

**ESTUDIO DE LA FAMILIA $(\text{La,Sr})_{n+1}(\text{Mn,Ni})_n\text{O}_{3n\pm 1}$ DE ESTRUCTURA
RUDDLESDEN-POPPER (n=1 y 2) COMO MATERIAL DE ÁNODO PARA
CELDA DE COMBUSTIBLE SOFC**

**SANTIAGO PALENCIA RUÍZ
SILVIA JULIANA FLÓREZ YEPES**

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

2016

**ESTUDIO DE LA FAMILIA $(La,Sr)_{n+1}(Mn,Ni)_nO_{3n\pm 1}$ DE ESTRUCTURA
RUDDLESDEN-POPPER (n=1 y 2) COMO MATERIAL DE ÁNODO PARA
CELDA DE COMBUSTIBLE SOFC**

**SANTIAGO PALENCIA RUÍZ
SILVIA JULIANA FLÓREZ YEPES**

Trabajo de Grado para optar al Título de Ingeniero Químico

Director:

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

Codirectores:

**CAROLINE PIROVANO
Ingeniera Química, Ph.D**

**MÓNICA VIVIANA SANDOVAL
Química, MS.c**

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

2016

DEDICATORIA

A papá y mamá, por su lucha incansable, por su sabiduría, por su ejemplo, por su amor, ellos mi inspiración, ellos mi razón de seguir adelante, para ellos, mi gratitud infinita.

A mi familia, en especial a mi abuela, quienes con su cariño y muestras de amor son una fortaleza más para mí.

A la “neyita”, mi tercer pulmón, de quien siempre estaré agradecido haber encontrado.

A mis hermanos, Juan David y Juan Sebastián, cuya amistad incondicional alegra cada instante.

Al “profe”, quien su sencillez, carisma y humor, son un gran ejemplo para mí, a él gracias por haber confiado y haberme dado la oportunidad de ampliar mis horizontes.

Al Gran Saltamontes y Sil, por su amistad, gran apoyo, humor y paciencia que hicieron más ameno este trabajo.

A mis compañeros de lucha, en especial a Carva, Lauri y Peter, para todos ellos gracias por cada momento compartido durante la carrera.

A mis primos, Jonny, Felipe y Lucas, después de todas la vivencias compartidas, solo quiero poder apoyarles para salir adelante.

Santiago Palencia Ruíz

DEDICATORIA

A Dios, quien me permite día a día alcanzar con éxito nuevos objetivos y quien bendice mi camino por la vida.

A mis padres por su amor incondicional, su total entrega y su constante apoyo en cada etapa de mi vida; quienes siempre están dispuestos a sacrificarse y brindarme todo para ser una mejor persona, a ellos gracias infinitas.

A mis hermanos quienes, a pesar de la distancia, siempre están ahí y me apoyan en cada decisión. Los admiro grandemente, son mi ejemplo a seguir.

A mis lindos sobrinos, a quienes amo con todo mi corazón y quienes son motivo de mucha felicidad en mi vida. Gracias por tantas sonrisas.

A Dani, mi compañero de buenas y malas, de llenos y vacíos. Gracias por tanto amor, compañía y paciencia.

A Maya, por su fiel, única e incondicional amistad.

A mi abuelita y demás familiares que de una u otra forma contribuyen diariamente en la realización de mis sueños.

Silvia Juliana Flórez Yepes.

AGRADECIMIENTOS

De manera muy especial al doctor Gilles Gauthier por su gran apoyo, disposición y orientación durante la realización de este proyecto.

A la M.Sc. Mónica Sandoval quien fue nuestra guía y nuestra mentora en todo momento. A ella gracias por su paciencia y su constante dedicación durante tantas horas.

A los doctores Caroline Pirovano y Pascal Roussel, por su atención, apoyo y cálido trato en el transcurso de este trabajo.

Al laboratorio de Rayos-X del Parque Tecnológico de Guatiguará, por su colaboración en las experiencias realizadas.

Al equipo del laboratorio de la Unidad de Catálisis y Química del Sólido (UCCS), por su amabilidad y actitud, siempre dispuestos a ayudar en lo que se precisara.

A los estudiantes del grupo de investigación INTERFASE por los momentos compartidos durante el trabajo de investigación y por sus contribuciones a la realización del mismo.

A la Universidad Industrial de Santander, principalmente a la Escuela de Ingeniería Química y al cuerpo de docentes quienes han sido los encargados de encaminar nuestra formación como ingenieros integrales.

CONTENIDO

Pág.

INTRODUCCIÓN.....	17
2. DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	26
2.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES.....	26
2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX).....	28
2.2.2 Difracción de Rayos X a alta temperatura (DRXAT).	28
2.2.3 Análisis Termogravimétrico (ATG).. ..	29
2.3.1 Estudio de reactividad con el electrólito en medio oxidante.....	30
2.3.2 Estudio de reactividad con el electrolito en medio reductor.	31
3. RESULTADOS Y ANÁLISIS	32
3.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL A TEMPERATURA AMBIENTE	32
3.2.1 Difracción de Rayos X a alta temperatura (DRXAT).	34
3.2.2 Análisis termogravimétrico (ATG).	37
3.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL EN MEDIO REDUCTOR (EVALUACIÓN DE CONDICIONES DE EXSOLUCIÓN).....	38

3.3.1. DRXAT <i>in situ</i> en 3% H ₂ /N ₂	40
3.3.2. Análisis por microscopía electrónica de transmisión (MET).....	43
3.3.3. ATG en medio reductor.....	44
3.4.1. Compatibilidad con el electrolito GDC en atmosfera oxidante	45
3.4.2 Estudio de reactividad en medio reductor (hidrógeno diluido seco).....	46
4. CONCLUSIONES	48
5. RECOMENDACIONES.....	49
CITAS	50
BIBLIOGRAFIA.....	58
ANEXOS.....	61

LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 1. Esquema general de una celda de combustible	18
Figura 2. Comparación entre un material de electrodo convencional y un MIEC.	21
Figura 3. Esquema general del desarrollo del trabajo.....	26
Figura 4. Tratamiento térmico usado en la experiencia de DRXAT	28
Figura 5. Resultado gráfico del refinamiento para la fase LSMN5	33
Figura 6. DRXAT de la fase LSMN5. a) Parámetro de celda a, b) Parámetro de celda c, c) Evolución del diagrama a lo largo del ciclo.....	35
Figura 7. ATG en aire de la fase LSMN5.	38
Figura 8. DRXAT en medio reductor de la fase LSMN5.....	40
Figura 9. Resultado gráfico del refinamiento para la fase LSMN5	41
Figura 10. a.) Imagen MET de la fase LSMN5 después de reducción (1000°C/8h). b.) MEET de la fase LSMN5 después de reducción (1000°C/8h).	43
Figura 11. ATG de la fase LSMN5 en una atmosfera de 3% H ₂ /N ₂	44
Figura 12. Patrones de DRX de la mezcla La _{1,5} Sr _{1,5} Mn _{1,5} Ni _{0,5} O ₇ con GDC en aire antes y después de la calcinación a 1300°C/10h.....	45
Figura 13. Patrones de DRX de la mezcla La _{1,5} Sr _{1,5} Mn _{1,5} Ni _{0,5} O ₇ con GDC antes y después de la prueba de estabilidad en atmósfera reductora a 850°C/16h.....	47

LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 1. Tratamientos térmicos específicos para cada fase.....	27
Tabla 2. Comparación de parámetros de red experimentales.....	34
Tabla 3. Valores de CET obtenidos a partir de DRXAT (25-800°C)	36

LISTA DE ANEXOS

	Pág.
ANEXO A. Estructura Ruddlesden-Popper n=1 y n=2.	61
ANEXO B. Procedimiento para el cálculo del peso de los reactivos.	62
ANEXO C. Refinamiento estructural por el método de Rietveld (LeBail).	64
ANEXO D. Refinamiento estructural de las fases elaboradas.	70
ANEXO E. DRXAT de las fases preparadas en medio oxidante.	72
ANEXO F. ATG de las fases preparadas en medio oxidante.	73
ANEXO G. DRX de las fases después de exposición a ciclos reductores.	74
ANEXO H. Refinamiento Rietveld de la fase LSMN5 después de exposición a ciclo reductor.	76
ANEXO I. Resultados gráficos del Refinamiento Rietveld (LeBail) para la mezcla $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_7$ + GDC antes y después de la calcinación.	77
ANEXO J. Resultados gráficos del Refinamiento Rietveld(LeBail) para la mezcla $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_7$ + GDC después de la prueba de reducción.	78

LISTA DE ABREVIATURAS

CC	Celdas de combustible
SOFC	Celda de combustible de óxido sólido
ASR	Area specific resistance
IT-SOFC	Celda de combustible de óxido sólido de temperatura intermedia
CET	Coeficiente de expansión térmica
ORR	Reacción de reducción del oxígeno
YSZ	Zirconia estabilizada con itrio
MIEC	Mixed Ionic Electronic Conductivity
RP	Ruddlesden-Popper
DRX	Difracción de Rayos X
DRXAT	Difracción de Rayos X a alta temperatura
ATG	Análisis termogravimétrico
GDC	Ceria dopada con Gadolinio
MET	Microscopía electrónica de transmisión
MEBT	Microscopía electrónica de barrido por transmisión

RESUMEN

TÍTULO: ESTUDIO DE LA FAMILIA $(\text{La,Sr})_{n+1}(\text{Mn,Ni})_n\text{O}_{3n\pm 1}$ DE ESTRUCTURA RUDDLESDEN-POPPER ($n=1$ y 2) COMO MATERIAL DE ÁNODO PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE SOFC.*

AUTORES: PALENCIA RUÍZ, Santiago**; FLÓREZ YEPES, Silvia Juliana**.

PALABRAS CLAVES: SOFC, Manganitas, Estructura Ruddlesden Popper $n=1$ y 2 , ánodo y exsolución de Níquel.

DESCRIPCIÓN:

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos para la conversión directa de energía química almacenada en combustibles en energía eléctrica. Pueden ser clasificadas de acuerdo a su temperatura de operación, la cual dicta el tipo de electrolito utilizado. En el rango de temperatura entre 600 y 1000°C se encuentran las celdas de combustible de electrolito óxido sólido conocidas como SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). Este trabajo se enfoca en este tipo de celdas, para las cuales se elaboraron por el método Sol-gel los compuestos de estructura Ruddlesden-Popper $n=1$ $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ ($x=0.6-0.75$ y $y=0.1-0.2$) y $n=2$ $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$. El estudio de estas fases en medio oxidante confirmó su estabilidad a altas temperaturas (hasta $T=1200^\circ\text{C}$) por medio de un análisis ATG, y un estudio por termodifracción de RX, permitió la determinación de coeficientes de expansión térmica (CET) compatibles con el electrolito GDC. Por otro lado, la caracterización de los materiales en hidrógeno (H_2) diluido demostró la inestabilidad de las fases tipo RP $n=1$ en medio reductor mientras que, para la fase $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$, se evidenció la formación de una fase de tipo RP $n=1$ además de la exsolución de nanopartículas de níquel sobre la superficie (verificada por Microscopía Electrónica de Transmisión). Finalmente, en medio reductor, la misma fase presenta una buena compatibilidad química con el electrolito GDC. Este desempeño en general de la fase $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$ conlleva a pensar que pueda ser considerada como un prometedor material de electrodo de celdas de combustible SOFC.

* Proyecto de grado

**Facultad de Ingenierías Físicoquímicas. Escuela de Ingeniería Química.

Director: Dr. Gilles H. Gauthier. Codirectores: M.C. Caroline Pirovano; M. Sc. Mónica V. Sandoval

ABSTRACT

TITLE: STUDY OF THE FAMILY $(\text{La,Sr})_{n+1}(\text{Mn,Ni})_n\text{O}_{3n\pm 1}$ OF RUDDLESDEN-POPPEL STRUCTURE ($n=1$ y 2) AS ANODE MATERIAL FOR FUEL CELLS SOFC.*

AUTHORS: PALENCIA RUÍZ, Santiago**; FLÓREZ YEPES, Silvia Juliana**.

KEY WORDS: SOFC, Manganites, Ruddlesden-Popper structure $n=1$ y 2 , anode and Nickel exsolution.

