricación de la celda y debido a que se conocía previamente que a  $950^\circ\text{C}$  el material no sufría daños se prosiguió con el proceso teniendo un conocimiento adecuado del efecto de la temperatura sobre los materiales a estudiar.

**2.2.2. Estudio de estabilidad en medio reductor.** Los ensayos de estabilidad en atmósfera reductora (ambiente con presencia de  $H_2$ ), se realizaron con el fin de determinar el comportamiento de los materiales estudiados bajo dicha condición, lo cual nos indicaría el potencial de estos materiales para ser usados como ánodo en una SOFC.

**Figura 7:** Prueba de estabilidad del material  $La_4BaCu_5O_{13\pm\delta}$  en medio reductor. Diagramas de DRX: a) antes y b) después del tratamiento térmico a  $800^\circ C/6h$ .



En la Figura 7 se pueden observar los perfiles de difracción obtenidos antes y después de realizar la prueba de estabilidad en medio reductor del material  $La_4BaCu_5O_{13\pm\delta}$ , en la cual se logra identificar a simple vista una descomposición del material inicial debido a la formación de nuevos picos que no coinciden con la estructura de partida. La prueba realizada ocasionó la formación de distintas fases las cuales fueron identificadas gracias a la base de datos PDF-2 empleada en el software Crystallographica Search Match, con el cual se pudo determinar la formación de una fase mayoritaria de Hidróxido de Lantano ( $La(OH)_3$ ) acompañada de Oxido de Bario-Lantano ( $La_2BaO_x$ ), así como fases en menor proporción de Cobre y Oxido de Lantano ( $La_2O_3$ ). Del mismo modo, se realizó la prueba de estabilidad en medio reductor para el material dopado parcialmente con

Co de estructura ordenada  $\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{Co}_2\text{O}_{13\pm\delta}$ , obteniendo resultados similares a los conseguidos en la prueba del material  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ , (Figura H3, Anexo H).

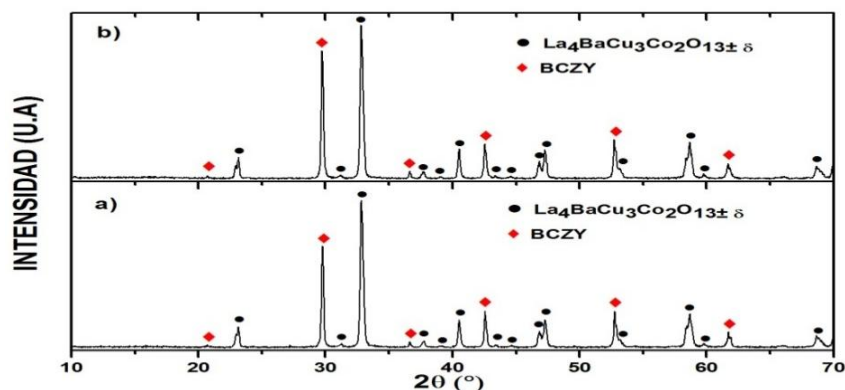
Ya que al dopar parcialmente la fase inicial con Co no se obtienen mejoras de estabilidad en medio reductor, no se llevó a cabo esta prueba para el material  $\text{La}_4\text{BaCo}_5\text{O}_{13\pm\delta}$  infiriendo que va a presentar un comportamiento similar al de las dos pruebas enunciadas.

Debido a lo anteriormente expuesto, se puede concluir que los materiales de la serie  $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$  no parecen presentar estabilidad adecuada en medio reductor para ser empleados como ánodos de SOFC, lo que denota a su vez en la no viabilidad de ser empleados en celdas simétricas.

### **2.3 REACTIVIDAD DE LOS MATERIALES CON EL ELECTROLITO BCZY**

En este trabajo, los materiales sintetizados se depositaron sobre un electrolito cerámico denso de composición  $\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$ , el cual fue suministrado por la Dra. Sandrine Ricote del Colorado School of Mines, EE.UU. En la Figura 8, se pueden observar los difractogramas obtenidos de la mezcla del material  $\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{Co}_2\text{O}_{13\pm\delta}$  junto al material del electrolito BCZY mezclado en proporciones 2:1 respectivamente, antes y después del tratamiento térmico. Donde se puede observar una perfecta compatibilidad de los 2 materiales después de ser sometidos a una calcinación de  $1000^\circ\text{C}$  durante 6 horas, sin presentar formación de nuevos picos, desplazamientos de los mismos ni otro indicio de que haya ocurrido una descomposición del material.

**Figura 8:** Prueba de reactividad del material  $\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{Co}_2\text{O}_{13\pm\delta}$ . Diagrama de DRX a) antes y b) después del tratamiento térmico a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$



Del mismo modo, se realizaron las pruebas de reactividad para los materiales  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$  y  $\text{La}_4\text{BaCo}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ , en las cuales se emplearon condiciones diferentes ( $950^\circ\text{C}/6\text{h}$ ) a las usadas para el material  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$  debido a los resultados obtenidos en la prueba de estabilidad; el resto del procedimiento se realizó empleando las condiciones establecidas. Luego de realizar las pruebas para los dos últimos materiales mencionados (Figuras H4 y H5, Anexo H), se pudo observar en los diagramas de difracción que luego de realizar el tratamiento térmico para estos dos materiales junto al electrolito no se formaron nuevos picos, ni se vieron grandes cambios en los diagramas. Asimismo, se realizaron los respectivos refinamientos estructurales usando los diagramas obtenidos, a partir de los cuales se calcularon los parámetros de red para cada una de las fases, siendo muy similares antes y después del tratamiento térmico (Tabla H2-Tabla H4, Anexo H).

Lo anterior permite concluir que la familia  $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$  es compatible químicamente con el electrolito BCZY, lo cual acepta ratificar que las pruebas electroquímicas pueden ser realizadas sobre el electrolito mencionado.

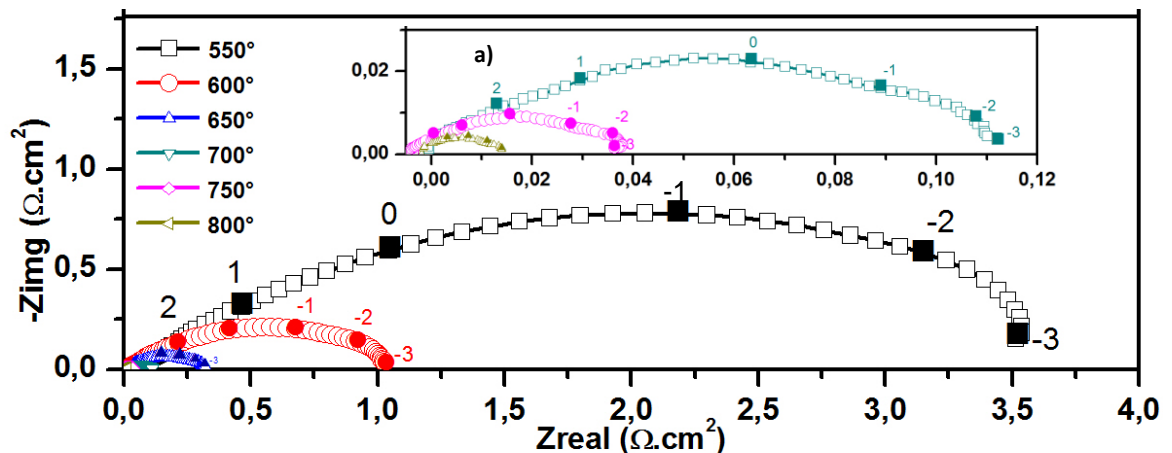
## 2.4 ANÁLISIS ELECTROQUÍMICO

Para realizar un análisis electroquímico y evaluar el comportamiento catódico de los materiales sintetizados, se llevaron a cabo pruebas de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS) de tres muestras que nos permitieran deducir el comportamiento de toda la familia estudiada, es por esto que se seleccionaron las composiciones  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ ,  $\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{Co}_2\text{O}_{13\pm\delta}$  y  $\text{La}_4\text{BaCo}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ , las cuales fueron analizadas estructuralmente en numerales anteriores. Las mediciones de EIS fueron llevadas a cabo sobre un arreglo de celda simétrica electrodo/electrolito/electrodo (Figura E1d, Anexo E), variando las temperaturas de medición con el fin de evaluar el comportamiento electroquímico de los materiales en el rango de temperaturas 550-800°C las cuales corresponden al rango de funcionamiento de una IT-SOFC.

Al realizar la medición de impedancia, se obtuvieron espectros EIS, los cuales contienen información sobre la variación de la impedancia en función de la frecuencia de excitación del circuito externo y de la temperatura de la medida. Estos espectros se consiguieron midiendo el cambio de fase y amplitud de la corriente que circula por el material al ser aplicado un voltaje constante de excitación al sistema (Anexo I). Los valores de impedancia a cada frecuencia y temperatura contienen información sobre la velocidad de los distintos procesos electroquímicos que ocurren en los electrodos de la celda. Una vez obtenidos los espectros, fue posible observarlos mediante distintos diagramas, de los cuales el más usado, en este caso, fue el diagrama de Nyquist, en el cual las componentes real e imaginaria de la impedancia ( $Z$ ) se grafican de manera cartesiana. Esta técnica nos permitió comparar el potencial catódico que poseen cada uno de los materiales cuantificados, identificando la forma general del espectro obtenido, el cual nos da una idea de las posibles etapas limitantes de la reacción de reducción de oxígeno (RRO) en el material evaluado.

En la Figura 9 se pueden observar los gráficos de Nyquist obtenidos a distintas temperaturas para la muestra  $\text{La}_4\text{BaCo}_5\text{O}_{13\pm\delta}$  en un rango de frecuencia de 1 MHz hasta 1mHz (los diferentes rangos de frecuencias están representados por los números que se observan sobre cada uno de los espectros, los cuales están expresados en potencias de 10). Estos valores de impedancia representados en los diagramas, están normalizados considerando el área depositada con el material y la simetría de la celda ( $Z_{\text{Normalizado}}=Z \cdot A_{\text{rea}}/2$ ). Cada uno de estos diagramas describe un arco o sucesión de arcos, en los cuales cada sección del diagrama representa una de las etapas limitantes de la RRO y asimismo nos permite conocer la resistencia de la polarización ( $R_p$ ) en la cual están intrínsecas todas las etapas limitantes mencionadas, lo cual hace posible tener una referencia de la impedancia en la muestra evaluada (Anexo I).

**Figura 9:** Diagramas de Nyquist obtenidos con el electrodo de  $\text{La}_4\text{BaCo}_5\text{O}_{13\pm\delta}$   
a) acercamiento de los espectros a temperaturas de 700-800°C



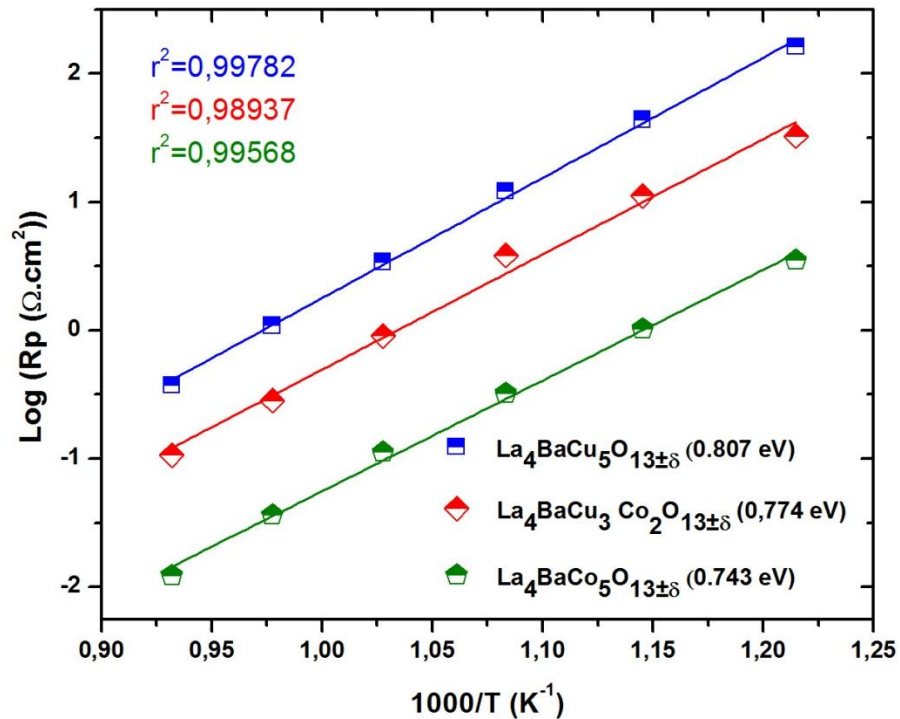
Una vez obtenidos los espectros EIS para las tres muestras a evaluar, se realizó una comparación global de los resultados obtenidos, observando tendencias un poco diferentes en las curvas para cada uno de los materiales, lo cual indica que para cada uno de estos, las etapas limitantes no son iguales. Comparando los

resultados obtenidos con la literatura de materiales similares a los analizados (Cobaltitas), se pueden explicar las curvas obtenidas en los espectros de las muestras  $\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{Co}_2\text{O}_{13\pm\delta}$  y  $\text{La}_4\text{BaCo}_5\text{O}_{13\pm\delta}$  en los rangos bajos y medios de frecuencia mediante proceso de difusión en el interior del sólido y la adsorción disociativa llevada a cabo en el electrodo, sin embargo no serían los únicos presentes [31,35]. Asimismo en la muestra restante ( $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ ) se observa la formación de un segundo arco a altas frecuencias lo que nos podría indicar que en esta muestra tiene lugar otro fenómeno adicional aparte de los mencionados, el cual de acuerdo a la literatura podría constituir el proceso de difusión gaseosa debido a que el arco adicional se presenta en altas frecuencias [31,35]. Sin embargo, no es posible tener certeza de estos fenómenos sin realizar más pruebas de impedancia incluyendo nuevas variables en el proceso como pueden ser un cambio de atmósfera en la cual se realiza la medición o nuevos arreglos del electrodo, así como la realización de circuitos equivalentes que permitan explicar detalladamente cada uno de los fenómenos.