DESCRIPTION:

Fuel cells are electrochemical devices for direct conversion of chemical energy stored in fuels into electric energy. They can be classified according to the temperature of operation, which dictates the kind of electrolyte used. In the temperature range between 600 and 1000°C, it can be found using solid oxide electrolyte, fuel cells known as SOFC (Solid Oxide Fuel Cell). This work focus on this kind of cells, for which there was prepared by Sol-Gel route, composites of Ruddlesden-Popper structure $n=1$ $\text{Sr}_{2-x}\text{La}_x\text{Mn}_{1-y}\text{Ni}_y\text{O}_{4\pm\delta}$ ($x=0.6-0.75$ y $y=0.1,0.2$) and $n=2$ $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$. The study of these phases under oxidizing conditions confirms their stability at high temperatures (up to $T=1200^\circ\text{C}$) by ATG analysis, and an X Ray thermodiffraction study allowed to determinate that thermal expansion coefficients (TEC) are in good match with CGO electrolyte. On the other hand, materials characterization in diluted hydrogen (H_2) showed instability RP $n=1$ phases, whereas $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$ phase exhibited the formation of RP $n=1$ phase besides exsolution of nickel nanoparticles over the surface (confirmed by Transmission Electronic Microscopy). Finally, under reducing environment, the same phase displayed good chemical compatibility with CGO electrolyte. This performance in general of $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_{7\pm\delta}$ let the phase be considered as a promising material to be used as electrode on SOFC.

* Thesis

**Physicochemical Engineering Department. Chemical Engineering School.

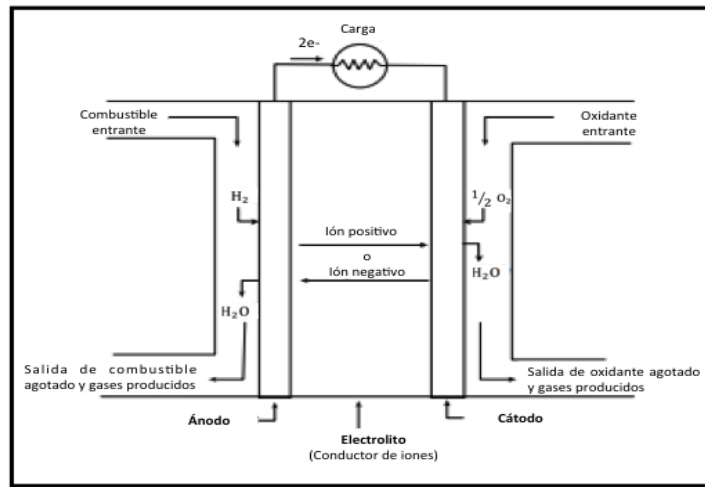
Advisor: Dr. Gilles H. Gauthier. Co-Advisors: M.C. Caroline Pirovano; M. Sc. Mónica V. Sandoval

INTRODUCCIÓN

La necesidad de reducir la dependencia de los recursos fósiles, como fuente energética, es evidente. Sin embargo, es claro que cubrir la totalidad de la demanda energética actual es aún un objetivo que se encuentra lejano y requiere bastante trabajo e investigación. Teniendo en cuenta que - por lo menos- durante los próximos ochenta años existirá el suficiente combustible fósil para suplir la demanda mundial [1], se hace imprescindible considerar otras formas más eficientes de usar este tipo de recursos. De manera general, el empleo de estos recursos fósiles consta de múltiples etapas para obtener la energía; normalmente, abarca una combustión que convierte la energía química en calor, a la cual le siguen diferentes tipos de procesos para convertir este calor en energía eléctrica. Es evidente que, a medida que se aumentan las etapas del proceso, la eficiencia total va disminuyendo. Es en este punto que dispositivos como las celdas de combustible (CC), resultan atractivas ya que ofrecen una gran ventaja al realizar la conversión directa de energía química en eléctrica.

Básicamente, estos dispositivos están compuestos por cuatro partes principales: un electrolito, un electrodo de aire (cátodo), un electrodo de combustible (ánodo) y un material interconector entre los electrodos (Figura 1). Las CC se clasifican en función de varios factores, uno de ellos es la temperatura de operación que está asociada al tipo de electrolito; por ejemplo, se encuentran las CC tipo alcalinas y poliméricas que operan a 80°C, a 200°C de tipo fosfóricas, entre 600 y 800°C de tipo carbonatos fundidos y finalmente entre 600 y 1000°C se encuentran las celdas de combustible SOFC, las cuales son el objeto de estudio de este trabajo.

Figura 1. Esquema general de una celda de combustible



Fuente Fuel Cell Handbook [2]

Una SOFC se vale de reacciones de óxido-reducción para generar energía, logrando, en el mejor de los casos, una eficiencia eléctrica de 70% [3]. Sin embargo, esta alta eficiencia se ve opacada por tres factores que ponen resistencia: la activación, el transporte de masa y la polarización óhmica, esta última es la principal causa de pérdidas y se le atribuye a la resistencia que ofrecen los materiales de electrodos y electrolito al flujo de cargas, tanto de electrones como de iones. Los dos primeros factores dependen tanto de la geometría como de la estructura y microestructura del electrodo, mientras que el tercero, aunque también depende de ello, está relacionado fuertemente con el tipo de material utilizado [4]. Actualmente, el valor buscado de ASR (*area specific resistance*) para cada componente (electrodos y electrolito) es de $0,15 \Omega\text{cm}^2$ de manera que el dispositivo no supere los $0,45 \Omega\text{cm}^2$ [5]. Anexo a estos problemas, en las últimas décadas, las investigaciones han convergido en la búsqueda de materiales flexibles que permitan el uso de combustibles alternos al tradicional H_2 . Esta búsqueda se fundamenta en el hecho de que, aunque el hidrógeno es

producido de fuentes renovables, tiene sentido omitir este paso y utilizar directamente los hidrocarburos de los que proviene, reduciendo el costo del proceso. La principal razón por la que este objetivo no se ha cumplido, es porque estos hidrocarburos contienen impurezas como sulfuros, que tras el proceso de reformación son convertidos en ácido sulfúrico gaseoso (H_2S) que desactiva o envenena el ánodo además de la deposición de carbono y la posible reoxidación del ánodo (ciclo redox) [6]. Entre las soluciones planteadas a este dilema se propone un proceso de desulfuración previo a la reformación, el cual añade complejidad y alto costo, reduciendo la eficiencia del mismo [7].

Finalmente, en aras de mejorar aún más la economía del proceso, es claro que se debe reducir la temperatura de operación de estos dispositivos. La disminución esperada estaría en un rango de temperatura intermedia entre 600 y 700°C, donde estas celdas de combustible (conocidas como IT-SOFC) tienen -como ventaja adicional- una mayor longevidad y la posibilidad de usar materiales menos costosos para los interconectores [5].

Ante los inconvenientes expuestos para el uso de este tipo de dispositivos, los investigadores han planteado objetivos específicos de acuerdo al componente de la celda. Cuando se habla del cátodo, éste debe cumplir con una alta conductividad eléctrica (preferiblemente superior a los 100 Scm^{-1}) y posiblemente mixta entre electrones y iones O^{2-} ; un coeficiente de expansión térmica (CET) similar al electrolito, compatibilidad química con los otros componentes de la celda; porosidad que facilite la difusividad del oxígeno hasta el electrolito; estabilidad en atmósfera oxidante durante la fabricación y funcionamiento, alta actividad catalítica en la reacción de reducción del oxígeno (ORR) y finalmente un bajo costo de fabricación [8].

En cuanto al electrolito, es preciso que éste posea la mayor conductividad iónica posible, reduciendo así las pérdidas óhmicas. A diferencia de los electrodos, en el electrolito no se permite la conductividad electrónica, y la porosidad debe ser nula para evitar cualquier tipo de fuga [4].

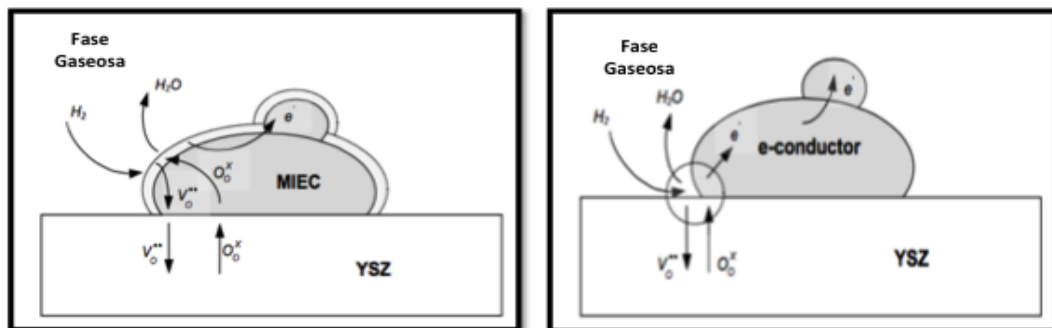
Respecto al ánodo, que es el componente de la celda, en el cual se focaliza este estudio, las características resultan similares a las buscadas en el cátodo: alta conductividad eléctrica, preferiblemente mixta de manera que haya suficiente conductividad iónica más allá del contacto ánodo-electrolito; gran actividad catalítica sobre la reacción de electro-oxidación del combustible; porosidad apropiada que permita al combustible fluir en dirección de los sitios activos de reacción y, de igual forma, permita liberar los productos de los mismos; apropiada durabilidad y compatibilidad con los demás componentes de la celda durante la fabricación y operación; gran estabilidad tanto mecánica como térmica; fácil fabricación y, por supuesto, bajo costo. Además, se incluyen entre estos requisitos la resistencia a la deposición de carbón, al envenenamiento por sulfuros y a la re-oxidación [7].

Profundizando en este tema, para las SOFC el electrolito convencional es el YSZ (zirconia estabilizada con itrio), mientras que el Ni-YSZ es el cermet comúnmente utilizado como material de ánodo. Para el caso del cermet Ni-YSZ la conductividad eléctrica entre 700 a 1000°C varía entre 10^2 Scm^{-1} a 10^3 Scm^{-1} . Sobre los CET's de estos dos materiales, el YSZ posee un coeficiente de aproximadamente $11 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ mientras que el cermet Ni-YSZ alcanza un promedio de $12 \times 10^{-6} \text{ K}^{-1}$ valores que resultan ser razonablemente compatibles para su uso. A pesar de que el cermet Ni-YSZ presenta una excelente actividad catalítica, las limitaciones importantes son consecuencia de la inestabilidad en ciclo redox (diferencia de

presión parcial de oxígeno entre el aire y el medio combustible que, bajo un ciclo de oxidación/reducción del cermet, destruye su microestructura), el envenenamiento por sulfuros y la desactivación por carbono. Estos factores han promovido la búsqueda de nuevos materiales que superen estos obstáculos, sin que esto signifique sacrificar las excelentes propiedades electroquímicas que éste posee.

Es de resaltar el hecho de que no todas las regiones del ánodo pueden ser consideradas como sitios activos, pues está establecido que la reacción electroquímica solo puede darse en las fronteras de triple fase (TPB^{*}), de manera que, para expandir las zonas activas, se precisa de un material que permita una conducción tanto iónica como electrónica, permitiendo la movilidad de cargas en todo el volumen del electrodo (Figura 2); a estos materiales, que poseen esta propiedad, se les conoce como materiales MIEC (del inglés *Mixed Ionic-Electronic Conductivity*) los cuales han venido siendo considerados ampliamente como una solución gracias a sus interesantes propiedades [9].

Figura 2. Comparación entre un material de electrodo convencional y un MIEC.



Fuente *Advanced supporting anodes for Solid Oxide Fuel Cells* [10]

^{*} TPB: definida como la colección de sitios en los que el electrolito junto con el metal electroconductor y la fase gaseosa se encuentran en contacto.

En este sentido, numerosos estudios se han realizado en base a materiales MIEC de estructura perovskita de fórmula general ABO_3 , pues su arreglo permite dopar el material, con distintos elementos, permitiendo mejorar la actividad electro-catalítica. Por ejemplo, para el ánodo ha sido reportada la cromo-manganita de lantano $La_{0,75}Sr_{0,25}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_3$, cuyo desempeño electroquímico llega a ser comparable con el tradicional Ni-YSZ, mostrando una resistencia de polarización cercana a $0,2 \Omega cm^2$ a $900^\circ C$ en $97\% H_2 / 3\% H_2O$, además de una buena actividad electro-catalítica durante la electro-oxidación del metano (CH_4) y estabilidad tanto en atmósfera reductora como oxidante. A pesar de haber superado dos de los grandes inconvenientes presentados por el tradicional Ni-YSZ: su baja conductividad electrónica en condiciones anódicas (permaneciendo constante en un valor de $\sim 38 Scm^{-1}$ a $900^\circ C$) y el envenenamiento por sulfuros, lo catalogan como insuficiente para aplicarse como ánodo [11].

Numerosas estrategias de dopamiento se han evidenciado en las estructuras perovskitas; sin embargo, éstas presentan aún grandes limitaciones que no logran desplazar al convencional Ni-YSZ. Esta situación hace pensar a los investigadores en una estructura diferente a la tradicional perovskita que apunte a mejores resultados. En la búsqueda de variaciones a esta estructura, muchas de las investigaciones han convergido en la familia Ruddlesden-Popper (RP), de fórmula general $(ABO_3)_nAO$ (ver estructuras en anexo A). Esta estructura se relaciona con la perovskita ya que consiste en varios planos de ésta intercalados por una capa rock-salt AO a lo largo del eje c . Normalmente, n toma valores de 1 a 3, y puede ser sintetizada por los métodos convencionales para cerámicas en diferentes ambientes. El interés en estos materiales inició con la fase $n=1$ $La_2NiO_{4+\delta}$, cuyas propiedades de conductividad iónica ($700^\circ C$) sobrepasaron en varios órdenes de magnitud a las perovskitas convencionales [12] [13]. Estos resultados fueron lo suficientemente convincentes, logrando que otros investigadores realizaran su

estudio en base a este tipo de estructuras. Por ejemplo, Arumugam *et al.* [14], sintetizó la serie $(\text{Sr}_{1-x}\text{La}_x)_{n+1}(\text{Fe}_{1-y}\text{Co}_y)\text{O}_{3n+1}$, para la cual la fase $\text{LaSr}_3\text{Fe}_{1,5}\text{Co}_{1,5}\text{O}_{10}$ mostró una permeabilidad de oxígeno y conductividad eléctrica comparable con la perovskita $\text{SrCr}_{0,8}\text{Fe}_{0,2}\text{O}_{3-\delta}$. Así mismo, para esta serie, la sustitución de lantano por estroncio ofreció ciertas ventajas que mejoraron las propiedades de estos materiales MIEC en estructuras $n=2$ y $n=3$; para la fase $n=2$ se obtuvo una mejor estabilidad en aire, y fue posible la formación de una fase pura en el caso de $n=3$. Millburn y Rosseinsky [15], en su artículo sobre la serie $\text{LaSrMn}_{0,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_4$, resaltaron la importancia del manganeso por sus atractivas propiedades de magnetoresistencia colosal debido a la naturaleza multivalente del mismo [15]. Por otro lado, tanto Broux *et al.* [16] como Munnings *et al.* [17] estudiaron las manganitas de tipo $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4\pm\delta}$, coincidiendo en que esta serie posee una alta permeabilidad de oxígeno ($\delta \sim 0,42$ a 550°C para $x=0,8$) en atmósfera oxidante. Sin embargo, a pesar del amplio rango de estabilidad de los materiales óxidos, la baja actividad electro-catalítica de éstos en medio reductor, en comparación a los metales como Ni, ha promovido estrategias que mejoren dichas propiedades. En este sentido, se ha propuesto la adición de una pequeña cantidad de nano-partículas que mejoren su desempeño, por ejemplo, la impregnación del electrodo pre-sintetizado con una sal metálica o una suspensión de nano-partículas. Esta estrategia ha mostrado grandes avances cuando se lleva a cabo de manera correcta en los procesos de reformado catalítico, mostrando un gran desempeño frente al fenómeno de producción de coque. Sin embargo, cuando esta técnica es aplicada en SOFC's, conlleva a una distribución no homogénea de las partículas, además del posible crecimiento de granos ante el tratamiento térmico a altas temperaturas, ya sea tanto para la preparación de la celda como para su evaluación en funcionamiento [18]. En resumen, el tedioso procedimiento de múltiples etapas de impregnación y tratamientos térmicos hacen que este método no pueda ser implementado a nivel industrial y por consecuencia no pueda ser considerado como una buena estrategia para el mejoramiento de las SOFC's [19]. En la búsqueda de una alternativa a este método, se ha reportado una nueva

estrategia para introducir las nano-partículas en la superficie de los materiales, en la cual los elementos electro-catalíticos son inicialmente disueltos junto con la estructura propuesta, y el material oxidado es llevado a un tratamiento de reducción *in situ*, del cual resulta una precipitación de nano-partículas metálicas en la superficie de los granos; esta nueva estrategia es conocida como “exsolución”. Precedentes a este trabajo, varios estudios han demostrado que metales catalíticamente activos pueden ser sustituidos en el espacio B de los óxidos de la perovskita en condiciones oxidantes, para luego ser liberadas (por exsolución) a través de una reducción, obteniendo una llamativa distribución homogénea de partículas y una mejor resistencia a la producción de coque [20]. El trabajo de *Kobsiriphat et al.* [21] presentó los resultados de la exsolución de níquel y rutenio para las lantano cromitas de fórmula $\text{La}_{0,8}\text{Sr}_{0,2}\text{Cr}_{1-y}\text{X}_y\text{O}_{3-\delta}$ ($x=\text{Ru}, \text{Ni}$), mostrando para la fase con $y=0,18$ de níquel, una densidad de energía de 364 Mw/cm^2 alcanzada a 800°C frente a $170\text{-}240 \text{ Mw/cm}^2$ observados a la misma temperatura para la fase LSCr-GDC. De igual forma, la resistencia a la polarización disminuyó de un $0,5\text{-}0,75 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ presentada para la fase LSCr-GDC a $0,4 \text{ }\Omega\text{cm}^2$ para la fase LSCrNi-GDC. Es importante resaltar, también, este último resultado frente a la fase LSCrV-GDC-Ni, en la cual el níquel fue incorporado como NiO a escala micrométrica en una cantidad similar a la reportada por los autores ($\sim 3\%$ wt); para la cual su resistencia a la polarización fue de $\sim 0,5 \text{ }\Omega\text{cm}^2$, lo que lleva a pensar que este mejor desempeño se debe a una mayor área de contacto a escala nanométrica, obtenida por la exsolución frente a la escala micrométrica obtenida por impregnación.

Teniendo en cuenta los beneficios que ofrece el proceso de exsolución y la existencia de pequeñas partículas activas catalíticamente, es posible utilizar el interesante diagrama de fases de la serie Ruddlesden-Popper $\text{La}_{n+1}\text{Ni}_n\text{O}_{3n+1}$ ($n=1, 2, 3$) publicado por *Bannikov et al.* [22], en el cual se presenta el comportamiento de la fase $\text{La}_3\text{Ni}_2\text{O}_{7-\delta}$ a lo largo de diferentes presiones parciales de oxígeno. Por

ejemplo, cuando la presión parcial de oxígeno se encuentra en el rango de 10^{-8} y 10^{-10} PO₂/atm (puede aproximarse a una atmósfera reductora), la fase RP n=2 se convierte en una fase tipo RP n=1 acompañada de níquel metálico. Sin embargo, de acuerdo a lo reportado por *Zinkevich et al.* [23], esta transformación es inestable y los productos obtenidos pueden variar conforme a la temperatura a la que se somete (presenciando incluso coexistencia de fases tipo RP n=1 y n=2). Debido a esto, varios autores han mostrado que la adición de manganeso en el sitio B de la fase brinda una mayor estabilidad termodinámica en condiciones de reducción [24], de igual forma, el hecho de que la solubilidad del manganeso en níquel sea relativamente baja para la estructura RP n=2 La₃Ni₂O₇ [25] sugiere que la fase sea mayoritariamente rica en manganeso.

De acuerdo a lo expuesto anteriormente, este trabajo pretende lograr la exsolución de níquel de la estructura tipo Ruddlesden-Popper n=1 para los compuestos Sr_{2-x}La_xMn_{1-y}Ni_yO_{4±δ} (x=0,6-0,75 y y=0,1;0,2) y aplicar el comportamiento exhibido por Bannikov [22] en la estructura RP n=2 La_{1,5}Sr_{1,5}Mn_{1,5}Ni_{0,5}O_{7±δ} con el fin de obtener al mismo tiempo exsolución y una fase RP n=1 estable en medio anódico característico de una SOFC.

2. DESARROLLO EXPERIMENTAL

A continuación, se describen los pasos seguidos para el cumplimiento de los objetivos planteados.

Figura 3. Esquema general del desarrollo del trabajo.



2.1 SÍNTESIS DE LOS MATERIALES

Las fases propuestas en este estudio fueron preparadas mediante el tradicional método de Pechini [26], que pertenece a la familia de métodos Sol-Gel; a manera general, consiste en utilizar alfa hidroxácidos y un poli-hidroxialcohol para formar una resina a partir de una solución de cationes metálicos, la cual es calcinada para obtener el producto deseado. El procedimiento desarrollado acá es similar a la vía citrato-nitrato utilizada por Chupakhina *et al.* [27], aunque presenta ligeras variaciones. En este trabajo, se partió de los precursores MnCO_3 ($\geq 99,9\%$ ALDRICH), NiCO_3 ($\geq 98\%$ ALFA AESAR), La_2O_3 ($\geq 99,99\%$ ALFA AESAR) y SrCO_3 ($\geq 99,9\%$ ALDRICH); estos dos últimos fueron pre-calcinados durante una hora a 1000°C y 500°C , respectivamente; con el fin de eliminar trazas de carbonatación e hidratación. Los reactivos fueron pesados siguiendo la estequiometría explicada

en el anexo B; acto seguido, se dio inició a la disolución de los cationes con exceso de HNO_3 ($\geq 65\%$, MERCK), agua desionizada y ácido cítrico (alfa-hidroxiácido) ($\geq 99,5\%$, MERCK). Esta mezcla fue agitada y calentada a una temperatura aproximada de 90°C , a la cual fue agregado el poli-etilenglicol (PEG-polímero de poli-hidroxiálcohol) ($\geq 99\%$, PANREAC) como agente polimerizante, aumentando la temperatura hasta obtener una capa sólida que pudo ser macerada con facilidad. Finalmente, el polvo fue calcinado a 500°C durante cuatro horas para remover la fase orgánica presente.

Para proceder a la calcinación del polvo obtenido en el paso anterior, se elaboraron pastillas de 10mm de diámetro comprimidas uniaxialmente a 15 MPa, las cuales fueron calcinadas en aire a temperaturas específicas para cada fase (ver Tabla 1). Cabe notar que, entre cada tratamiento térmico aplicado, se realizó una maceración exhaustiva. Finalmente, el análisis por difracción de rayos X (DRX) permitió determinar la temperatura óptima para la formación de la fase pura.

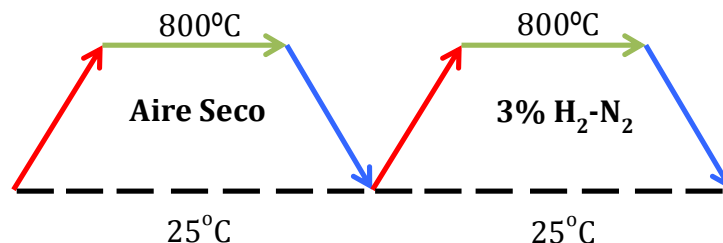
Tabla 1. Tratamientos térmicos específicos para cada fase.