En cuanto a las resistencias de polarización ( $R_p$ ) encontradas en las mediciones de EIS para las tres muestras cuantificadas (Tablas J4-J6, Anexo J), se puede observar una tendencia clara a disminuir a medida que la temperatura aumenta, obteniendo los mejores valores de  $R_p$  a  $800^\circ\text{C}$ , en donde la muestra que presentó menores valores de  $R_p$  fue la correspondiente a  $\text{La}_4\text{BaCo}_5\text{O}_{13\pm\delta}$  seguido del material  $\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{Co}_2\text{O}_{13\pm\delta}$  y por ultimo con los mayores valores de  $R_p$  se constituye la fase  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ . Este comportamiento se puede observar también a  $700^\circ\text{C}$  en donde los valores de  $R_p$  obtenidos fueron de  $0.112 \Omega/\text{cm}^2$ ,  $0.904 \Omega/\text{cm}^2$  y  $3.400 \Omega/\text{cm}^2$ , respectivamente, para las tres muestras evaluadas. En ese sentido, mediante los valores obtenidos de  $R_p$ , es posible realizar un análisis del proceso de activación térmica sufrido por el material a través de una gráfica tipo Arrhenius (ecuación (4), Anexo I) mediante la cual podemos cuantificar el valor de la barrera energética necesario para que el proceso se lleve

a cabo en cada uno de los materiales, el cual es conocido como energía de activación ( $E_a$ ).

**Figura 10:** Gráfico tipo Arrhenius de  $R_p$  para los materiales cuantificados con EIS.



Es así como en la Figura 10 se pueden observar los gráficos tipo Arrhenius obtenidos para las muestras estudiadas, los cuales se obtuvieron por medio de la pendiente de la gráfica los valores de  $E_a$  (la  $E_a$  encontrada constituye una  $E_a$  aparente, ya que este proceso debe realizarse para cada uno de los fenómenos, lo cual se sale del alcance de este trabajo), los cuales confirman que el material  $\text{La}_4\text{BaCo}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ , presenta un mejor comportamiento electroquímico como posible cátodo para una SOFC respecto a los otros dos materiales estudiados confirmando lo reportado por Garcés., [35] donde concluyen que el mejor sistema

se presentaría en las fases que muestran desorden estructural como lo es el material  $\text{La}_4\text{BaCo}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ . En cuanto al valor de  $R_p$  obtenido para este material a  $700^\circ\text{C}$  es correcto emplearlo como posible cátodo en las IT-SOFC ya que el valor encontrado está por debajo de la referencia encontrada en la literatura el cual se constituye en  $0.15 \Omega/\text{cm}^2$  a  $700^\circ\text{C}$  para ese tipo de aplicación [37].

### 3. CONCLUSIONES

Se logró sintetizar la familia  $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$  ( $x= 0,1,2,3,4,5$ ) empleando el método sol-gel a una temperatura de sinterización de  $950^\circ\text{C}$  y asimismo se logró reducir esta temperatura para la muestra  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$  en  $50^\circ\text{C}$  aumentando el tiempo de síntesis a 8 h. Así mismo se identificó un cambio en el sistema cristalino de la serie  $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$  de tetragonal con grupo espacial  $P4/m$  a romboédrico con grupo espacial  $R-3c$  cuando la sustitución del ión Cobre por el de Cobalto supera 40%.

La serie  $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$  posee estabilidad térmica a  $950^\circ\text{C}$  en un ciclo de 6 h y presenta compatibilidad con electrolito BCZY después de recibir un tratamiento térmico en atmósfera oxidante a  $950^\circ\text{C}$  durante 6h.

Los materiales de la serie  $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$  no son candidatos a ser empleados en SOFC simétricas ya que en atmósfera reductora su estructura se destruye, por lo que esto conlleva a que tampoco posean las características para funcionar como ánodo en las SOFCs.

A medida que la cantidad de Cobalto en la serie aumenta, se van a obtener mejores rendimientos electroquímicos encontrando que la fase sin presencia de Cobre arrojó los valores de resistencia de polarización más bajos de la serie así como de energía de activación, lo cual encamina a las fases con mayor cantidad de Cobalto como potenciales electrodos en las IT-SOFC, de igual forma, se puede concluir que toda la serie podría ser empleada como cátodo en las SOFCs ya que el comportamiento electroquímico es adecuado para este uso.

#### 4. RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar un análisis termo-gravimétrico con el fin de identificar la cantidad de oxígeno en las muestras preparadas y asimismo cotejarlo con un análisis completo de Rietveld obtenido de un difractograma de fuente de sincrotrón o neutrones, lo cual permita establecer mejor el ordenamiento de las vacancias y los sitios que entran a ocupar los iones de Cobalto en la fase.

Por consiguiente, sería aconsejable realizar una termo-difracción con el fin de encontrar los coeficientes de expansión térmicos de las fases pertenecientes a las serie y las cuales no estén identificados con el fin de compararlos con el del electrolito BCZY y evaluar la variación de éste dentro de la serie.

También sería interesante realizar mediciones de conductividad eléctrica que permitan complementar la información de las características electroquímicas obtenidas.

Se aconseja para futuras mediciones de impedancia probar nuevas configuraciones de celda simétrica en la cual se aplique una capa porosa de electrolito o una mezcla de electrodo-electrolito con el fin de compararlas con el presente caso. Además, sería recomendable realizar mediciones de SEM con el fin de determinar el espesor de la película depositada sobre el electrolito para evaluar este aspecto en la medición así como también controlar la atmosfera a diferentes concentraciones de oxígeno u otros gases.

## REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- [1]. BOVE, Roberto y UBERTINI, Stefano. *Modeling Solid Oxide Fuel Cells*. USA. Narottam P. Bansal, 2008. 400p. ISBN 978-1- 4020-6994- 9.
- [2]. MAYÉN MONDRAGÓN, R. Celdas de combustible de Óxido Sólido. ¿Una de las soluciones al problema energético? En: *Ideas CONCYEG*. Junio, 2011. Vol.6, no. 72, p. 647–661. ISSN. 2007-2716.
- [3]. IRVINE, John y CONNOR, Paul. *Solid Oxide Fuel Cells: Facts and Figures*. London. Springer – Verlag, 2013. 467, p. ISBN 9781688052851.
- [4]. HE, Weidong; LV, Weiqiang y DICKERSON, James. *Gas Transport in Solid Oxide Fuel Cells*. SpringerBriefs, 2014. 87, p. ISBN 978-3-319-09736-7.
- [5]. SINGHAL, S. Advances in solid oxide fuel cell technology. En: *Solid State Ionics*. 2000. Vol. 135, no. 1-4, p. 305–313. ISSN: 01672738.
- [6]. SUESCUN, Leopoldo. Desarrollo de celdas de combustible de óxido sólido (SOFC) con tecnología nacional. Universidad de la República. Uruguay. 2016.
- [7]. ALVARADO FLORES, J. Materiales para a atodos y electrolitos utilizados en celdas oxidos de combustible de o olido ( SOFC ). En: *Revista Mexicana de Fisica*.

Octubre, 2012. Vol. 59, p, 66–87. ISSN. 0035-001X.

[8]. PEÑA MARTÍNEZ, Juan; PÉREZ COLL, Domingo; RUIZ MORALES, Juan; MARRERO LÓPEZ, David; COELLO, Pedro; BALLESTEROS PÉREZ, Belén y CANALES VÁZQUEZ, Jesús. Pilas de combustible de óxidos sólidos (SOFC). En: *Anales de Química*. 2006. Vol. 102, p. 5–14.

[9]. DING, Hanping y XUE, Xingjia. Novel layered perovskite  $\text{GdBaCoFeO}_5$  as a potential cathode for proton-conducting solid oxide fuel cells. En: *International Journal of Hydrogen Energy*. Febrero, 2010. Vol. 35 no. 9, p. 4311–4315. ISSN. 03603199.

[10]. LAY, Elisa; GAUTHIER, Gilles; ROSINI Sébastien; SAVANIU, Cristian y IRVINE, John. Ce-substituted LSCM as new anode material for SOFC operating in dry methane. En: *Solid State Ionics*. Diciembre, 2008. Vol. 179, no. 27–32, p. 1562–1566. ISSN. 01672738.

[11]. SEON HONG, Hiyun; LEE, Sungkyu y SUNYONG LEE, Caroline. Characterization of (Ni-Cu)/YSZ cermet composites fabricated using high-energy ball-milling: Effect of Cu concentration on the composite performance. En: *Ceramics International*. Enero, 2015. Vol. 41, no. 4, p. 6122–6126. ISSN. 02728842.

[12]. KONAR, Rajashree; MUKHOPADHYAY, Jayanta; SHARMA, Das y BASU, Rajendra. Synthesis of Cu-YSZ and Ni-Cu-YSZ cermets by a novel electroless

technique for use as solid oxide fuel cell anode: Application potentiality towards fuel flexibility in biogas atmosphere. En: *International Journal of Hydrogen Energy*. Noviembre, 2015. Vol. 41, no. 2, p. 1151–1160. ISSN. 03603199.

[13]. MORALES, Juan Carlos; CANALES VÁZQUEZ, Jesús; PEÑA MARTÍNEZ, Juan; LÓPEZ, David; y NÚÑEZ, Pedro. On the simultaneous use of  $\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$  as both anode and cathode material with improved microstructure in solid oxide fuel cells. En: *Electrochimica Acta*. Junio, 2006. Vol. 52, no 1, p. 278–284. ISSN. 00134686.

[14]. ISHIHARA, Tatsumi. Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells. Cleveland. Narottam P. Bansal 2015. 310 p. ISBN 9788578110796.

[15]. ALVARADO FLORES, S.; ESPINO VALENCIA, J. y ÁVALOS RODRÍGUEZ, L. Análisis de materiales catódicos de estructura perovskita para celdas de combustible de óxido sólido, sofc's. En: *Revista Mexicana de Física*. Febrero, 2015. Vol. 61, p. 32–57.

[16]. BOUKAMP, Bernard. Fuel cells: The amazing perovskite anode. En: *Nature Materials*. Mayo, 2003. Vol. 2 no.5, p. 294–296. ISSN. 14761122.

[17]. BLANCO, Cecilia; CARBONIO, Raúl y FUERTES, Valeria . Hablemos de Perovskitas. En: *Bitácora Digital*. Julio, 2015. Vol. 1 no. 1, p. 1–8.

[18]. BAI, Yijia; HAN, Lin; LIU, Xiaojuan; DENG, Xiaolong; WU, Xiaojie; YAO, Chuangang; LIANG, Qingshuang; MENG, Junling y MENG, Jian. Perovskite  $\text{LaPbMSbO}_6$  (M=Co, Ni): Structural distortion, magnetic and dielectric properties. En: Journal of Solid State Chemistry. Mayo, 2014. Vol. 217, p. 64–71. ISSN. 1095726X.

[19]. KHARTON, V. V.; TSIPIIS, E. V.; MAROZAU, I. P.; VISKUP, A. P.; FRADE, J. R.; y IRVINE, John. Mixed conductivity and electrochemical behavior of  $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})_{0.95}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{3-\delta}$ . En: Solid State Ionics. Noviembre, 2015. Vol. 178, no.1–2, p. 101–113. ISSN. 01672738.

[20]. HARTLEY, A.; SAHIBZADA, M.; WESTON, M.; METCALFE, I. S.; y MANTZAVINOS, D.  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  as the anode and cathode for intermediate temperature solid oxide fuel cells. En: Catalysis Today. 2000. Vol. 55, no. 1–2, p. 197–204. ISSN. 09205861.

[21]. WANG, Shizhong; JIANG, Yi; ZHANG, Yahong; LI, Wenzhao; YAN, Jingwang y LU, Zigui. Electrochemical performance of mixed ionic-electronic conducting oxides as anodes for solid oxide fuel cell. En: Solid State Ionics. Enero, 1999. Vol. 120, no. 1, p. 75–84. ISSN. 01672738.