Nombre	Tipo de estructura	Estequiometría	Tratamiento térmico
L6SMN1	RP n=1	$\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Mn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_4$	$1000^\circ\text{C}/6\text{h}+1100^\circ\text{C}/6\text{h}$
L65SMN1		$\text{La}_{0,65}\text{Sr}_{1,35}\text{Mn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_4$	$1000^\circ\text{C}/6\text{h}+1100^\circ\text{C}/6\text{h}+1200^\circ\text{C}/6\text{h}$
L7SMN2		$\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{1,3}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_4$	$1000^\circ\text{C}/6\text{h}+1100^\circ\text{C}/6\text{h}$
L75MN2		$\text{La}_{0,75}\text{Sr}_{1,25}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_4$	$1000^\circ\text{C}/6\text{h}+1100^\circ\text{C}/6\text{h}+1200^\circ\text{C}/6\text{h}$
L5SMN5	RP n=2	$\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$	$1000^\circ\text{C}/6\text{h}+1300^\circ\text{C}/6\text{h}+1400^\circ\text{C}/6\text{h}$

2.2.1 Difracción de Rayos X (DRX). El análisis por DRX se realizó a temperatura ambiente usando un difractómetro BRUKER D8 Advance $\text{CuK}\alpha_{1,2}$, en un rango de 5° - 110° 2θ con un paso de medida de $0,01526^\circ$ y un tiempo de muestreo de 0,2 segundos. Los difractogramas resultantes fueron comparados con los registrados en la base de datos para fases homólogas. Las bases de datos utilizadas para dicho propósito fueron PDF-4+2014RDB para el programa EVA y PDF-4 para el programa SearchMatch. Adicional a esto, se realizaron los refinamientos respectivos mediante el método Rietveld (LeBail) usando el programa Fullprof (ver anexo C).

2.2.2 Difracción de Rayos X a alta temperatura (DRXAT). El análisis se llevó a cabo usando un equipo D8 ADVANCE (Bruker-AXS) con cámara Anton Paar XRK900. La toma de datos fue realizada de 10 a 70° 2θ con un paso de $0,02^\circ$ y un tiempo de integración de 0,25 segundos. De manera general, se realizó un primer ciclo en aire seco y un segundo en $3\% \text{H}_2/\text{N}_2$ (Figura 4).

Figura 4. Tratamiento térmico usado en la experiencia de DRXAT



En el caso de la estructura RP $n=2$, el ciclo en aire se desarrolló en las mismas condiciones, pero el ciclo de reducción se mantuvo a 800°C durante 36 horas, con el fin de observar la evolución del material en el tiempo.

2.2.3 Análisis Termogravimétrico (ATG). Esta prueba se realizó tanto en atmósfera oxidante como reductora. Para atmósfera oxidante, la prueba se desarrolló utilizando dos ciclos: el primero consistió en un calentamiento y enfriamiento desde temperatura ambiente hasta 1200°C (10°C/min), y el segundo se desarrolló hasta la misma temperatura, pero con un paso de 2°C/min tanto en el ascenso como el descenso. Para este análisis en aire, se utilizó una termobalanza (ATG-ATD/DSC) SETARAM SETSYS. Por otro lado, en atmósfera reductora, se aplicó un primer ciclo de limpieza en nitrógeno hasta 700°C seguido de un segundo ciclo en 3% H₂/N₂ hasta 1000°C, temperatura a la cual se aplicó un plato de 2 horas seguido del descenso; en ambos ciclos el paso fue de 2°C/min. En este caso, el aparato utilizado fue de marca HIDDEN ISOHEMA modelo IGA003.

2.3.1 Estudio de reactividad con el electrólito en medio oxidante. Para evaluar la reactividad de los materiales con los electrolitos, generalmente se utilizan los ya mencionados: zirconia estabilizada con itrio (YSZ) y Ceria dopada con Gadolinio (GDC), los cuales son comúnmente usados en SOFC. Sin embargo, estudios previos [28] [29], demostraron que el electrolito YSZ presenta alta reactividad con esta familia de materiales cuando se somete a temperaturas elevadas, llevando a la formación de fases adicionales aislantes y cambios en su estructura; por ende, se decidió evaluar la reactividad sólo con el electrolito GDC. El polvo puro sintetizado anteriormente se mezcló con el electrolito 10GDC ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$) en una relación másica 50/50; posteriormente, se homogenizó en un mortero de ágata y se realizó un análisis por DRX. Posteriormente, se hicieron pastillas comprimidas a 15 MPa y se calcinaron a 1300°C durante 10 horas en aire y maceraron para analizarse nuevamente por DRX. El respectivo análisis de DRX antes y después de la calcinación se hizo con el fin de descartar la posible aparición de fases secundarias como producto de la reacción entre el electrolito y el material, las cuales podrían alterar el desempeño del mismo como ánodo en la celda.

2.3.2 Estudio de reactividad con el electrolito en medio reductor (hidrógeno diluido seco). Una vez realizada la prueba de reactividad en medio oxidante, la mezcla utilizada en el procedimiento anterior es sometida a un nuevo tratamiento en atmósfera reductora. El material se introdujo en un horno tubular con dos líneas de flujo: 3% H₂/N₂ y N₂ puro. Primero se abrió la válvula de N₂ puro, y se hizo una purga durante 30 minutos con un flujo constante de 5,4L/h, este procedimiento se repitió cambiando el flujo de N₂ por el hidrógeno diluido seco (H₂/N₂). Seguidamente, se programó el horno a una temperatura de 850°C durante 16 horas y se modificó el flujo a 2,4L/h mientras aumentaba la temperatura. Después de alcanzados los 850°C, se incrementó nuevamente el flujo a 5,4L/h. Pasadas las 16 horas, el flujo se fijó en 2,4L/h hasta llegar a los 350°C aproximadamente. En seguida, se cerró la válvula y se apagó el flujo. Posteriormente, se realizó el respectivo análisis de DRX.

3. RESULTADOS Y ANÁLISIS

Como se ha expuesto anteriormente, el desarrollo de este estudio abarca la evaluación del comportamiento del material en medio oxidante y reductor; éste se justifica en el desarrollo de una celda simétrica, que reduzca el costoso proceso de elaboración de dos electrodos de materiales distintos.

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL A TEMPERATURA AMBIENTE

El análisis cualitativo de los difractogramas permitió conocer la estequiometría y condiciones correctas para la preparación de las fases puras de las cuales se pretende evaluar las propiedades. Por ejemplo, la fase L65SMN1 (10% de níquel) presentó exceso de óxido de lantano después de una calcinación a 1100°C, lo que obligó a utilizar una calcinación a mayor temperatura (1200°C) que la utilizada para la fase homóloga L6SMN1 de menor contenido de lantano; razón por la cual se escogió esta última. Un caso similar se reporta para las fases con 20% de níquel; en este caso, la fase L7SMN2 precisó también una temperatura mínima de 1100°C para considerarse pura, mientras que para la fase L75MN2 ni siquiera a una temperatura cien grados superior se logró eliminar las impurezas encontradas. En el caso de la estructura RP n=2, se determinó que la temperatura de síntesis necesaria para obtener la fase pura es de 1400°C, cercana a la reportada por Chupakhina *et al.* [27] (1450°C). En conclusión, varias composiciones de estructura RP n=1 fueron obtenidas puras a 1100°C y la estructura RP n=2 (a 1400°C (ver Tabla 2).

La Tabla 2 muestra los parámetros de celda y los factores de ajuste de cada una de las fases obtenidos a partir del refinamiento del perfil total (Whole Pattern Matching o método LeBail, primera etapa en el refinamiento por método Rietveld). Un ejemplo de ajuste se muestra en la Figura 5. El refinamiento se inició utilizando los parámetros publicados para fases similares; en el caso de RP $n=1$, se partió de los parámetros reportados por *Liping et al.* [30], mientras que para la fase $n=2$ fueron los mostrados por *Chupakhina et al.* [27]. Ambas fases se ajustaron a una celda tetragonal de grupo espacial $I4/mmm$, coincidiendo con lo reportado por los autores citados anteriormente; cabe notar que los parámetros reportados por *Liping et al.* [30] corresponden a fases sin níquel; sin embargo, coincidiendo con *Kobsiriphat et al.* [21], la contribución del níquel a los parámetros de red no sigue una tendencia fácil de explicar con solamente los datos de DRX. Adjunto en el anexo D se pueden encontrar los parámetros de las fases de fases análogas reportadas en la literatura.

Figura 5. Resultado gráfico del refinamiento para la fase LSMN5

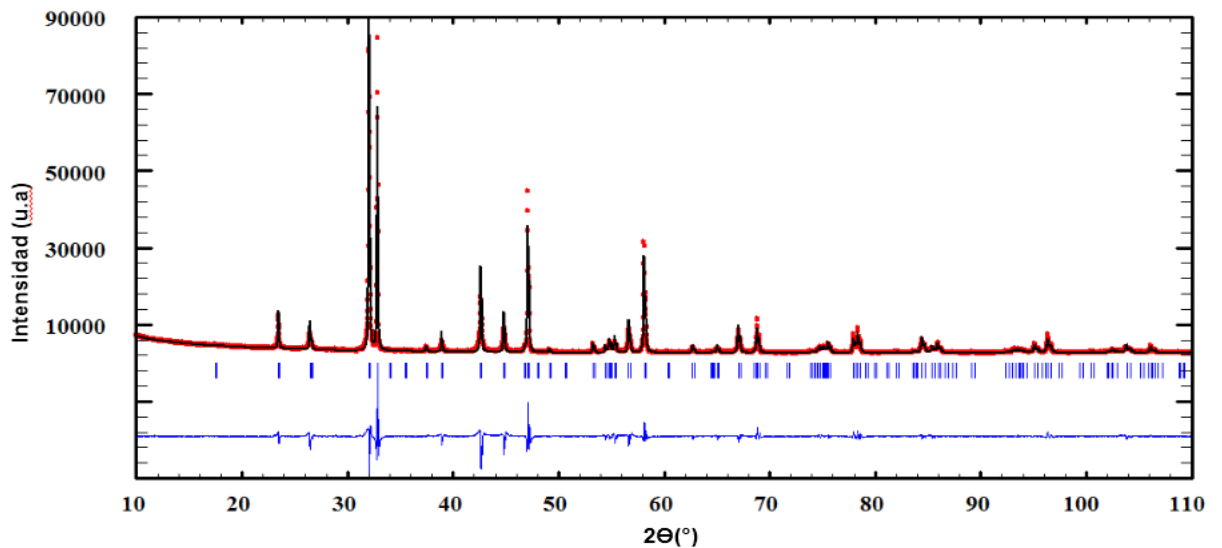


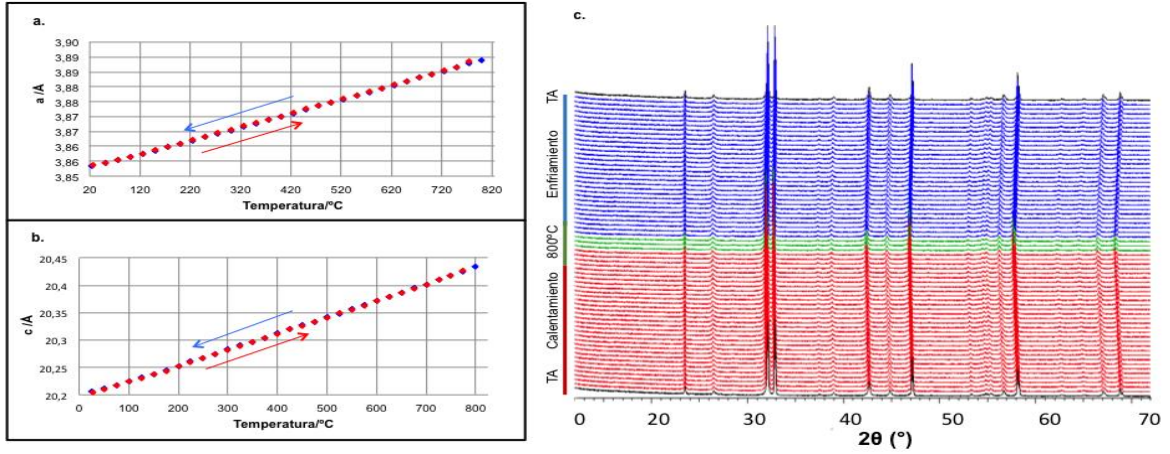
Tabla 2. Comparación de parámetros de red experimentales.

	T (°C) de síntesis	Sistema Cristalino	Grupo Cristalino	Z	a=b (Å)	c (Å)	Vol.(Å ³)	χ^2	Rp (%)	Rwp (%)
L6SMN1	1100	Tetragonal	<i>I4/mmm</i>	2	3,8515(2)	12,4780(8)	185,1(2)	9,82	3,08	4,53
L65SMN1	1200	Tetragonal	<i>I4/mmm</i>	2	3,8523(2)	12,4858(7)	185,3(2)	1,90	5,82	7,79
L7SMN2	1100	Tetragonal	<i>I4/mmm</i>	2	3,8465(1)	12,4992(4)	184,9(1)	8,07	2,96	4,14
L75SMN2	1200	Tetragonal	<i>I4/mmm</i>	2	3,8468(1)	12,5323(4)	185,5(1)	1,53	4,98	6,71
LSMN5	1400	Tetragonal	<i>I4/mmm</i>	2	3,8550(8)	20,2106(5)	300,4(1)	8,2	4,17	7,73

Referente a los parámetros de las fases sintetizadas (ver Tabla 2), para la serie de estructura Ruddlesden-Popper n=1, se observa que el parámetro a presenta un leve incremento cuando aumenta la cantidad de lantano en el sitio A, resultado que coincide con fases análogas sin dopamiento de níquel reportadas por Munnings *et al.* [17]. El incremento de los parámetros a y c, es ocasionado por la sustitución de estroncio divalente por lantano trivalente que genera la reducción del estado de oxidación del manganeso, pasando de Mn⁴⁺ a Mn³⁺ ($r_{Mn^{4+}}=0,53 \text{ \AA}$, $r_{Mn^{3+}}=0,645 \text{ \AA}$), con un consecuente incremento del radio iónico. Por otro lado, en el caso de la estructura RP n=2, la fase preparada en este trabajo y la fase reportada por Chupakhina *et al.* [27], se evidencian valores similares en los parámetros de celda, con una pequeña diferencia atribuida a la diferente relación estequiométrica entre el manganeso y el níquel.

3.2.1 Difracción de Rayos X a alta temperatura (DRXAT). La estabilidad de las muestras fue evaluada en aire seco, hasta alcanzar una temperatura de 800°C; la totalidad de los resultados obtenidos se muestran en el anexo E para las fases de tipo RP n=1 y en la Figura 6 para la fase LSMN5.

Figura 6. DRXAT de la fase LSMN5. a) Parámetro de celda a, b) Parámetro de celda c, c) Evolución del diagrama a lo largo del ciclo.



Como se observa en el anexo E y la Figura 6, el calentamiento en aire no genera cambio estructural ya que la apariencia de los diagramas es la misma. En cambio, el calentamiento provoca un aumento de los parámetros de celda a causa de la dilatación térmica, los cuales se restablecen durante el enfriamiento. Este fenómeno sucede tanto en las estructuras RP $n=1$ L6SMN1 y L7SMN2 como en la RP $n=2$ LSMN5. Con la información obtenida en esta prueba, se procedió a calcular el coeficiente de expansión térmica (CET_{prom}), el cual se calcula a través del coeficiente de expansión térmico lineal (CET_I) [31]:

$$CET_I = (l_f - l_o) / l_o \cdot (T_f - T_o) \quad (2)$$

Donde l_o y l_f son los valores inicial y final de cada parámetro al igual que T_o y T_f corresponden a los respectivos de la temperatura. De manera que el valor del promedio de los coeficientes de expansión de cada parámetro es considerado el coeficiente de expansión térmica del material (CET_{prom}):

$$CET_{prom} = 1/3 \cdot (CET_a + CET_b + CET_c) \quad (3)$$

De esta forma, al comparar los CET de los electrolitos convencionales con los valores mostrados en la Tabla 3, se puede concluir que las fases preparadas poseen valores aceptables de CET en este rango de temperatura. Sin embargo, se recomienda debido a su cercanía numérica trabajar con el material GDC como electrolito, lo que minimizaría los esfuerzos mecánicos en la interfase electrodo/electrolito durante las variaciones de temperatura atribuidas a las etapas de operación como puesta en marcha y apagado [32].

Tabla 3. Valores de CET obtenidos a partir de DRXAT (25-800°C)

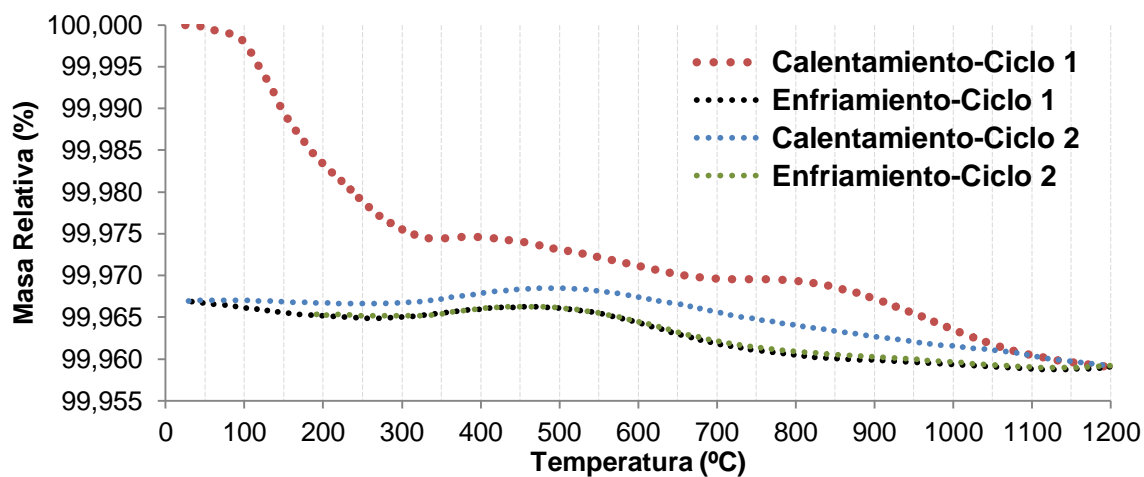
Nombre	CET prom en aire (K ⁻¹)	CET prom en H ₂ (K ⁻¹)
L6SMN1	12,7·10 ⁻⁶	14,7·10 ⁻⁶
L7SMN2	12,7·10 ⁻⁶	14,5·10 ⁻⁶
LSMN5	12,8·10 ⁻⁶	15,0·10 ⁻⁶
GDC [33]	13,5·10 ⁻⁶	
YSZ [33]	10,8·10 ⁻⁶	
LaSrMn _{0.1} Ni _{0.9} O ₄ [24]	25-1000°C	
	15,3·10 ⁻⁶	
La _{0.6} Sr _{1.4} MnO ₄ [17]	15,1·10 ⁻⁶	
LaSr ₂ Mn _{1.6} Ni _{0.4} O _{7-δ} [25]	630-1100 °C	
	14,35·10 ⁻⁶	

Vale la pena resaltar el efecto del níquel sobre los valores de CET en aire en las fases L6SMN1 y L7SMN2, ya que estos son más cercanos al del GDC que los reportados por *Munnings et al.* [17] para la fase análoga sin níquel (La_{0.6}Sr_{1.4}MnO_{4±δ}). Caso contrario reportan *Gilev et al.* [24] y *Kharton et al.* [25] para las fases a las cuales se les realizó dopamiento de níquel, pues el CET

resultante se aleja del valor de los electrolitos en comparación a las mismas fases sin Ni, más allá de que los valores continúan siendo aceptables para su uso. Una posible explicación a este comportamiento en los valores de CET puede ser atribuido a la relación La/Sr, además del método de síntesis del material, para el cual numerosos autores han evidenciado la influencia de la ruta escogida frente a las propiedades expuestas por el material [34] [35].

3.2.2 Análisis termogravimétrico (ATG). Los ATG's expuestos en la Figura 7 y Anexo F permiten observar el comportamiento de los materiales RP n=2 y n=1, respectivamente, en aire seco, apreciándose que la mayor diferencia porcentual de pérdida de peso se presenta en el primer ciclo, debido a la posible eliminación de productos de carbonatación/hidratación en la fase (ciclo de limpieza). Los segundos ciclos indican un muy ligero cambio de peso (perdida al aumentar la temperatura), en particular en el caso de la fase n=2, el cual se restablece al final del ciclo, sugiriendo estabilidad de la fase luego del tratamiento a alta temperatura. Este comportamiento de estabilidad coincide con lo reportado para la fase $\text{Eu}_2\text{SrCo}_{1,5}\text{Mn}_{0,5}\text{O}_7$, la cual no experimenta pérdidas o ganancias de oxígeno significativas hasta 900°C en medio oxidante [36]. Este comportamiento resulta interesante pues podría ser relacionada a futuro con datos de conductividad iónica o de difracción de neutrones, fuera del alcance de este trabajo preliminar.

Figura 7. ATG en aire de la fase LSMN5.



3.3 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL EN MEDIO REDUCTOR (EVALUACIÓN DE CONDICIONES DE EXSOLUCIÓN)

Para cada una de las muestras, el proceso de reducción se realizó usando tres ciclos de calentamiento y enfriamiento con análisis de DRX intermedios. Cada ciclo consistió en un ascenso en 2% H₂/Ar hasta 850°C a una velocidad de aproximadamente 180°C/h, manteniéndose a esta temperatura durante 16 horas, seguido de un descenso con las mismas características. Estas condiciones fueron escogidas basándose en las publicaciones que reportan exsolución de níquel en estructuras perovskita [37] [21] [38] [18].

A partir de los difractogramas obtenidos después de la reducción se concluye que la estructura RP n=1 (La_{0,7}Sr_{1,3}Mn_{0,8}Ni_{0,2}O₄) no es estable en condiciones reductoras, incluso después de las primeras 16 horas. El difractograma de este primer ciclo evidencia picos que no corresponden a la fase y se atribuyen a la

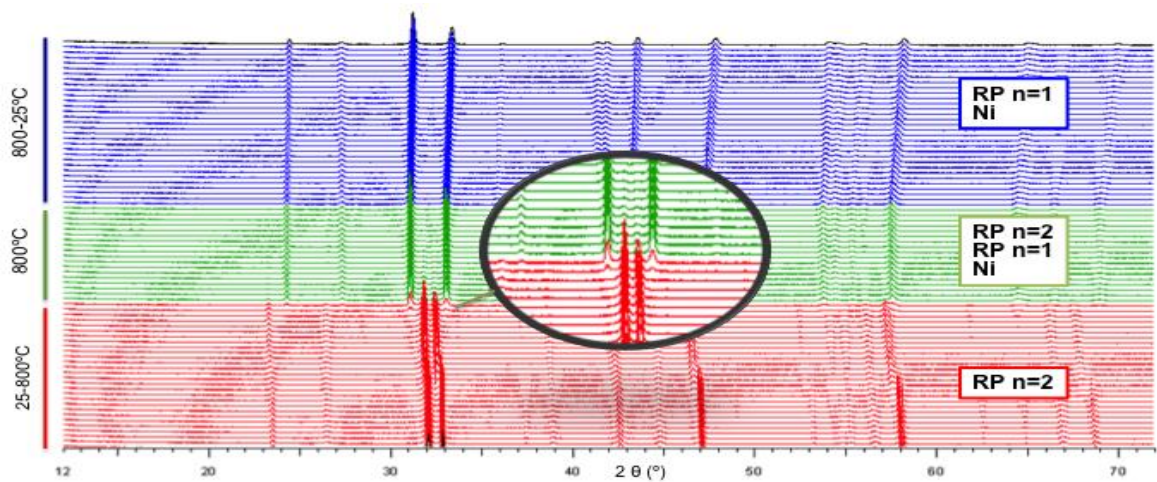
presencia de óxido de lantano y carbonato de estroncio (ver anexo G). Después de horas adicionales de reducción la fase no evidenció mejoría alguna.

En el caso del material con 10% de níquel ($\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Mn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_4$), el primer ciclo de reducción permitió evidenciar la formación de carbonato de estroncio, sin embargo, bajo el mismo criterio expuesto anteriormente, se sometió a dos ciclos de reducción más, lo que permitió observar que la fase no se mantuvo estable luego del tercer ciclo de reducción, haciendo observable un exceso de óxido de lantano, además del carbonato de estroncio antes mencionado. Ante la notable presencia de grandes impurezas tras los tres ciclos de reducción realizados a ambas fases de estructura RP $n=1$, se determinó no proseguir con los análisis posteriores ya que bajo las condiciones estudiadas no se logró obtener exsolución sino destrucción total del material.