[22]. CHOI, Sihyuk; PARK, Seomhye; KIM, Juyoung; LIM, Tak. SHIN, Jeeyoung y KIM, Guntae. “Electrochemical properties of an ordered perovskite  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ – $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  composite cathode with strontium doping for intermediate-temperature solid oxide fuel cells,” En: Electrochem. Commun. Abril, 2013. Vol. 34, no. 3, p. 5–8. ISSN. 13882481.

[23]. SETEVICH, C.; MOGNI, L.; CANEIRO, A.; y PRADO, F. "Characterization of the  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) System as Cathode Material for IT-SOFC," En: Journal. Electrochemical Society. Diciembre, 2011. Vol. 159, no. 1, p. B73, 2012. ISSN. 00134651.

[24]. YU, Ho-Chieh y FUNG, Kuan-Zong.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-\delta}$  as new cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells. En: Materials Research Bulletin. Enero, 2003. Vol. 38, p. 231–239. ISSN. 00255408.

[25]. MACIAS, Mario; SANDOVAL, Mónica Viviana; MARTÍNEZ, Nelson; VÁSQUEZ CUADRIELLO, Santiago; SUESCUN, Leopoldo; ROUSSEL, Pascal; SWIERCZEK, Konrad y GAUTHIER, Gilles. "Synthesis and preliminary study of  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$  and  $\text{La}_{6.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Cu}_8\text{O}_{20\pm\delta}$  ordered perovskites as SOFC/PCFC electrode materials." En: Solid State Ionics. Marzo, 2016. Vol. 288, p. 68–75.

[26]. MICHEL, C.; ER-RAKHO, L.; RAVEAU, B. The oxygen defect perovskite  $\text{BaLa}_4\text{Cu}_5\text{O}_{13.4}$ , a metallic conductor. En: *Materials Research Bulletin*. Marzo, 1985. Vol. 20, no. 6, p. 667 – 671.

[27]. MORI, Daikē; ASAI, Shinichiro; TERASAKI, Ichiro; OKASAKI, Ryuje; YASUI, Yukio; PARKKIMA, Outi y KARPPINEN, Maarit. An origin of good electrical conduction in  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ . En: Journal of Applied Physics. 2015. Vol. 118, no. 3, p. 35 - 104. ISSN. 00218979.

[28]. ANDERSON, P. S.; KIRK, C. A.; SKAKLE, J. M. S y WEST, A. R. Synthesis and characterization of  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$  and  $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{13+\delta}$ :  $\text{M}=\text{Fe}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$ . En: Journal of Solid State Chemistry. 2003. Vol. 170, no.1, p. 1–8. ISSN. 00224596.

[29]. SHANNON, R. D. “Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides.” En: Acta Cryst. Marzo, 1976. Vol. 32, p. 751 – 767.

[30]. CARTER, Barry y NORTON, Grant. Ceramic Materials Science and Engineering. New York. Sprynger. 2013. 766 p. ISBN 9789533071459.

[31]. DONAZZI, A.; PELOSATO, R.; CORDARO, G.; STUCCHI, D.; CRISTANI, C.; DOTELLI, G.; y SORA, Isabella Natali. “Evaluation of Ba deficient  $\text{NdBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$  oxide as cathode material for IT-SOFC.” En: Electrochimica acta. Septiembre, 2015. Vol. 182, p. 573–587.

[32]. KANDJANI, Sohrab; MIRERSHADI, Soghra; y NIKNIAZ, Arash. “Inorganic–Organic Perovskite Solar Cells.” En: Sol. Cells. 2015. Pág. 223–246.

[33]. SCARDI, P.; MCCUSKER, L. B.; VON DREELE, R. B.; COX, D. E.; y LOUE, D. “Rietveld refinement guidelines.” En: J. Appl. Crystallogr. Julio, 1998. Vol. 32, p. 36–50.

[34]. RODRÍGUEZ CARVAJAL, J. Recent Developments of the Program FullProf. En: Commission on Powder Diffraction (IUCr). Diciembre, 2001. Vol. 26, p. 12-19. ISSN. 15919552.

[35]. GARCÉS, Diana Andrea. Estudio de perovskitas  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ : Propiedades de alta temperatura y su evaluación como potenciales materiales para celdas de combustible o electrolíticas de óxido sólido. Tesis de Maestría en Física. Argentina. Universidad Nacional de Cuyo. Facultad de Física. 99 p.

[36]. ADLER, Stuart. "Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes." En: Chem.Rev. Marzo, 2004. Vol. 104, p. 4791 – 4843.

[37]. STEEL, Brian. "Survey of materials selection for ceramic fuel cells," En: Solid State Ionics. 1996. Vol. 88, p. 1223–1234.

[38]. SANDOVAL, Mónica. "Elaboración y caracterización de nuevos materiales tipo cermet modificado para el uso como ánodo de celdas de combustible sofc." Máster en Química. Bucaramanga. Universidad Industrial de Santander. Facultad de Ciencias. Escuela de Química. 2012. 111 p.

## BIBLIOGRAFÍA

ADLER, Stuart. "Factors Governing Oxygen Reduction in Solid Oxide Fuel Cell Cathodes." En: Chem.Rev. Marzo, 2004. Vol. 104, p. 4791 – 4843.

ALVARADO FLORES, S.; ESPINO VALENCIA, J. y ÁVALOS RODRÍGUEZ, L. Análisis de materiales catódicos de estructura perovskita para celdas de combustible de óxido sólido, sofc's. En: Revista Mexicana de Física. Febrero, 2015. Vol. 61, p. 32–57.

ANDERSON, P. S.; KIRK, C. A.; SKAKLE, J. M. S y WEST, A. R. Synthesis and characterization of  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$  and  $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{M}_x\text{O}_{13+\delta}$ : M=Fe, Co, Ni, Zn. En: Journal of Solid State Chemistry. 2003. Vol. 170, no.1, p. 1–8. ISSN. 00224596.

BOVE, Roberto y UBERTINI, Stefano. Modeling Solid Oxide Fuel Cells. USA. Narottam P. Bansal, 2008. 400p. ISBN 978-1- 4020-6994- 9.

CARTER, Barry y NORTON, Grant. Ceramic Materials Science and Engineering. New York. Sprynger. 2013. 766 p. ISBN 9789533071459.

CHOI, Sihyuk; PARK, Seomhye; KIM, Juyoung; LIM, Tak. SHIN, Jeeyoung y KIM, Guntae. "Electrochemical properties of an ordered perovskite  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{5+\delta}$ - $\text{Ce}_{0.9}\text{Gd}_{0.1}\text{O}_{2-\delta}$  composite cathode with strontium doping for intermediate-temperature solid oxide fuel cells," En: Electrochem. Commun. Abril, 2013.Vol. 34,

no. 3, p. 5–8. ISSN. 13882481.

GARCÉS, Diana Andrea. Estudio de perovskitas  $\text{LaBaCo}_2\text{O}_{6-\delta}$ : Propiedades de alta temperatura y su evaluación como potenciales materiales para celdas de combustible o electrolíticas de óxido sólido. Tesis de Maestría en Física. Argentina. Universidad Nacional de Cuyo. Facultad de Física. 99 p.

HE, Weidong; LV, Weiqiang y DICKERSON, James. Gas Transport in Solid Oxide Fuel Cells. SpringerBriefs, 2014. 87, p. ISBN 978-3-319-09736-7.

IRVINE, John y CONNOR, Paul. Solid Oxide Fuel Cells: Facts and Figures. London. Springer – Verlag, 2013. 467, p. ISBN 9781688052851.

ISHIHARA, Tatsumi. Perovskite Oxide for Solid Oxide Fuel Cells. Cleveland. Narottam P. Bansal 2015. 310 p. ISBN 9788578110796.

MACIAS, Mario; SANDOVAL, Mónica Viviana; MARTÍNEZ, Nelson; VÁSQUEZ CUADRIELLO, Santiago; SUESCUN, Leopoldo; ROUSSEL, Pascal; SWIERCZEK, Konrad y GAUTHIER, Gilles. "Synthesis and preliminary study of  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$  and  $\text{La}_{6.4}\text{Sr}_{1.6}\text{Cu}_8\text{O}_{20\pm\delta}$  ordered perovskites as SOFC/PCFC electrode materials." En: Solid State Ionics. Marzo, 2016. Vol. 288, p. 68–75.

MICHEL, C.; ER-RAKHO, L.; RAVEAU, B. The oxygen defect perovskite  $\text{BaLa}_4\text{Cu}_5\text{O}_{13.4}$ , a metallic conductor. En: Materials Research Bulletin. Marzo, 1985.

Vol. 20, no. 6, p. 667 – 671.

MORI, Daike; ASAI, Shinichiro; TERASAKI, Ichiro; OKASAKI, Ryuje; YASUI, Yukio; PARKKIMA, Outi y KARPPINEN, Maarit. An origin of good electrical conduction in  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13+\delta}$ . En: Journal of Applied Physics. 2015. Vol. 118, no. 3, p. 35 - 104. ISSN. 00218979.

SETEVICH, C.; MOGNI, L.; CANEIRO, A.; y PRADO, F. "Characterization of the  $\text{La}_{1-x}\text{Ba}_x\text{CoO}_{3-\delta}$  ( $0 \leq x \leq 1$ ) System as Cathode Material for IT-SOFC," En: Journal. Electrochemical Society. Diciembre, 2011. Vol. 159, no. 1, p. B73, 2012. ISSN. 00134651.

SINGHAL, S. Advances in solid oxide fuel cell technology. En: Solid State Ionics. 2000. Vol. 135, no. 1-4, p. 305–313. ISSN: 01672738.

WANG, Shizhong; JIANG, Yi; ZHANG, Yahong; LI, Wenzhao; YAN, Jingwang y LU, Zigui. Electrochemical performance of mixed ionic-electronic conducting oxides as anodes for solid oxide fuel cell. En: Solid State Ionics. Enero, 1999. Vol. 120, no. 1, p. 75–84. ISSN. 01672738.

YU, Ho-Chieh y FUNG, Kuan-Zong.  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_{2.5-\delta}$  as new cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells. En: Materials Research Bulletin. Enero, 2003. Vol. 38, p. 231–239. ISSN. 00255408.

## ANEXOS

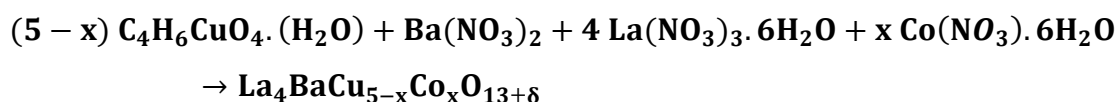
### Anexo A: Tipos de celdas de combustible más comunes.

	Celda de Combustible de Membrana de Intercambio Protónico (Protón Exchange Membrane Fuel Cell) <b>PEMFC</b>	Celda de Combustible de Metanol Directo (Direct Methanol Fuel Cell) <b>DMFC</b>	Celda de Combustible Alcalina (Alkaline Fuel Cell) <b>AFC</b>	Celda de Combustible de Ácido Fosfórico (Phosphoric Acid Fuel Cell) <b>PAFC</b>	Celda de Combustible de Carbonatos Fundidos (Molten Carbonate Fuel Cell) <b>MCFC</b>	Celda de Combustible de Óxido Sólido (Solid Oxide Fuel Cell) <b>SOFC</b>
<b>TEMPERATURA DE OPERACIÓN (°C)</b>	60-90	90-120	60-90	200	650	600-1000
<b>ELECTROLITO</b>	Membrana Conductora de Protones Polimérica	Membrana Conductora de Protones Polimérica	KOH (Solución Líquida)	Ácido Fosfórico	Carbonato Alcalino Fundido	Electrolito Sólido Cerámico
<b>COMBUSTIBLE EMPLEADO EN EL ÁNODO</b>	H <sub>2</sub>	Metanol	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub>	H <sub>2</sub> , CH <sub>4</sub> , Gas Carbónico	H <sub>2</sub> , Gas Natural, Gas Carbónico
<b>GAS USADO EN EL CÁTODO</b>	O <sub>2</sub> (En Aire)	O <sub>2</sub> (En Aire)	O <sub>2</sub>	O <sub>2</sub> (En Aire)	O <sub>2</sub> (En Aire)	O <sub>2</sub> (En Aire)
<b>EFICIENCIA ELÉCTRICA (%)</b>	70-90	80	60	>40	>80	<90
<b>APLICACIONES</b>	Energía Portátil, Vehículos de Transporte, Vehículos Espaciales, Distribución de Baja Energía	Vehículos de Transporte, Alta Distribución de Energía, Computadoras y otros Servicios Portátiles	Vehículos Espaciales, Submarinos	Alta Distribución de Energía	Alta Distribución de Energía	Potencia Auxiliar, Alta Distribución de Energía
<b>VENTAJAS</b>	Electrolito sólido reduce problemas de corrosión, Mantenimiento mínimo, Temperatura de funcionamiento baja	Arranque rápido, Reducción de costos	Puede usar una variedad de electrodos, Permite alto rendimiento	Alta eficiencia, Aumenta la tolerancia de impurezas en el Hidrogeno	Alta eficiencia, Flexibilidad de combustible, Puede usar variedad de electrodos	Alta eficiencia, Flexibilidad del combustible, Son compatibles con varios tipos de electrodos

Fuente: Modificado de [7] y [30]

**ANEXO B: Cálculos estequiométricos para los precursores empleados en la preparación de la familia  $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$**

Para determinar la cantidad de cada uno de los reactivos involucrados en la síntesis, es indispensable conocer el peso molecular de cada uno de los mismos (Tabla B1), así como la cantidad a preparar en la síntesis a realizar. Partiendo del balance estequiométrico de la ecuación global, tenemos que:



Una vez balanceada la ecuación global enunciada anteriormente (La ecuación anterior se balancea teniendo en cuenta solamente la concentración de metales final, debido a que el O en la ecuación se auto-ajusta según la temperatura y velocidad de enfriamiento, además al ser un sistema abierto los precursores pueden intercambiar agua con el solvente y O con el aire) se procede a realizar la multiplicación de cada uno de los coeficientes estequiométricos obtenidos (**CE**) por el respectivo peso molecular (**PM**) del precursor, una vez realizado este procedimiento se procede a realizar la sumatoria de cada uno de los datos obtenidos con el fin de encontrar el peso molecular de la fase a sintetizar (**PMFS**). Finalmente se puede expresar la cantidad necesaria de cada precursor como:

$$\text{Cantidad de Precursor} = \frac{\text{CE} * \text{PM}}{\text{PMFS}} * \text{Gramos a Obtener}$$

Es así, como al aplicar estas simples operaciones se calculan la cantidad precisa a pesar para obtener las fases puras. Debido a que todos los precursores son nitratos y/o acetatos, los cuales tienen determinada la cantidad de agua presente en ellos, se pueden usar en la síntesis directamente sin un previo tratamiento térmico como lo es necesario con los óxidos.