Finalmente, para la estructura LSMN5, el patrón de difracción después de la reducción permitió observar una transformación muy interesante de la estructura, evidenciada con la aparición de reflexiones tanto de una fase tipo RP $n=1$ como de una de tipo RP $n=2$, además de reflexiones apenas perceptibles de níquel metálico (ver anexo G). Una vez observado el inicio de esta transformación se dio paso a un estudio más detallado de la evolución de la estructura, realizando un ensayo de difracción de rayos X *in situ* en 3% H_2/N_2 a alta temperatura.

3.3.1. DRXAT *in situ* en 3% H₂/N₂. Como se muestra en la Figura 8, el proceso de reducción genera la transformación de la fase RP n=2 a la fase RP n=1; este proceso inicia alrededor de 775°C y es observable claramente al mantener el calentamiento en hidrógeno. Aparentemente se completa después de 36 horas bajo las mismas condiciones, además de apreciarse una pequeña reflexión correspondiente a níquel metálico ($2\theta=44,5^\circ$).

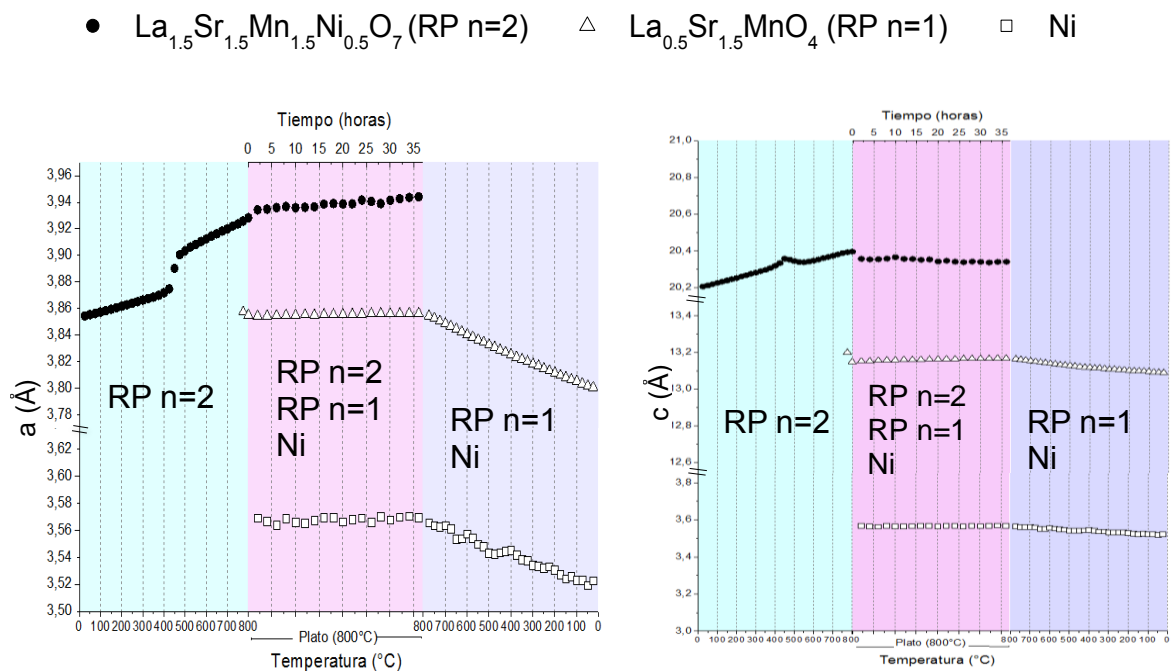
Figura 8. DRXAT en medio reductor de la fase LSMN5.



Los parámetros de celda para cada uno de los difractogramas obtenidos en el experimento de difracción *in situ* son mostrados en la Figura 9. Durante el calentamiento existe un cambio notable de los parámetros a y c debido a la expansión térmica. Adicionalmente el medio reductor genera la transición del estado de oxidación de Mn⁴⁺ a Mn³⁺ [39]. Por consiguiente, esta transición genera aumento en los parámetros de red debido a la diferencia de tamaño entre los dos iones ($r_{\text{Mn}^{4+}}=0,53 \text{ \AA}$, $r_{\text{Mn}^{3+}}=0,645 \text{ \AA}$) [40], comportamiento que ya ha sido reportado para temperaturas similares en fases como Pr_{0,5}Sr_{1,5}Cr_{0,5}Mn_{0,5}O_{4-δ} [39].

El inicio de la transformación sucede a $\sim 775^{\circ}\text{C}$ y continua durante las 36 horas a la misma temperatura, para esta transición el refinamiento se realizó asumiendo la presencia de tres fases, RP n=1, RP n=2 y níquel metálico. Basándose en la intensidad de las reflexiones y en la calidad del refinamiento, es posible considerar que la transformación finaliza pasadas las treinta y seis horas de reducción a 800°C , y que durante el descenso solo son observables dos fases: níquel metálico y la estructura RP n=1. De igual forma, valiéndose de la información obtenida en los refinamientos, es posible repetir el cálculo realizado para el CET, en este sentido, los valores obtenidos (expuestos en la Tabla 3) durante el enfriamiento son cercanos a los del electrolito GDC, garantizando la compatibilidad termo-mecánica entre los componentes de la celda en condiciones anódicas.

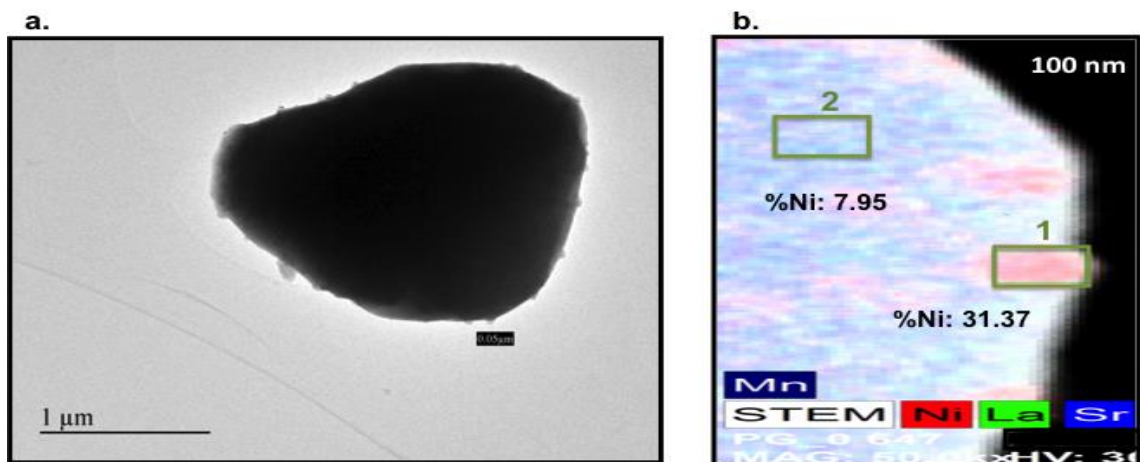
Figura 9. Resultado gráfico del refinamiento para la fase LSMN5



Una vez lograda la transformación de la estructura, se aclararon las siguientes incógnitas: (i) encontrar un tratamiento más corto que permitiera transformar completamente la fase RP n=2 y observar más claramente el níquel, (ii) corroborar la exsolución de níquel sobre la superficie (Análisis MET). Es así como se planteó para este primer cometido aumentar la temperatura del ciclo reducción a 1000°C con una exposición de 8 horas, teniendo en cuenta que estas condiciones conllevarían a una mayor estabilidad y durabilidad del material como ánodo, sabiendo que las condiciones normales de operación de una celda SOFC son hasta 800°C [18]. Bajo estas condiciones, el tratamiento resultó exitoso, ya que el análisis Rietveld del difractograma (ver anexo H) permitió determinar una relación en masa de 97,2(2) wt.% de la fase RP n=1 frente a un 2,8(2) wt.% de Ni; este refinamiento fue realizado con el programa JANA. El resultado obtenido fue comparado con lo reportado para la fase $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{1,25}\text{Ni}_{0,75}\text{O}_{7,5}$ [27] en la cual el ciclo de reducción hasta 950°C(5h) condujo a una completa destrucción obteniendo como productos de reacción SrO, La_2O_3 , Ni y MnO, y otras fases no identificadas. Teniendo en cuenta que la cantidad porcentual de níquel presente en la fase inicial es de ~5% se realizó un segundo ciclo de reducción con el fin de obtener una mayor exsolución; no obstante, el resultado fue similar con ~3,1 wt.% de níquel; por tanto, se concluyó que un solo ciclo de 8 horas a 1000°C era suficiente para realizar la transformación deseada.

3.3.2. Análisis por microscopía electrónica de transmisión (MET). De acuerdo con los resultados anteriores, se trató de evidenciar el níquel producto de la exsolución utilizando microscopía electrónica de transmisión. La Figura 10.a exhibe la presencia de pequeñas partículas características de níquel sobre la superficie de los granos, por lo que se procede al análisis cuantitativo elemental utilizando microscopía electrónica de barrido por transmisión (MEBT), en la cual se analizaron dos regiones distintas del grano (Figura 10.b).

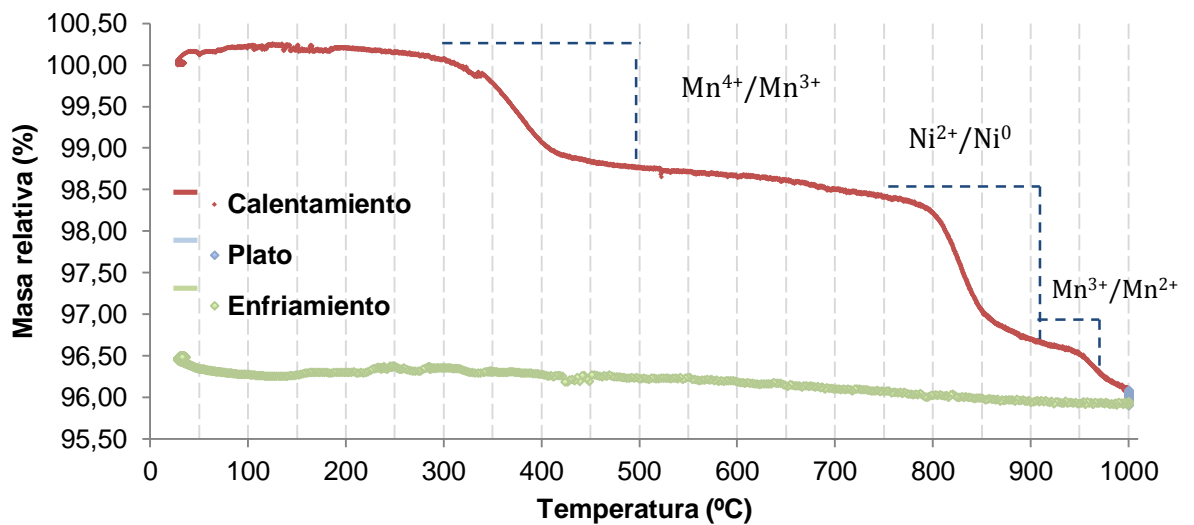
Figura 10. a.) Imagen MET de la fase LSMN5 después de reducción (1000°C/8h). b.) MEBT de la fase LSMN5 después de reducción (1000°C/8h).



La primera región (Región 1) encierra gran parte de la partícula atribuida al níquel con un contenido porcentual atómico alto de ~31%. La segunda región (Región 2) más céntrica demuestra un cambio en el contenido porcentual con solo ~8% de Ni, confirmando de esta forma que la identidad de los granos en la superficie pertenece al níquel metálico.

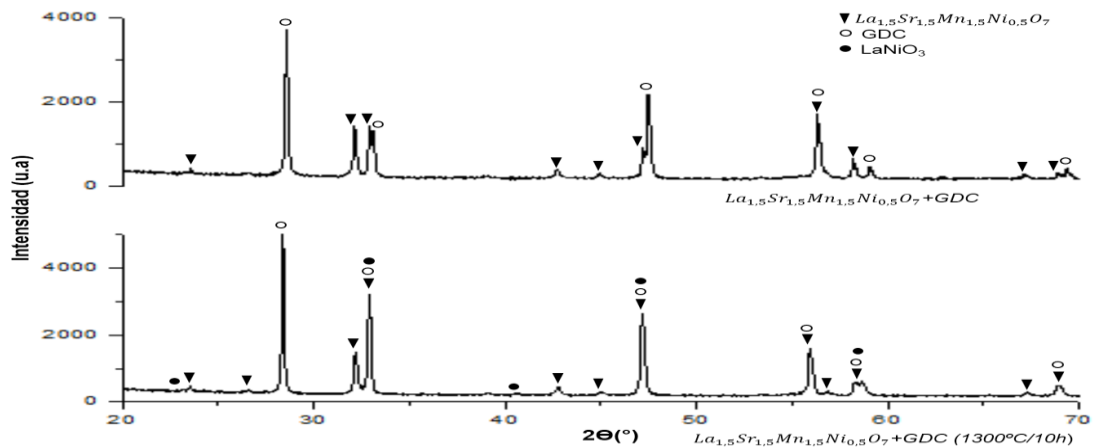
3.3.3. ATG en medio reductor. El análisis termogravimétrico hasta 1000°C en medio reductor de la fase LSMN5 permitió observar tres transiciones marcadas a lo largo del tratamiento térmico (Figura 11). Un primer descenso en un rango de temperatura entre los 300 y 500°C, coherente con el supuesto de la transición de Mn^{4+}/Mn^{3+} postulado en el DRXAT en medio reductor. Un segundo descenso entre 750 y 900°C, atribuido al cambio en el estado de oxidación de Ni^{2+} a Ni^0 debido al proceso de exsolución, la cual coincide con la temperatura de exsolución (~775°C) sugerida en los resultados de DRXAT y en los reportes bibliográficos para este mismo rango de temperatura [37], [21], [38], [18]. Finalmente, un tercer descenso atribuido a la transición Mn^{3+}/Mn^{2+} cuyo rango de temperatura se encuentra entre los 950 y 1000°C.

Figura 11. ATG de la fase LSMN5 en una atmosfera de 3% H_2/N_2 .



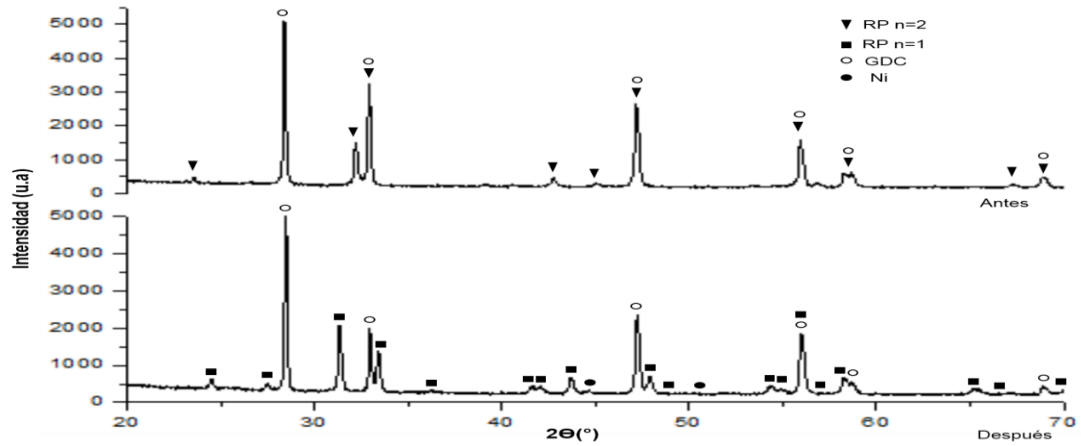
3.4.1. Compatibilidad con el electrolito GDC en atmosfera oxidante. La Figura 12 muestra los patrones de DRX para la mezcla de LSMN5 ($\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$) + GDC ($\text{Ce}_{0,9}\text{Gd}_{0,1}\text{O}_{1,95}$) (50/50) antes y después del tratamiento térmico a 1300°C durante 10 horas. La estructura de ambos componentes permanece sin grandes cambios, sin embargo, luego del tratamiento térmico se detecta la aparición de picos de impureza, los cuales están asociados con la formación de la fase LaNiO_3 , estos productos de reacción ya han sido observados en fases tipo RP $n=1$ como La_2NiO_4 [41]. Es importante resaltar en esta etapa, que la impureza es apenas observable, por lo que se sugiere repetir la prueba para confirmar el resultado obtenido.

Figura 12. Patrones de DRX de la mezcla $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ con GDC en aire antes y después de la calcinación a $1300^\circ\text{C}/10\text{h}$.



3.4.2 Estudio de reactividad en medio reductor (hidrógeno diluido seco). El estudio de reactividad de la muestra LSMN5 ($\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$) en atmósfera reductora se hizo con el fin de analizar si la fase en cuestión puede ser usada en celdas SOFC como ánodo. La Figura 13 muestra los patrones de DRX para la fase antes y después de la prueba de estabilidad en atmósfera reductora ($850^\circ\text{C}/16\text{h}$), donde se evidenció la presencia de la fase RP n=1, Níquel metálico y electrolito GDC, demostrando una vez más la transición de la estructura RP n=2 a una tipo RP n=1 a la vez que se observa la exsolución de níquel metálico. El Anexo J constata el resultado del refinamiento en el que no se observan picos correspondientes a fases adicionales formadas o la destrucción de la misma, además también se muestran los respectivos parámetros obtenidos. Es interesante resaltar el comportamiento de esta fase, teniendo en cuenta que el material sin GDC ya había sido sometido a condiciones similares (caracterización del material en medio reductor) y que al cabo de tres ciclos ($850^\circ\text{C}/16\text{h}$) sólo había sido posible evidenciar el inicio de la transformación de la fase, este hecho conlleva a pensar en un posible efecto catalizador por parte del GDC, no obstante es claro que este supuesto debe ser respaldado bajo posteriores pruebas pues son numerosos los factores que pueden influir en los resultados incluyendo la concentración de H_2 diluido al que se someta.

Figura 13. Patrones de DRX de la mezcla $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_7$ con GDC antes y después de la prueba de estabilidad en atmósfera reductora a $850^\circ\text{C}/16\text{h}$.



Luego de analizar los resultados alcanzados, se concluye que la fase $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_7$ podría funcionar como ánodo, al alcanzar los objetivos propuestos en atmósfera reductora con el electrolito GDC, lo cual es una condición que cumplen los materiales candidatos como electrodos en celdas SOFC.

4. CONCLUSIONES

Las estructuras de tipo Ruddlesden-Popper $n=1$ de composición $\text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Mn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_4$ y $\text{La}_{0,7}\text{Sr}_{1,3}\text{Mn}_{0,8}\text{Ni}_{0,2}\text{O}_4$ presentan una notable estabilidad a altas temperaturas en medio oxidante (1200°C); sin embargo, no logran ser estables en medio reductor a 850°C mostrando que a estas condiciones las fases se destruyen durante el proceso de exsolución razón por la cual no cumplen con el requisito para ser consideradas como ánodos para una celda de combustible SOFC.

Por otro lado, para la estructura RP $n=2$ $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$, también se observó alta estabilidad en aire (a 1400°C), además de presentar una aparente compatibilidad termomecánica con el electrolito GDC lo que le confiere destacadas cualidades como posible cátodo. Respecto a su comportamiento en medio reductor, se evidenció exitosamente a través de uso de la técnica de MET la exsolución de níquel obtenida a $1000^\circ\text{C}/8$ h en H_2 diluido, al mismo tiempo que se logró la completa transición de una estructura RP $n=2$ a una tipo $n=1$. Es interesante agregar que la prueba de reactividad en medio reductor evidenció los resultados anteriores de exsolución al mismo tiempo que se mantiene estable la fase de GDC lo que permite pensar en una clara compatibilidad química entre el electrolito y la fase elaborada.

Esta serie de resultados conllevan a pensar que, gracias a las excelentes propiedades expuestas además de la exitosa exsolución de partículas de níquel, de las cuales se conoce proporcionan al material un excelente desempeño catalítico, la fase $\text{La}_{1,5}\text{Sr}_{1,5}\text{Mn}_{1,5}\text{Ni}_{0,5}\text{O}_7$ puede ser considerada como un prometedor material para la aplicación como celda de combustible simétrica SOFC.

5. RECOMENDACIONES

Se recomienda realizar una prueba de titulación por iodometría del material RP n=2, la cual permitiría determinar con cierta seguridad los valores absolutos de oxígeno no estequiométrico (θ) y con ello conocer su capacidad a conducir los iones O^{2-} (conductividad mixta).

De igual forma, se sugiere realizar un análisis por microscopía electrónica de transmisión (MET) en la prueba de reactividad en medio oxidante lo que permitiría observar de manera más clara el comportamiento entre la fase elaborada y el electrolito GDC.

Finalmente, es imprescindible continuar con el estudio eléctrico y electroquímico de la fase $La_{1.5}Sr_{1.5}Mn_{1.5}Ni_{0.5}O_7$, lo que permitiría conocer su desempeño como electrodo en una celda de combustible SOFC.

CITAS

[1] Guinness Atkinson Fund. The Future of Energy. Investement Research Series, 2009.

[2] EG&G Technical Services, Inc. Unit Cells. En: Fuel Cell Handbook, Morgantown, National Technical Information Service, p. 2, 2004.

[3] Steele B.C.H., Heinzl A. Materials for Fuel-Cell Technologies. Nature, vol. 414, p. 345-352, 2001.

[4] Woolley R. Ruddlesden-Popper Phases as Solid Oxide Fuel Cell Cathodes: Electrochemical Performance and In Situ Characterisation. Tesis de doctorado, Imperial College London, 2013.

[5] Brandon N.P., Skinner S., Steele B.C.H. Recent Advances in Materials for Fuel Cells. Anual Reviews, vol. 33, p. 183-213, 2003.

[6] Périllat-Merceroz C., Gauthier G., Roussel P., Huvé M., Gélin P., Vannier R.N. Synthesis and Study of a Ce-Doped La/Sr Titanate for Solid Oxide Fuel Cell Anode Operating Directly on Methane. Chemistry of Materials, vol. 23, p. 1539-1550, 2011.

- [7] Cheng Z., Wang J.H., Liu M. ChemInform Abstract: From Ni-YSZ to Sulfur-Tolerant Anode Materials for SOFCs: Electrochemical Behavior, in situ Characterization, Modeling, and Future Perspectives. Energy & Environmental Science, vol. 4, p. 4380-4409, 2011.
- [8] Sun C., Hui R., Roller J. Cathode Materials for Solid Oxide Fuel Cells: a review. J. Solid State Electrochem, vol. 14, p. 1125-1144, 2010.
- [9] Suthirakun S., Cheettu Ammal S., Xiao G., Chen F., Huang K., Zur Loye H.C., Heyden A. Obtaining mixed ionic/electronic conductivity in perovskite oxides in a reducing environment: A computational prediction for doped SrTiO₃. Solid State Ionics, vol. 228, p. 37-45, 2012.
- [10] Verbraeken M. Advanced supporting anodes for Solid Oxide Fuel Cells. Tesis de maestría, Universidad de Twente, 2005.
- [11] Tao S., Irvine J.T.S. A Redox-Stable Efficient Anode for Solid-Oxide Fuel Cells. Nature Materials, vol. 2, p. 319-323, 2003.
- [12] Kharton V.V., Viskup A.P., Naumovich E.N., Marques F.M.B. Oxygen ion transport in La₂NiO₄-based ceramics. J. Mater. Chem., vol. 9, p. 2623-2629, 1999.