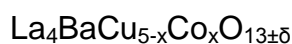
Tabla B1. Pesos Moleculares de los Reactivos Empleados en la Síntesis

<b>Nombre del Precursor</b>	<b>Formula</b>	<b>Peso Molecular [g/mol]</b>
Nitrato de Bario	BaN <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	261,3374
Nitrato de Lantano Hexahidratado	LaN <sub>3</sub> O <sub>9</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	433,0135
Nitrato de Cobalto Hexahidratado	CoN <sub>2</sub> O <sub>6</sub> H <sub>12</sub> O <sub>6</sub>	291,036
Acetato de Cobre Monohidratado	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> CuO <sub>4</sub> H <sub>2</sub> O	199,6498

## ANEXO C. Protocolos usados empleando como precursores Óxidos y Carbonatos

Como método alternativo de síntesis de los materiales de la familia  $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$ , se usaron como precursores óxidos y carbonatos, los cuales se enuncian en la tabla C1. Para la utilización de estos precursores es necesario llevar a cabo un proceso de secado con el fin de eliminar humedad e impurezas absorbidas, con el fin de obtener el peso real de cada uno de los materiales a emplear. Para cada uno de los diferentes precursores fue necesario llevar a cabo un tratamiento de secado diferente de acuerdo al comportamiento del precursor, el cual se puede conocer mediante un análisis termo-gravimétrico (TGA) de cada uno de los precursores empleados, los cuales fueron determinados en trabajos anteriores y se encuentran consignados en la tabla C1. <sup>††</sup>

Tabla C1: Precursores óxidos y carbonatos empleados en la síntesis de la serie



PRECURSOR	PUREZA	PRE-TRATAMIENTO
$\text{La}_2\text{O}_3$	$\geq 99,99\%$	1000°C/1h
$\text{Co}_3\text{O}_4$	$\geq 99,7\%$	200°C/1h
$\text{BaCO}_3$	$\geq 99,8\%$	500°C/1h
$\text{CuO}$	$\geq 99\%$	500°C/1h

Realizado el pre-tratamiento se procede a pesar la cantidad necesaria de cada uno de los precursores la cual se obtienen realizando los cálculos

---

<sup>††</sup> MARTÍNEZ, Nelson. Síntesis y estudio de materiales  $\text{La}_4\text{MCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$  (m=Ba, Sr) como cátodo de celda de combustible SOFC. Trabajo de Grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2015.

DOMINGUEZ, Laura y MARIÑO, Jeisson. Síntesis y caracterización de los materiales  $\text{La}_{2-y}\text{Sr}_y\text{Mn}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{4\pm\delta}$  (y =1,4; 1,5; x= 0,1; 0,2; 0,3; 0,4; 0,5) como potenciales electrodos en celdas de combustible de óxido sólido (SOFCs). Trabajo de Grado Ingeniero Químico. Bucaramanga: Universidad Industrial de Santander, 2016.

estequiométricos de la misma manera que lo explicado en el anexo B. Debido a la poca solubilidad del  $\text{Co}_3\text{O}_4$  en agua, la disolución de éste se realizó utilizando un reflujo con 15 mL de ácido nítrico ( $\geq 65\%$  Merck), ácido cítrico ( $\geq 99,5\%$  Merck) en exceso y 5 mL de agua destilada. Lo anterior se realizó con agitación constante de 300 rpm y  $150^\circ\text{C}$  de temperatura.

Posteriormente se procede a disolver el  $\text{La}_2\text{O}_3$  en 5 ml de ácido cítrico ( $\geq 99,5\%$  Merck) y 5 ml de agua y se deja en agitación durante 10 minutos. Luego se agregan la solución del agente quelante la cual fue preparada de la misma manera como fue explicada en la metodología y se agregan los demás precursores hasta obtener una solución homogénea. A partir de este paso se sigue el mismo procedimiento el cual fue usado con los nitratos hasta obtener el material deseado.

## **ANEXO D.** Generalidades del programa FULLPROF y método Rietveld-Lebail

El programa *FullProf Suite* 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, *Time of Flight*).

### **El método Rietveld**

El método de Rietveld es un procedimiento de minimización complejo que permite modificar ligeramente un modelo preconcebido basado en un conocimiento previo de la estructura, con el fin de ajustarlo a un patrón experimental. Los parámetros de partida para este modelo deben ser similares a los valores finales, ya que de esta manera será más sencillo alcanzar rápidamente el resultado final. Este método es un proceso de refinamiento estructural que utiliza cada punto del patrón como un dato de observación [33].

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 el modelo y los resultados experimentales. En el presente trabajo, los refinamientos fueron realizados usando el programa Fullprof Suite y su interfaz gráfica WinPLOT. Los valores de desviaciones estándar fueron calculados tomando en cuenta la corrección de la ecuación de Berar y Lelann.

Los algoritmos implementados en el método de Rietveld usan toda la información contenida en el difractograma, incluida la que se encuentra fuera de los picos de

difracción, algunas de estas variables de gran utilidad, son [34]:

- Las características del instrumento (la curva de resolución del difractómetro, parámetros de desplazamiento concernientes a los desajustes del goniómetro, geometría experimental, características del detector).
- Parámetros estructurales (parámetros de celda unidad, posiciones atómicas, ocupaciones atómicas, desplazamientos atómicos).
- Parámetros micro estructurales (tamaño cristalino medio y micro tensiones, defectos estructurales).
- Parámetros de la muestra (orientación preferencial, estrés residual, excentricidad, grosor, transparencia, absorción y fracciones de fase).

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

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

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

$$y_{ci} = y_{bi} + S \sum_j s_j \sum_{hkl} LPAT_{hkl} |F_{hkl}|^2 P(2\theta_i - 2\theta_{hkl}) \quad (2)$$

Dónde:

$y_{bi}$  = Intensidad del *background* en el punto  $2\theta$ .

$S$  = Factor de escala de la fase

$s_j$  = Factor de fracción de fase

$LPAT_{hkl}$  = Correcciones de Lorentz (L), Polarización (P), Absorción(A) y Orientación preferencial ( $T_{hkl}$ )

$|F_{hkl}|$  = Factor de estructura

$P(2\theta_i - 2\theta_{hkl})$  = Representa la forma y ancho de pico

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

### Parámetros de pico

La forma del pico es un factor de importancia a la hora de estudiar una muestra por difracción de polvo. El correcto refinamiento de la forma de pico es fundamental no solo para un ajuste visual razonable entre la intensidad calculada y la observada, sino para que los valores de los parámetros estructurales de la muestra, dependientes de la intensidad integrada, tengan sentido físico. Si bien, en un perfil de difracción se observa que  $H$  (el ancho máximo a la altura media del pico) es función del módulo del vector de dispersión, en ausencia de anisotropía por tamaño de cristales o tensiones reticulares, la función  $H$  puede modelarse empíricamente. Esto hace que el parámetro  $H$  de cada pico no sea una de las variables en el ajuste, 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 (3):

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

El refinamiento de Rietveld emplea una función de perfil que modela los picos de difracción, por medio del ancho a la altura media, la asimetría, la orientación preferencial, el fondo, etc., las funciones más utilizadas son la Gaussiana (G),

Lorentziana (L), Pseudo-Voigt y Pearson VII. Generalmente, el procedimiento práctico utilizado para ajustar el modelo a los datos y evitar falsos mínimos exige trabajar con modelos parciales cada vez más complejos donde una serie de valores razonables  $(x_1, \dots, x_{m-n})_0$  de los parámetros iniciales se dejan fijos, permitiendo al subconjunto  $(x_{m-n+1}, \dots, x_m)$  variar hasta alcanzar el mínimo. El modelo se va ampliando a medida que el ajuste va mejorando y la función de minimización se va acercando al mínimo absoluto hasta lograr, en forma razonable, que todos los parámetros del modelo puedan ser libres de variar simultáneamente de forma estable. La selección de los distintos modelos estructurales de las respectivas fases a refinar por el método de Rietveld, 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 COD (Crystallography Open database, ver <http://www.crystallography.net/>).

### **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),  $R_{exp}$  (R-experimental), y el  $\chi^2$ , cuyas expresiones se muestran a continuación:

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

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

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

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

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

$R_{wp}$  es el principal parámetro de ajuste a observar ya que en su numerador se encuentra la función que es minimizada por el método de mínimos cuadrados. A diferencia del  $R_p$  incluye una función de peso sobre las intensidades que da mayor importancia a los desajustes en las intensidades altas (los picos de difracción) que en las bajas (el *background*). Es el parámetro más significativo que suele informarse al publicar los resultados, ya que nos da un indicio de que tan bueno es el refinamiento del patrón de difracción en su conjunto.

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

$\chi^2$  es el parámetro utilizado para realizar el *test* de bondad de ajuste (GOF: *goodness of fit*). Numéricamente igual a la raíz cuadrada de  $S_y$  dividido entre la diferencia del número de observaciones (N) y el número de parámetros ajustados (P). Su expresión está relacionada con los parámetros  $R_{wp}$  y  $R_e$ . Este valor tiende a 1 cuando el ajuste es perfecto, pero cuando toma valores inferiores a 1 se puede concluir que la calidad de los datos (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).

$$R_B = \sum |I_o - I_c| / \sum I_o \quad (8)$$

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

Estos dos parámetros de ajuste no tienen en cuenta las intensidades de las zonas del difractograma donde no hay máximos de difracción, por lo tanto están sesgados a favor de la estructura, es decir, 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  $y_{ci}$  vs.  $2\theta$ , lo que permite además analizar detalles del mismo en regiones específicas del difractograma. Adicionalmente, es muy útil representar, la curva de diferencia de intensidades  $(y_i - y_{ci})$  vs.  $2\theta$ . En 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.##

---

## SUESCUN, Leopoldo., Notas Clases de Cristalografía, (UDELAR, 2016)  
SANDOVAL, Mónica V., Notas personales (UIS, 2012)

## **ANEXO E.** Proceso de elaboración de las celdas simétricas y montaje en el equipo de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica

Para realizar las mediciones de impedancia (**EIS**), se hace indispensable realizar el montaje de una celda simétrica sobre un electrolito denso compatible con los materiales de los electrodos. En este trabajo el depósito de los electrodos sobre el electrólito (celda simétrica), así como el montaje sobre el equipo empleado para realizar las mediciones de **EIS** se llevaron a cabo siguiendo los pasos enunciados a continuación:

### **Elaboración de las tintas**

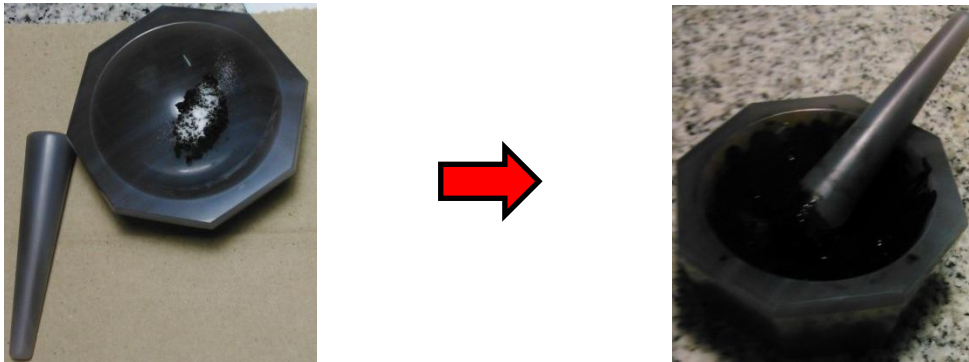
En primer lugar y luego de verificar la compatibilidad del material a evaluar con el electrolito así como la pureza del material, se procede a pesar cada uno de los componentes con los cuales se va a preparar una solución o tinta en la cual va a estar contenido el material a depositar. En la tabla E1 se enuncian cada uno de los componentes con los cuales se preparó las tintas así como las cantidades y porcentajes usados los cuales fueron basadas en la literatura y modificadas con el fin de obtener un mejor resultado en función de la técnica empleada en este trabajo [23,31].

Tabla E1: Componentes para la elaboración de las Tintas de Electrodo

<b>Componentes</b>	<b>Cantidad [g]</b>	<b>% Peso</b>
Electrodo	0,75	35,63
Isopropanol	0,831	39,48
Terpineol	0,505	23,99
polivinilpirrolidona (PVP)	0,019	0,90

Cuando tenemos todos los componentes de la tinta respectivamente pesados, se procede a depositarlos dentro de un mortero de ágata, en donde se van a mezclar todos los componentes hasta obtener una tinta de consistencia uniforme (Fig. E1a).

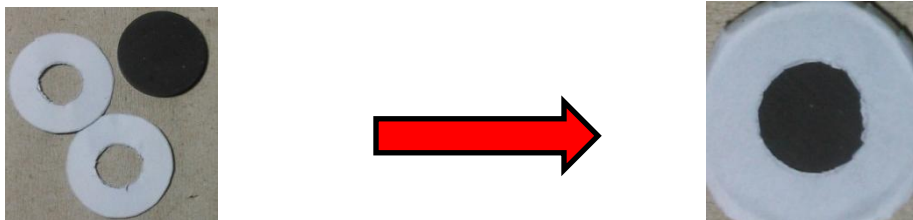
Figura E1a: Mezclado de los Componentes de las Tintas de Electrodo



### **Acondicionamiento de la Pastilla del Electrolito para el Depósito del Electrodo y Montaje sobre el Equipo de EIS**

Para preparar la superficie en la cual vamos a depositar el material del electrodo, debemos tener en cuenta que el diámetro de los electrodos de contacto del equipo de impedancia es de 1 cm, por lo tanto tenemos que asegurar que el área a depositar sea de una medida similar. Es por esto que luego de tener el espesor del electrolito deseado (1.5mm aprox.), y la superficie del mismo pulida adecuadamente, debemos reducir el área a depositar en el electrolito mediante un papel protector que nos permita demarcar el área a depositar (0.9 mm de diámetro en el centro del electrolito) y nos facilite conocer el área exacta de superficie depositada para futuros cálculos (Figura E1b).

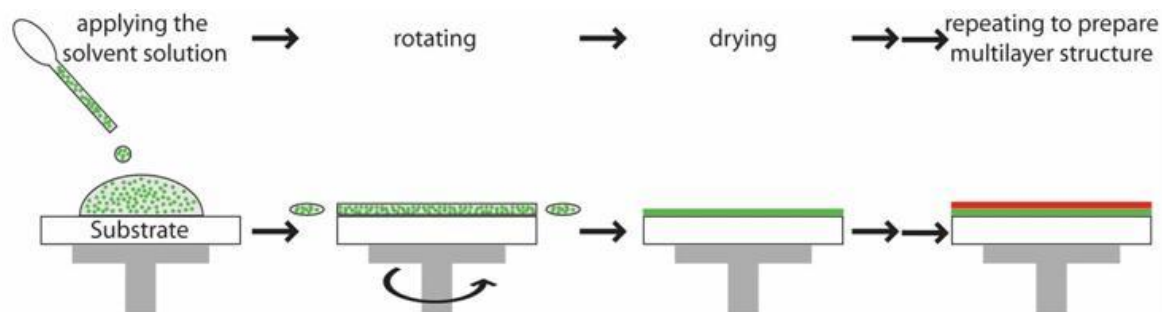
Figura E1b: Reducción del tamaño del depósito sobre el electrolito



### Depósito de la Tinta de Electrodo sobre el Electrolito

Una vez realizada la tinta y la adecuación del electrolito a depositar se procede a realizar el depósito, el cual se realizó empleando la técnica de **spin coating**, la cual consiste en dejar caer el material a depositar en solución (tinta), sobre el sustrato en el cual queremos realizar el depósito (pastilla de electrolito), el cual se fija en el spin coating y luego se hace girar a alta velocidad con el fin de difundir el fluido por la fuerza centrífuga (Fig. E1c).

Figura E1c: Descripción Grafica de la Técnica Spin Coating

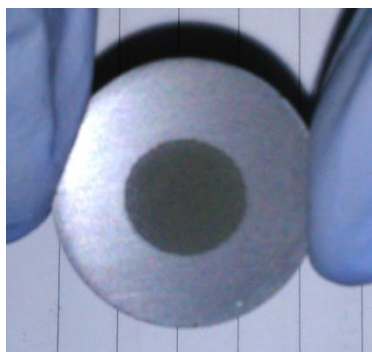


Fuente: [32]

Realizado el montaje en el equipo, se procede a depositar la tinta sobre el electrolito mediante una pipeta Pasteur plástica de 5ml, con la cual se dejan caer 3 gotas de la solución con el equipo a condiciones de 4000 rpm durante

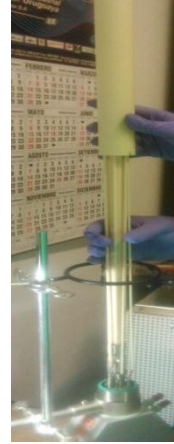
20segundos. Luego de realizar el depósito, la pastilla se somete a un proceso de secado a 110°C durante 15 minutos para luego realizar un nuevo depósito encima del anterior a las mismas condiciones. Este proceso se repite hasta obtener 5 capas de electrodo y obtener un acabado como se observa en la figura E1d. Una vez realizados los respectivos depósitos por las dos caras del electrolito se realiza el proceso de pegado del material el cual se efectúa a 50°C por encima de la temperatura de síntesis durante 3h, obteniendo así un montaje de celda simétrica.

Figura E1d: Acabado final del electrodo sobre el electrolito



Una vez realizada la celda simétrica del material a medir, se procede a montar la pastilla obtenida en el equipo de EIS, para esto se ubica sobre las bases respectivas ubicadas en la parte superior del montaje, y se ubican los electrodos de platino por los dos lados de la pastilla asegurándose que estén en contacto con el área donde se realizó el depósito como se observa en la figura E1e.

Figura E1e: Montaje de la Celda Simétrica sobre el equipo de EIS



**ANEXO F.** Resultados gráficos de los refinamientos por el método Rietveld de la familia  $\text{La}_4\text{BaCu}_{5-x}\text{Co}_x\text{O}_{13\pm\delta}$  – Evolución de los parámetros de red

Figura F1: Resultado del Refinamiento de la fase  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ .

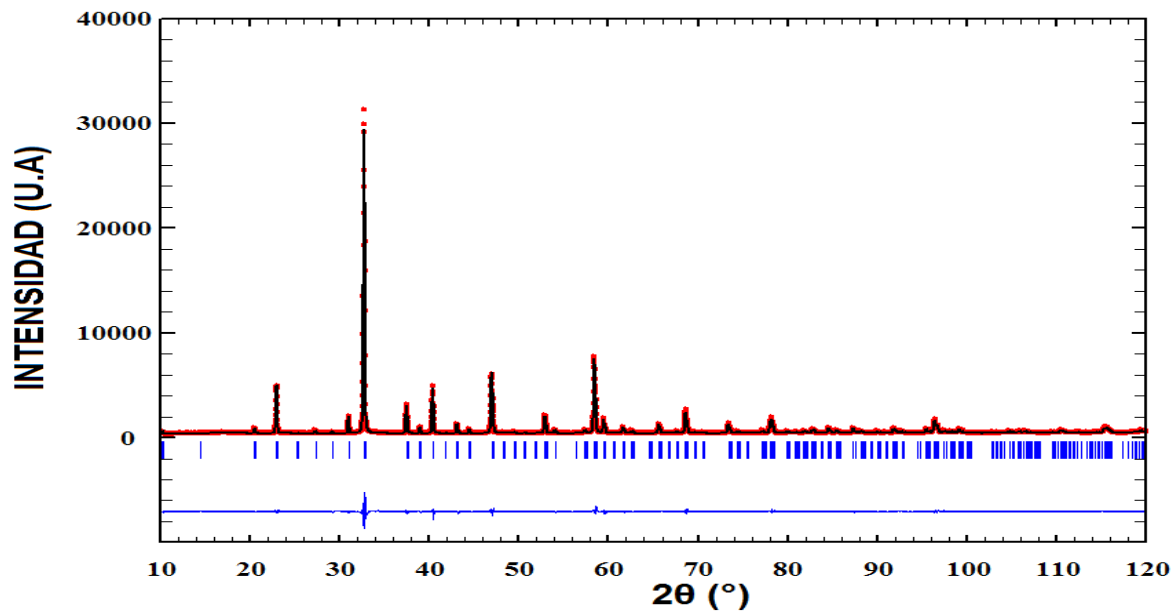


Figura F2: Resultado del Refinamiento de la fase  $\text{La}_4\text{BaCu}_4\text{CoO}_{13\pm\delta}$ .

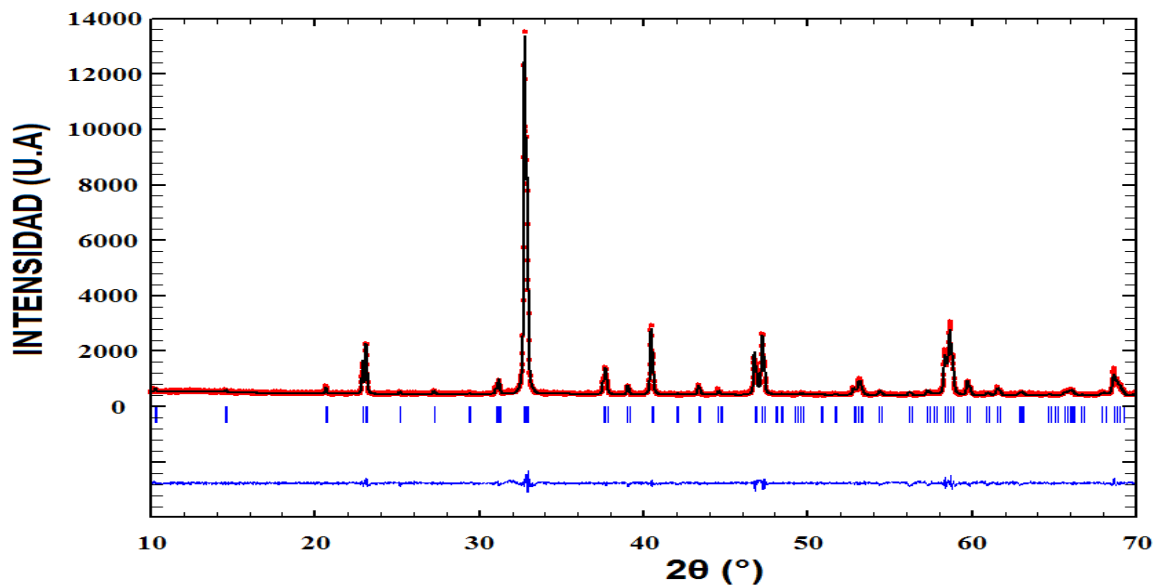


Figura F3: Resultado del Refinamiento de la fase  $\text{La}_4\text{BaCu}_2\text{Co}_3\text{O}_{13\pm\delta}$

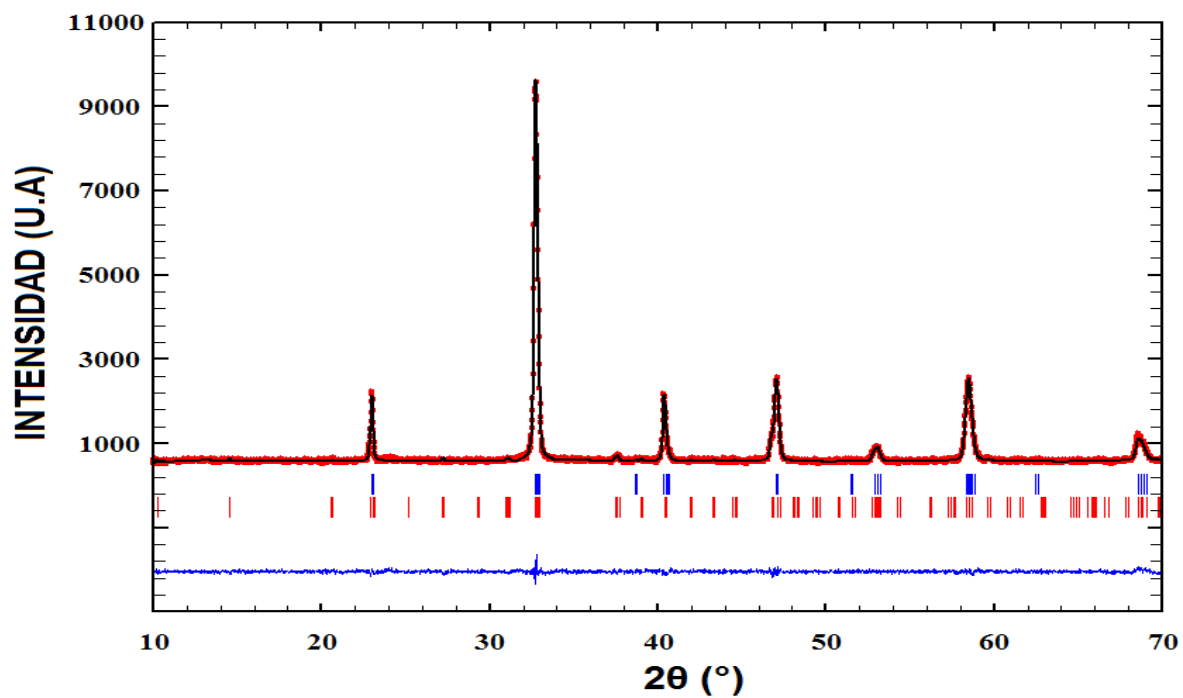


Figura F4: Resultado del Refinamiento de la fase  $\text{La}_4\text{BaCuCo}_4\text{O}_{13\pm\delta}$

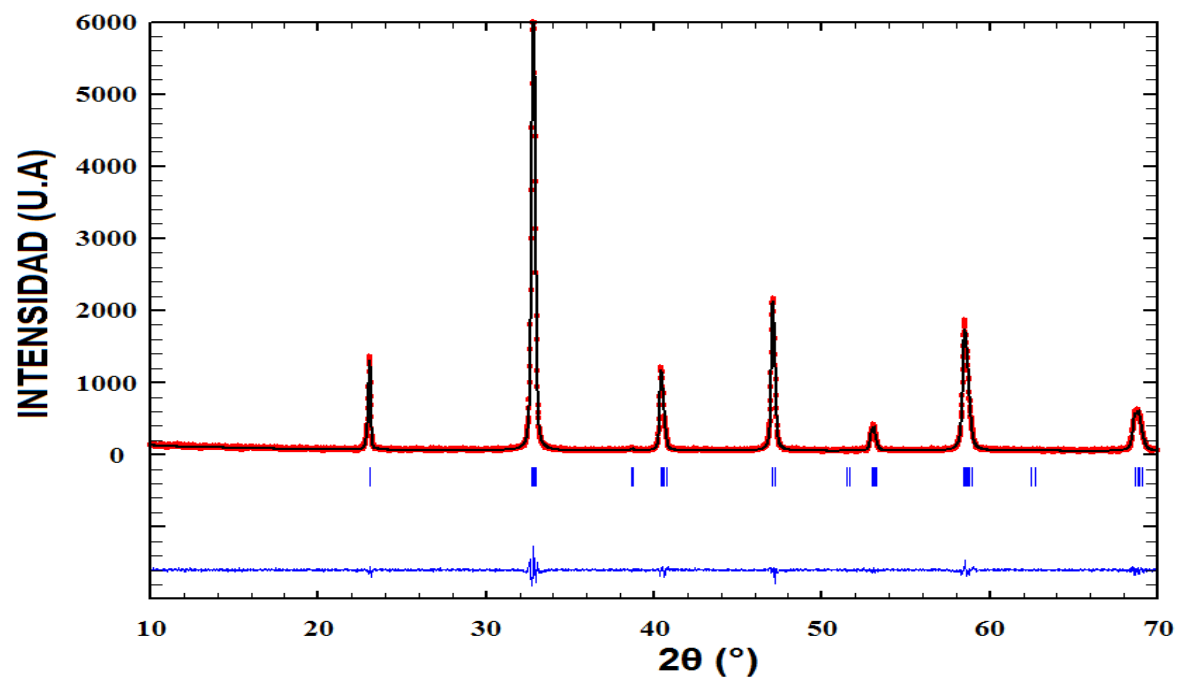


Figura F5: Resultado del Refinamiento de la fase  $\text{La}_4\text{BaCo}_5\text{O}_{13\pm\delta}$

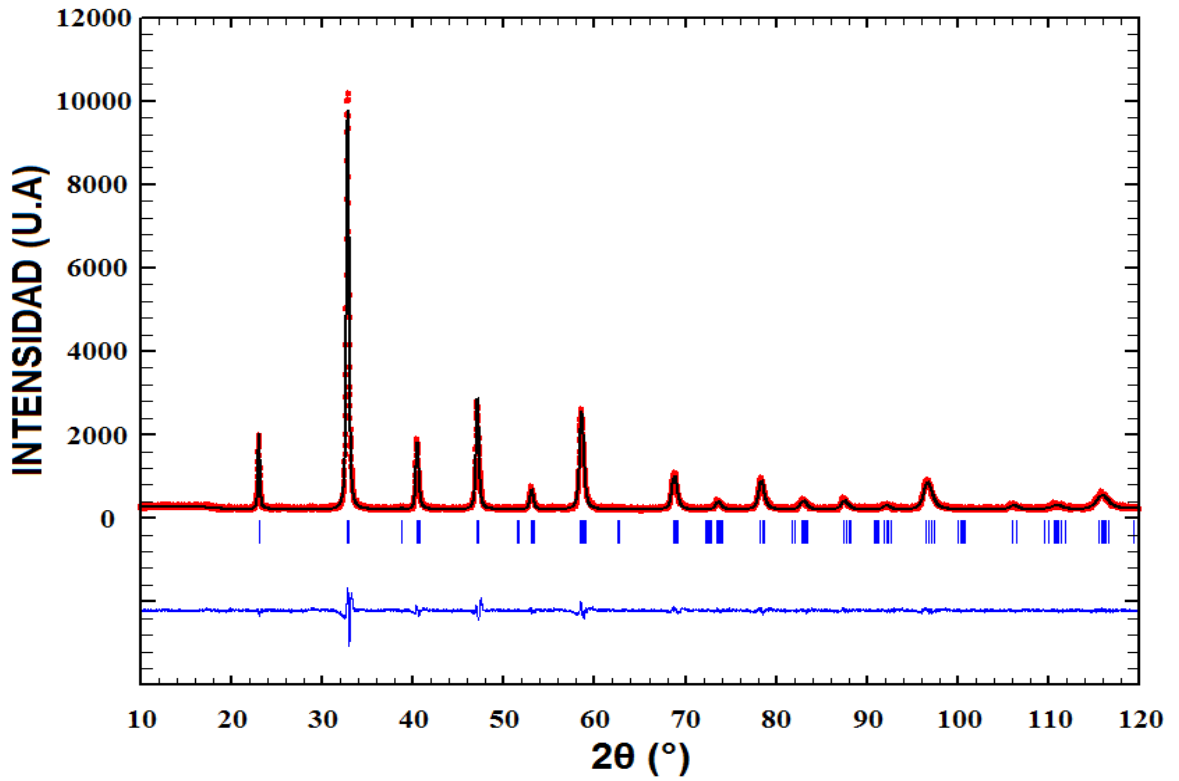
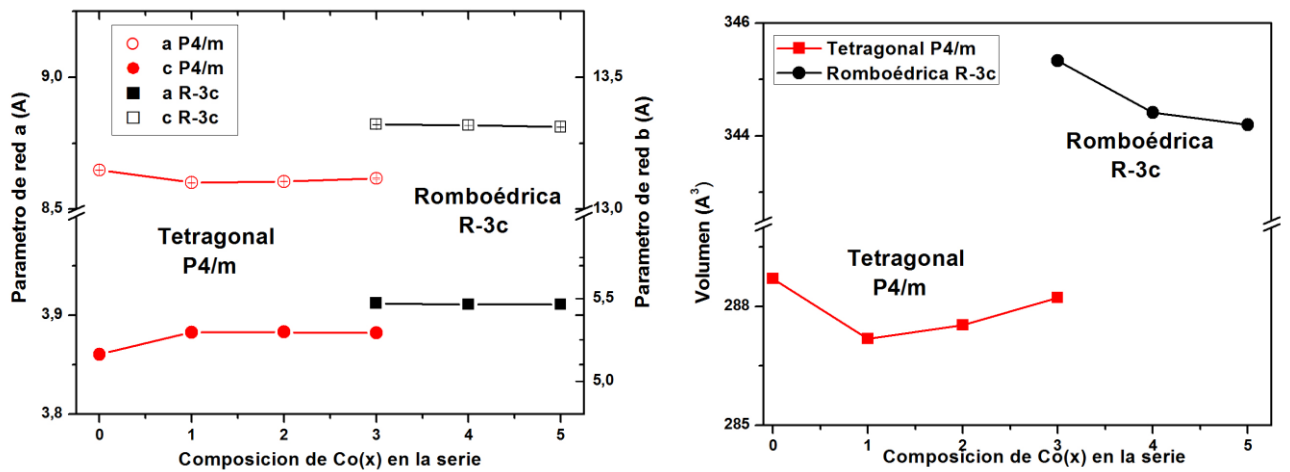
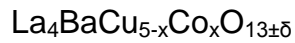


Figura F6: Evolución de los parámetros de red y el volumen de la serie



**ANEXO G.** Tablas comparativas de las fases estudiadas con las encontradas en la literatura

Tabla G1: Valores comparativos de la composición  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ .

	<b>X=0</b>		
	<b>Presente Estudio</b>	<b>Macías [25]</b>	<b>Anderson [28]</b>
<b>Compuesto</b>	$\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$	$\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13.1}$	$\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{12.9(1)}$
<b>Grupo Espacial</b>	P4/m	P4/m	P4/m
<b>Sistema Cristalino</b>	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
<b>Parámetros de Celda</b>	a=8.6478(2) Å c=3.8605(2) Å	a=8.6480(1) Å c=3.86101(6) Å	a=8.6456(3) Å c=3.8594(2) Å
<b>Vol. (Å<sup>3</sup>)</b>	288.70(1)	288.76(4)	288.48(4)
<b>Rp</b>	4.53	2.28	2.28
<b>Rwp</b>	5.97	3.09	3.09
<b>χ<sup>2</sup></b>	2.21	1.56	1.56

Tabla G2: Valores comparativos de la composición  $\text{La}_4\text{BaCu}_4\text{CoO}_{13\pm\delta}$

	<b>X=1</b>	
	<b>Presente Estudio</b>	<b>Anderson [28]</b>
<b>Compuesto</b>	$\text{La}_4\text{BaCu}_4\text{CoO}_{13\pm\delta}$	$\text{La}_4\text{BaCu}_4\text{CoO}_{12.98(5)}$
<b>Grupo Espacial</b>	P4/m	P4/m
<b>Sistema Cristalino</b>	Tetragonal	Tetragonal
<b>Parámetros de Celda</b>	a=8.5998(5) Å c=3.8823(2) Å	a=8.6094(4) Å c=3.8861(4) Å
<b>Vol. (Å<sup>3</sup>)</b>	287.12(3)	288.04(2)
<b>Rp</b>	4.24	0.0349
<b>Rwp</b>	5.50	0.0495
<b>χ<sup>2</sup></b>	1.75	2.752

Tabla G3: Valores comparativos de la composición  $\text{La}_4\text{BaCo}_5\text{O}_{13\pm\delta}$

	<b>X=5</b>	
	<b><i>Presente Estudio</i></b>	<b><i>C. Setevich [23]</i></b>
<b>Compuesto</b>	$\text{La}_4\text{BaCo}_5\text{O}_{13\pm\delta}$	$\text{La}_{0.8}\text{Ba}_{0.2}\text{CoO}_{3-\delta}$
<b>Grupo Espacial</b>	R-3c	R-3c
<b>Sistema Cristalino</b>	Romboédrico	Romboédrico
<b>Parámetros de Celda</b>	a=5.4644(7) Å c=13.311(3) Å	a=5.465 Å c=13.278 Å
<b>Vol. (Å<sup>3</sup>)</b>	397.46 (9)	396.563
<b>Rp</b>	6.17	No Reportado
<b>Rwp</b>	8.00	No Reportado
<b><math>\chi^2</math></b>	2.14	No Reportado

## ANEXO H. Resultados pruebas de estabilidad y reactividad

Figura H1: Prueba de Estabilidad de la fase  $\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{Co}_2\text{O}_{13\pm\delta}$

a) antes y b) después del tratamiento térmico a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$

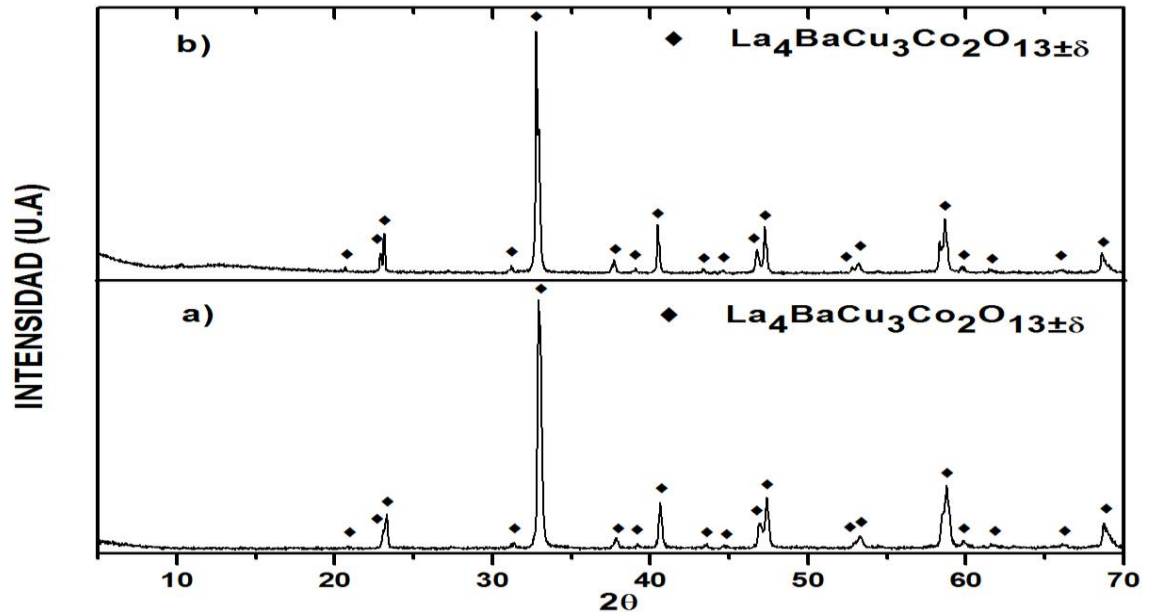


Figura H2: Resultado Grafico del refinamiento de la Síntesis del material

$\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$  obtenido  $900^\circ\text{C}$

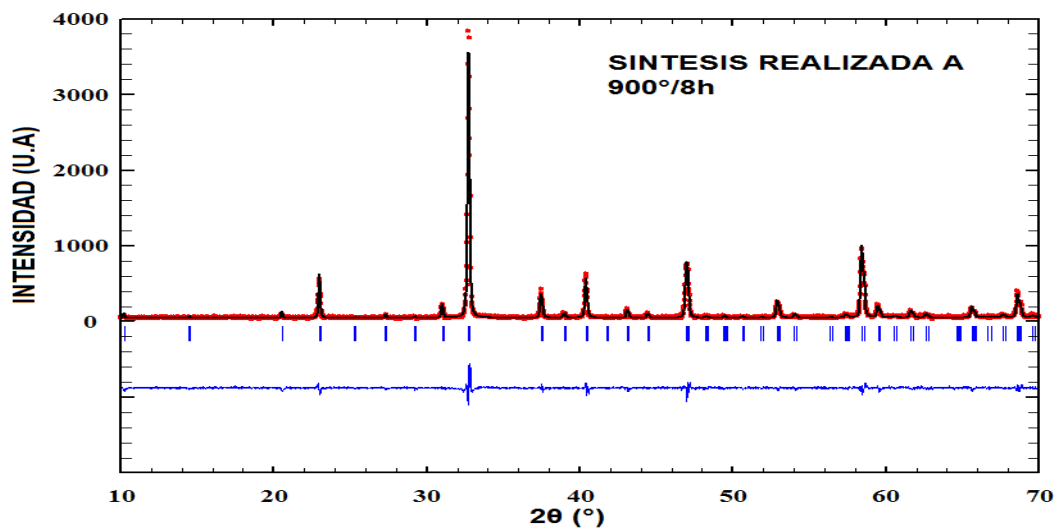


Tabla H1: Parámetros obtenidos en el refinamiento de la fase  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$  obtenido a  $900^\circ\text{C}$

Composición	Sistema Cristalino	Grupo Espacial	a = b (Å)	c (Å)	$\chi^2$	Rp (%)	Rwp	Volumen
$\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$ ( $900^\circ\text{C}$ )	Tetragonal	P4/m	8,471(6)	3,8611(4)	1,55	10,3	13,6	288,70(4)

Figura H3: Prueba de estabilidad del material  $\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{Co}_2\text{O}_{13\pm\delta}$  en medio reductor. Diagramas de DRX: a) antes y b) después del tratamiento térmico a  $800^\circ\text{C}/6\text{h}$

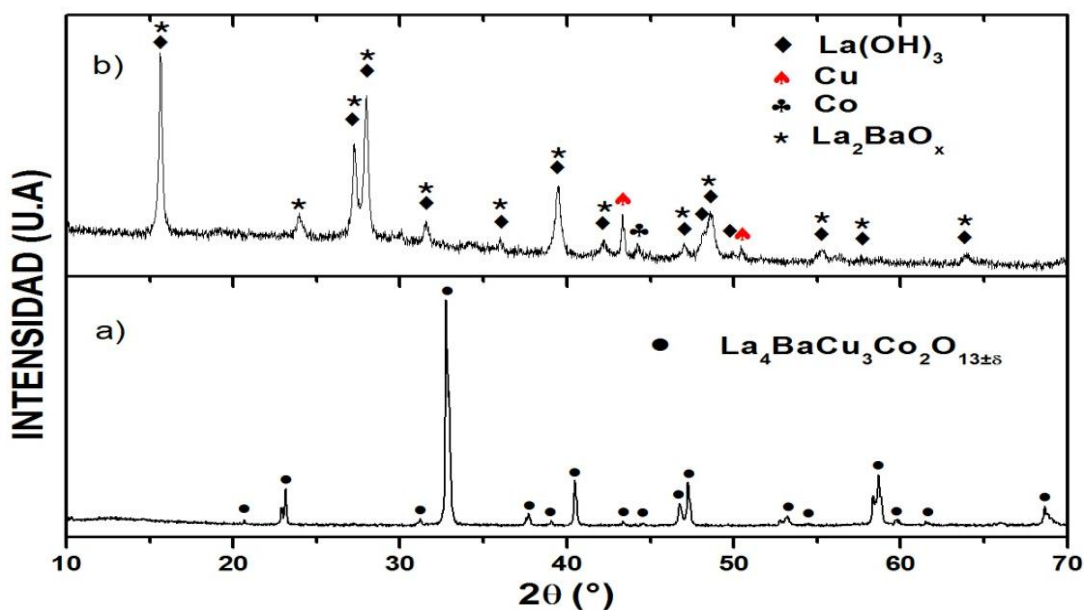


Figura H4: Prueba de Reactividad del material  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$

a) antes y b) después del tratamiento térmico a  $950^\circ\text{C}/6\text{h}$

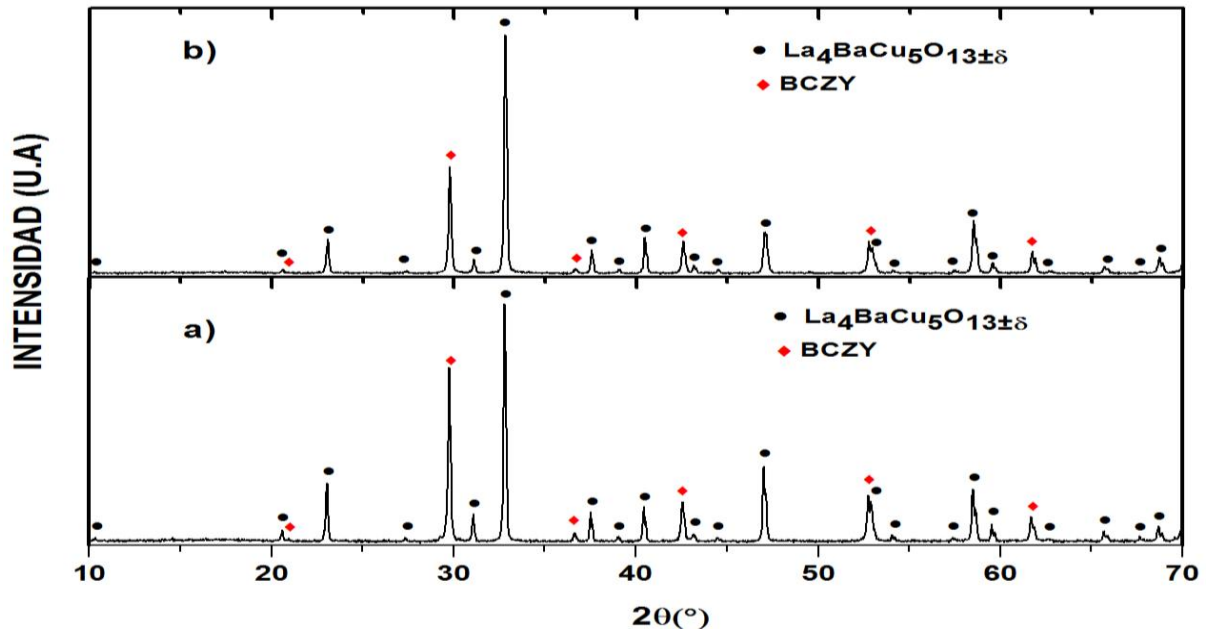


Figura H5: Prueba de Reactividad del material  $\text{La}_4\text{BaCo}_5\text{O}_{13\pm\delta}$

a) antes y b) después del tratamiento térmico a  $1000^\circ\text{C}/6\text{h}$

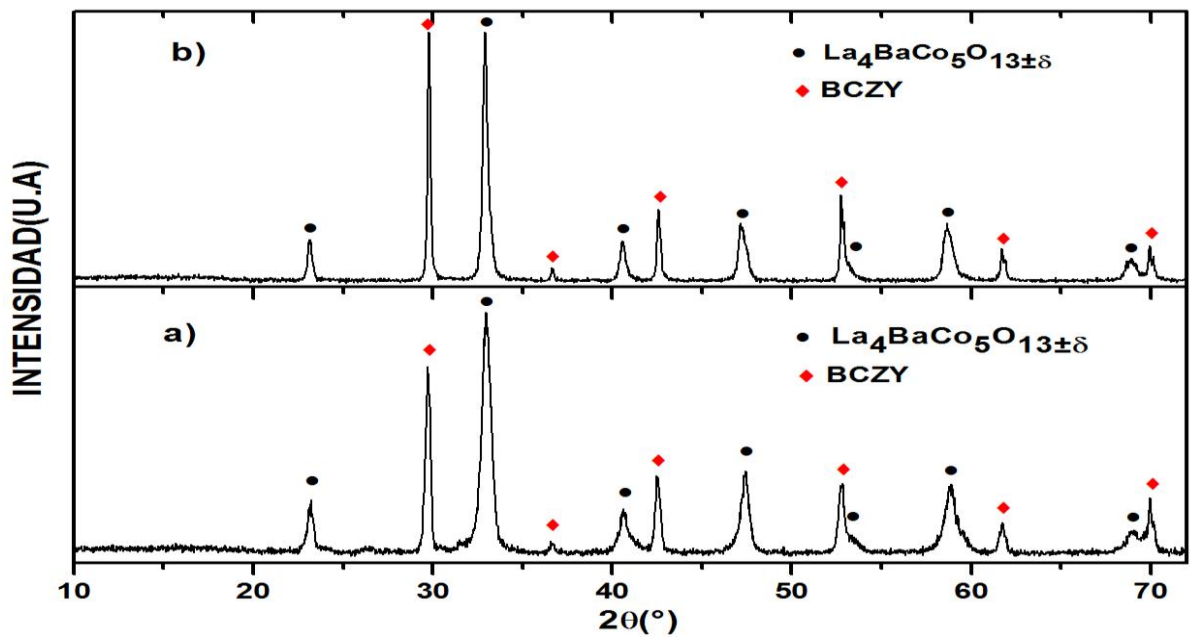


Tabla H2: Comparación de los Parámetros obtenidos en el refinamiento de la fase  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$  +BCZY antes y después de las pruebas de Reactividad

	<b>X=0</b>			
	<b>Antes de Calcinar</b>		<b>Después de calcinar a 950°C/6h</b>	
<b>Compuesto</b>	$\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$	$\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$	$\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$
<b>Grupo Espacial</b>	<i>P4/m</i>	<i>Pm-3m</i>	<i>P4/m</i>	<i>Pm-3m</i>
<b>Sistema Cristalino</b>	Tetragonal	Cubico	Tetragonal	Cubico
<b>Parámetros de Celda</b>	a=8.6456(5)Å c=3.8617(5) Å	a=b=c=4.2508(2)	a=8.6458(9) Å c=3.8601(5) Å	a=b=c=4.2552(4)
<b>Vol. (Å<sup>3</sup>)</b>	288.65(4)	76.811(7)	288.55(6)	77.04(1)
<b>Rp</b>		8.73		9.14
<b>Rwp</b>		12.2		12.4
<b>χ<sup>2</sup></b>		1.75		1.75

Tabla H3: Comparación de los Parámetros obtenidos en el refinamiento de la fase  $\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{Co}_2\text{O}_{13\pm\delta}$  +BCZY antes y después de las pruebas de Reactividad

	<b>X=2</b>			
	<b>Antes de Calcinar</b>		<b>Después de calcinar a 1000°C/6h</b>	
<b>Compuesto</b>	$\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{Co}_2\text{O}_{13\pm\delta}$	$\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{Co}_2\text{O}_{13\pm\delta}$	$\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$
<b>Grupo Espacial</b>	<i>P4/m</i>	<i>Pm-3m</i>	<i>P4/m</i>	<i>Pm-3m</i>
<b>Sistema Cristalino</b>	Tetragonal	Cubico	Tetragonal	Cubico
<b>Parámetros de Celda</b>	a=8.6046(6)Å c=3.8826(4) Å	a=b=c=4.2506(3)	a=8.6043(7) Å c=3.8837(4) Å	a=b=c=4.2521(4)
<b>Vol. (Å<sup>3</sup>)</b>	287.46(4)	76.80(1)	287.53(4)	76.88(2)
<b>Rp</b>		19.5		8.48
<b>Rwp</b>		19.3		11.5
<b>χ<sup>2</sup></b>		1.46		1.44

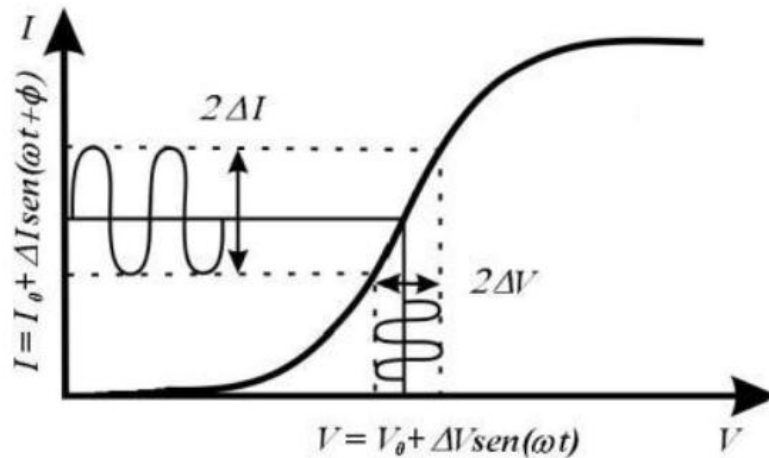
Tabla H4: Comparación de los Parámetros obtenidos en el refinamiento de la fase  $\text{La}_4\text{BaCo}_5\text{O}_{13\pm\delta}$  +BCZY antes y después de las pruebas de Reactividad

	<b>X=5</b>			
	<b>Antes de Calcinar</b>		<b>Después de calcinar a 1000°C/6h</b>	
<b>Compuesto</b>	$\text{La}_4\text{BaCo}_5\text{O}_{13\pm\delta}$	$\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$	$\text{La}_4\text{BaCo}_5\text{O}_{13\pm\delta}$	$\text{BaCe}_{0.2}\text{Zr}_{0.7}\text{Y}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$
<b>Grupo Espacial</b>	<i>R-3c</i>	<i>Pm-3m</i>	<i>R-3c</i>	<i>Pm-3m</i>
<b>Sistema Cristalino</b>	Romboédrico	Cubico	Romboédrico	Cubico
<b>Parámetros de Celda</b>	a=5.4442(9) Å c=13.192(5) Å	a=b=c=4.2496(6)	a=5.456(2) Å c=13.34(1) Å	a=b=c=4.2535(8)
<b>Vol. (Å<sup>3</sup>)</b>	390.6(2)	76.74(2)	397.1(3)	76.96(2)
<b>Rp</b>		9.40		10.8
<b>Rwp</b>		12.5		14.1
<b>χ<sup>2</sup></b>		1.50		1.73

**ANEXO I. Generalidades de la técnica Espectroscopía de Impedancia Electroquímica**

La técnica de Espectroscopia de Impedancia Electroquímica (EIS, por sus siglas en ingles), es un método electroquímico el cual consiste en aplicar un voltaje  $V$  de corriente alterna ( $V(\omega t) = V_0 + \Delta V \sin(\omega t)$ ), el cual posee una frecuencia ( $\omega = f/2\pi$ ) conocida, a una interfaz con el fin de registrar el cambio de fase ( $\Phi$ ) y amplitud o las partes real e imaginaria de la corriente ( $I$ ) resultante a dicha frecuencia aplicada,  $I(\omega t) = I_0 + \Delta I \sin(\omega t + \Phi)$ , como se puede observar en la figura I1.

Figura I1: Esquema del principio de funcionamiento de la Espectroscopía de Impedancia Electroquímica



Fuente: [35]

De igual manera se tiene que la impedancia está definida como:

$$Z(\omega) = \frac{V(\omega)}{I(\omega)} = Z' + jZ'' \quad (1)$$

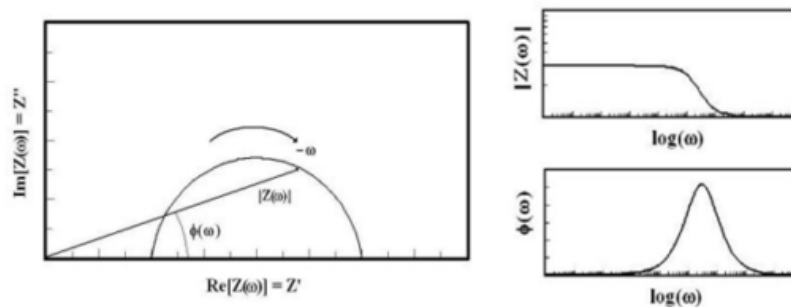
En donde tenemos que cada término de la ecuación (1) se puede expresar como:

$$Z' = \text{Re}(Z) = |Z|\cos(\varnothing) \quad \text{y} \quad Z'' = \text{Im}(Z) = |Z|\text{sen}(\varnothing)$$

De esta forma que se puede concluir que la impedancia de un sistema a cada frecuencia está definida por, la razón entre la amplitud de la señal de corriente alterna y la amplitud de la señal de potencial alterno aplicado y el ángulo de fase. Con lo cual, un listado de estos parámetros a diferentes frecuencias constituye el espectro de impedancia.

Existen diferentes representaciones de estos datos experimentales pero los más usados son los diagramas de Nyquist y Bode (Figura I2). En la representación de Nyquist la impedancia  $Z$  se grafica de manera cartesiana en el plano  $\text{Re}[Z(\omega)] - \text{Im}[Z(\omega)]$ . Cada punto del semicírculo corresponde a un vector de módulo igual a  $|Z(\omega)|$  y ángulo  $\Phi$ . De estos diagramas se puede conocer la resistencia de polarización  $R_p = Z'(\omega \rightarrow 0) - Z'(\omega \rightarrow \infty)$ , donde  $Z'(\omega \rightarrow 0)$  y  $Z'(\omega \rightarrow \infty)$  se refieren a las intersecciones del espectro con el eje  $Z'$  a alta y baja frecuencia, respectivamente. En la representación de Bode se presenta el módulo de la impedancia,  $|Z(\omega)|$ , y el ángulo  $\Phi(\omega)$  en función de la frecuencia  $\omega$  de la señal aplicada.

Figura I2: Ejemplos de los diagramas de Nyquist y Bode.



Fuente: [35]

Mediante esta técnica es posible separar y estudiar las distintas etapas que constituyen el mecanismo de la reacción de electrodo usando los espectros EIS obtenidos en las mediciones a través de las gráficas de Nyquist o Bode.

Una vez obtenidos los espectros representados en diagramas de Nyquist ( $Z'$  vs  $-Z''$ ) o de Bode es posible proponer un circuito eléctrico equivalente compuesto por una combinación de uno o más elementos en serie y/o paralelo. La propuesta del circuito equivalente se realiza en base a la forma de los espectros y al conocimiento previo que se tenga del sistema.

Al igual que el circuito equivalente, con los espectros EIS es posible analizar los procesos de activación térmica (energía requerida para que el proceso tome lugar). En estos procesos activados térmicamente la barrera energética para que el proceso ocurra se conoce como energía de activación, la cual esta relaciona directamente con los valores de resistencia según la ecuación:

$$R = R_0 e^{\frac{-E_a}{KT}} \rightarrow \text{Log}(R) = \text{Log}(R_0) - \frac{-E_a}{KT} \quad (4)$$

Donde en la ecuación (4),  $E_a$  es la energía de activación,  $T$  es la temperatura en Kelvin,  $k$  es la constante de Boltzmann y  $R_0$  es una constante. Así, el gráfico de Arrhenius cuasi lineal (no completamente lineal debido al efecto de la temperatura en la microestructura) del log de la resistencia vs. el inverso de la temperatura absoluta durante el calentamiento, genera una pendiente que corresponde a la energía de activación.<sup>§§</sup>

---

<sup>§§</sup> Texto citado y modificado de las referencias [36] y [38]

## ANEXO J. Graficas de Nyquist y $R_p$ de los espectros EIS obtenidos

Figura J1: Diagramas de Nyquist obtenidos con el electrodo de  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$

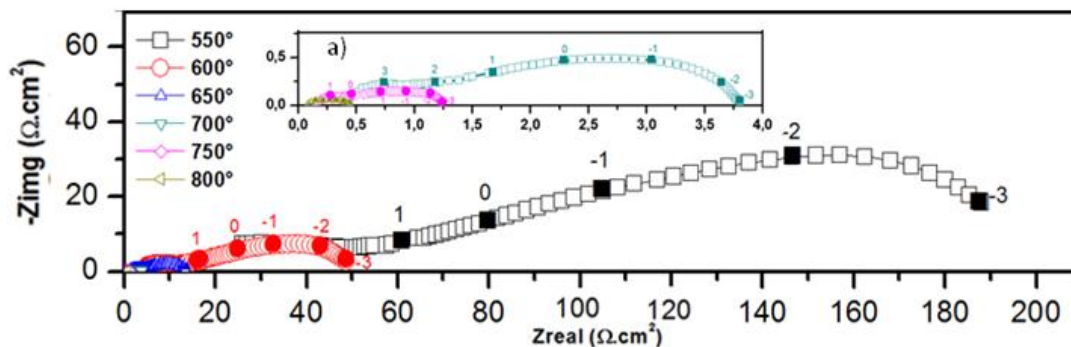


Figura J2: Diagramas de Nyquist obtenidos con el electrodo de  $\text{La}_4\text{BaCu}_3\text{Co}_2\text{O}_{13\pm\delta}$

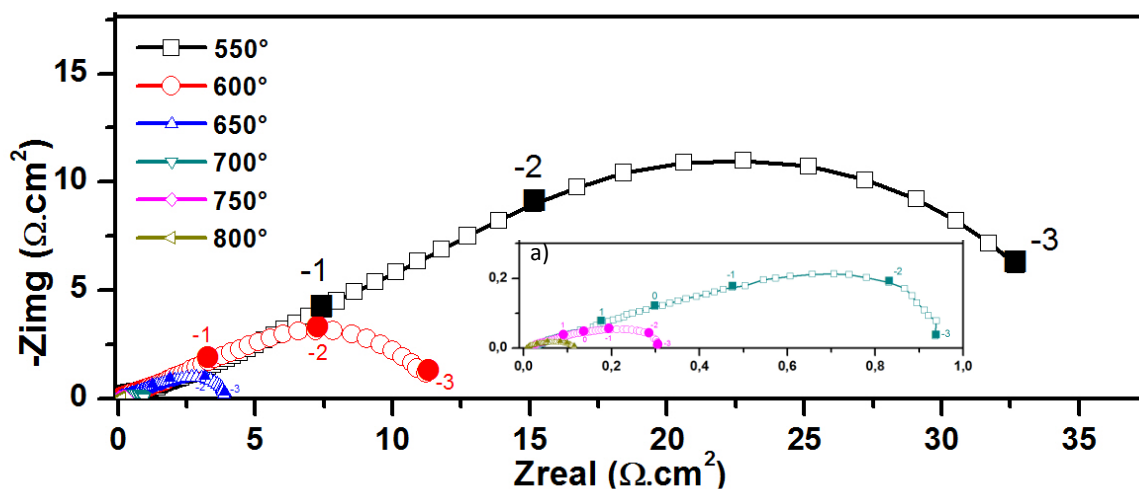
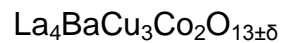


Tabla J1: Resistencias de Polarización obtenidos para la muestra  $\text{La}_4\text{BaCu}_5\text{O}_{13\pm\delta}$

RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN X=0	
Temperatura [°C]	Rp [ $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ]
550	161,93956
600	43,73539
650	12,09813
700	3,39942
750	1,08714
800	0,37323

Tabla J2: Resistencias de Polarización obtenidos para la muestra



RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN X=2	
Temperatura [°C]	Rp [ $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ]
550	32,60709
600	11,15999
650	3,81976
700	0,9041
750	0,28379
800	0,10674

Tabla J3: Resistencias de Polarización obtenidos para la muestra  $\text{La}_4\text{BaCo}_5\text{O}_{13\pm\delta}$

RESISTENCIA DE POLARIZACIÓN X=5	
Temperatura [°C]	Rp [ $\Omega\cdot\text{cm}^2$ ]
550	3,51597
600	1,02566
650	0,32257
700	0,11208
750	0,03629
800	0,01220