- [13] Skinner S.J., Kilner J.A. Oxygen diffusion and surface exchange in $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{NiO}_{4+\delta}$. *Solid State Ionics*, vol. 135, p. 709-712, 2000.
- [14] Manthiram A., Kim J.H., Kim Y.N., Lee K.T. Crystal chemistry and properties of mixed ionic-electronic conductors. *J. Electroceram*, vol. 27, p. 93-107, 2011.
- [15] Millburn J.E., Rosseinsky M.J. $\text{LaSrMn}_{0.5}\text{O}_{4+\delta}$: spin and oxidation state in the K_2NiF_4 structure. *J. Mater. Chem.*, vol 8, p. 1413-1421, 1998.
- [16] Broux T., Briand M., Prestipino C., Hernandez O., Bahout M. Structure and reactivity of the $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4\pm\delta}$ ($0.7 \leq X \leq 1.0$) solid solutions in oxidizing condition. *Key Engineering Materials*, vol. 617, p. 98-101, 2014.
- [17] Munnings C.N., Skinner S.J., Amow G., Whitfield P.S., Davidson I.J. Structure, stability and electrical properties of the $\text{La}_{(2-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4\pm\delta}$ solid solution series. *Solid State Ionics*, vol. 177, p. 1849-1853, 2006.
- [18] Jardiel T., Caldes M.T., Moser F., Hamon J., Gauthier G., Joubert O. New SOFC electrode materials: The Ni-Substituted LSCM-based compounds $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x)\text{O}_{3-\delta}$ and $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Cr}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_{0.5})\text{O}_{3-\delta}$. *Solid State Ionics*, vol. 181, p. 894-901, 2010.

[19] Arrivé C., Delahaye T., Joubert O., Gauthier G. Exsolution of nickel nanoparticles at the surface of a conducting titanate as potential hydrogen electrode material for solid oxide electrochemical cell. *Journal of Power Sources*, vol. 223, p. 341-348, 2013.

[20] Neagu D., Oh T.S., Miller D.N., Ménard H., Bukhari S.M., Gamble S.R., Gorte R.J., Vohs J.M., Irvine J.T.S. Nano-socketed nickel particles with enhanced coking resistance grown in situ by redox exsolution. *Nature Communications*, vol. 6, 2015.

[21] Kobsiriphat W., Madsen B.D., Wang Y., Shah M., Marks L.D., Barnett S.A. Nickel- and Ruthenium-Doped Lanthanum Chromite Anodes: Effects of Nanoscale Metal Precipitation on Solid Oxide Fuel Cell Performance. *Journal of The Electrochemical Society*, vol. 157, p. 279-284, 2010.

[22] Bannikov D.O., Cherepanov V.A. Thermodynamic properties of complex oxides in the La-Ni-O system. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 179, p. 2721-2727, 2006.

[23] Zinkevich M., Aldinger F. Thermodynamic analysis of the ternary La-Ni-O system. *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 375, p. 147-161, 2004.

[24] Gilev A.R., Kiselev E.A., Cherepanov V.A. Synthesis, oxygen nonstoichiometry and total conductivity of $(\text{La,Sr})_2(\text{Mn,Ni})\text{O}_{4\pm\delta}$. *Solid State Ionics*, vol. 279, p. 53-59, 2015.

[25] Yaremchenko A.A., Bannikov D.O., Kovalevsky A.V., Cherepanov V.A., Kharton V.V. High-temperature transport properties, thermal expansion and cathodic performance of Ni-substituted $\text{LaSr}_2\text{Mn}_2\text{O}_{7-\delta}$. *Journal of Solid State Chemistry*, vol. 181, p. 3024-3032, 2008.

[26] Pechini M.P., Adams N. METHOD OF PREPARING LEAD AND ALKALINE EARTH TITANATES AND NIOBATES AND COATING METHOD USING THE SAME TO FORM A CAPACITOR. Patente, 1967.

[27] Chupakhina T.I., Bazuev G.V., Zabolotskaya E.V. Synthesis and Magnetic Properties of a New Layered Oxide $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_{6.67}$, *Russian Journal of Inorganic Chemistry*, vol. 55, p. 247-253, 2010.

[28] Durán S.A., Prada A.L. Síntesis y estudio de Reactividad de los nuevos materiales $\text{A}_{2-x}\text{RE}_x\text{MnO}_4$ (A: Sr, Ca; RE: La, Nd) con potencial aplicación como electrodo en celdas de combustible de óxido sólido (SOFC). Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, 2015.

[29] Murcia M.A., García J.D. $\text{La}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{MnO}_4$ como potencial material de electrodo en SOFC- Síntesis, caracterización y desempeño electroquímico. Tesis de grado, Universidad Industrial de Santander, 2014.

[30] Li-Ping S., Qiang L., Li-Hua H., Hui Z., Guo-Ying Z., Nan L., Viricelle J.P., Pijolat C. Synthesis and performance of $\text{Sr}_{1.5}\text{La}_x\text{MnO}_4$ as cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cell. *Journal of Power Sources*, vol. 196, p. 5835-5839, 2011.

[31] Shannon R.D. Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chalcogenides. *Acta Cryst. A*, vol. 32, p. 752-753, 1976.

[32] ASM International. Thermal Expansion. En: *Thermal Properties of Metals*, Ohio, Materials Park, p. 9-11. 2002.

[33] Atkinson A., Barnett S., Gorte R.J., Irvine J.T.S., Mcevoy A.J., Mogensen M., Singhal S.C., Vohs J. Advance anodes for high-temperature fuel cells. *Nature Materials*, vol. 3, p. 17-27, 2004.

[34] Jacobson A.J. Materials for Solid Oxide Fuel Cells. *J. Mater. Chem.*, vol. 22, p. 660-674, 2010.

[35] Chaubey N., Wani B.N., Bharadwaj S.R., Chattopadhyaya M.C. Influence of synthesis route on physicochemical properties of nanostructured electrolyte material $\text{La}_{0.9}\text{Sr}_{0.1}\text{Ga}_{0.8}\text{Mg}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$ for IT-SOFCs. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 112, p. 155-164, 2013.

[36] Sawant P., Varma S., Wani B.N., Bharadwaj S.R. Influence of synthesis route on morphology and conduction behavior of $\text{BaCe}_{0.8}\text{Y}_{0.2}\text{O}_{3-\delta}$. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, vol. 107, p. 189-195, 2012.

[37] Boulahya K., Hassan M., Muñoz D., Romero J., Gómez A., García S., Amador U. Exploring the physical properties of $\text{Eu}_2\text{SrCo}_{1.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_7$, a new $n=2$ member of the Ruddlesden-Popper series $(\text{Eu,Sr})_{n+1}(\text{Co,Mn})_n\text{O}_{3n+1}$. *Journal of Materials Chemistry A*, vol. 3, p. 22931-22939, 2015.

[38] Madsen B.D., Kobsiriphat W., Wang Y., Marks L.D., Barnett S.A. Nucleation of nanometer-scale electrocatalyst particles in solid oxide fuel cell anodes. *Journal of Power Sources*, vol. 166, p. 64-67, 2007.

[39] Papargyriou D., Irvine J.T.S. Nickel nanocatalyst exsolution from $(\text{La,Sr})(\text{Cr,M,Ni})\text{O}_3$ ($\text{M}=\text{Mn,Fe}$) perovskites for the fuel oxidation layer of Oxygen Transport Membranes. *Solid State Ionics*, 2015.

[40] Bahout M., Tonus F., Prestipino C., Pelloquin D., Hansen T., Fonda E., Battle P.D. High-temperature redox chemistry of $\text{Pr}_{0.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5}\text{O}_{4-\delta}$ investigated in situ by neutron diffraction and X-ray absorption spectroscopy under reducing and oxidizing gas flows. *J. Mater. Chem.*, vol. 22, p. 10560-10570, 2012.

[41] Montenegro A., Mogni L., Caneiro. $\text{La}_2\text{NiO}_{4+\delta}$ as cathode for SOFC: Reactivity study with YSZ and CGO electrolytes. *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 35, p. 6031-6036, 2010.

[42] Young R.A. *The Rietveld Method*. Oxford University Press/IUCr, p. 1-38, 1993.

[43] Rodriguez-Carvajal J. Recent Developments of the Program FullProf, Commission on Powder Diffraction (IUCr). *Boletín* 26, p. 12-19. 2001.

BIBLIOGRAFIA

ARRIVÉ Charline, DELAHAYE Thibaud, JOUBERT Olivier and GAUTHIER Gilles. Exsolution of nickel nanoparticles at the surface of a conducting titanate as potential hydrogen electrode material for solid oxide electrochemical cell. Journal of Power Sources, [online] 2013. vol. 223 [cited: 12 Dec, 2015] p. 341-348. Available from: ELSEVIER.

CHUPAKHINA T.I.; BAZUEV G.V. and ZABOLOTSKAYA E.V. Synthesis and Magnetic Properties of a New Layered Oxide $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.25}\text{Ni}_{0.75}\text{O}_{6.67}$. Russian Journal of Inorganic Chemistry, [online] 2010. vol. 55 [cited: 20 Nov, 2015] p. 247-253.

GILEV A.R.; KISELEV E.A. and CHEREPANOV V.A. Synthesis, oxygen nonstoichiometry and total conductivity of $(\text{La,Sr})_2(\text{Mn,Ni})\text{O}_{4\pm\delta}$. Solid State Ionics, [online] 2015. vol. 279 [cited: 27 Dec, 2015] p. 53-59. Available from: ELSEVIER.

JARDIEL T.; CALDES M.T.; MOSER F.; HAMON J.; GAUTHIER G. and JOUBERT O. New SOFC electrode materials: The Ni-Substituted LSCM-based compounds $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Cr}_{0.5}\text{Mn}_{0.5-x}\text{Ni}_x)\text{O}_{3-\delta}$ and $(\text{La}_{0.75}\text{Sr}_{0.25})(\text{Cr}_{0.5-x}\text{Ni}_x\text{Mn}_{0.5})\text{O}_{3-\delta}$. Solid State Ionics, [online] 2010. vol. 181 [cited: 15 Feb, 2016] p. 894-901. Available from: ELSEVIER.

KHARTON V.V.; VISKUP A.P.; NAUMOVICH E.N. and MARQUES F.M.B. Oxygen ion transport in La_2NiO_4 -based ceramics. J. Mater. Chem., [online] 1999. vol. 9 [cited: 18 May, 2015] p. 2623-2629. Available from: ELSEVIER.

KOBSIRIPHAT W.; MADSEN B.D.; WANG Y.; SHAH M.; MARKS L.D. and BARNETT S.A. Nickel- and Ruthenium-Doped Lanthanum Chromite Anodes: Effects of Nanoscale Metal Precipitation on Solid Oxide Fuel Cell Performance. Journal of The Electrochemical Society, [online] 2010. vol. 157 [cited: 7 Dec, 2015] p. 279-284.

LI-PING Sun; QIANG Li; LI-HUA Huo; HUI Zhao; GUO-YING Zhang; NAN Lin; VIRICELLE Jean-Paul and PIJOLAT Christophe. Synthesis and performance of $\text{Sr}_{1.5}\text{La}_x\text{MnO}_4$ as cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cell. Journal of Power Sources, [online] 2011. vol. 196 [cited: 26 Nov, 2015] p. 5835-5839.

MADSEN B.D.; KOBIRIPHAT W.; WANG Y.; MARKS L.D. and BARNETT S.A. Nucleation of nanometer-scale electrocatalyst particles in solid oxide fuel cell anodes. Journal of Power Sources, [online] 2007. vol. 166 [cited: 30 Oct, 2015] p. 64-67. Available from: ELSEVIER.

MUNNINGS Christopher N.; SKINNER Stephen J.; AMOW Gisele; WHITFIELD Pamela S. and DAVIDSON Isobel J. Structure, stability and electrical properties of

the $\text{La}_{(2-x)}\text{Sr}_x\text{MnO}_{4\pm\delta}$ solid solution series. Solid State Ionics, [online] 2006. vol. 177 [cited: 2 Feb, 2016] p. 1849-1853. Available from: ELSEVIER.

NEAGU Dragos; OH Tae-Sik; MILLER David N.; MÉNARD Hervé; BUKHARI Syed M.; GAMBLE Stephen R.; GORTE Raymond J.; VOHS John M. and IRVINE John T.S. Nano-socketed nickel particles with enhanced coking resistance grown in situ by redox exsolution. Nature Communications, [online] 2015. vol. 6 [cited: 3 Oct, 2015].

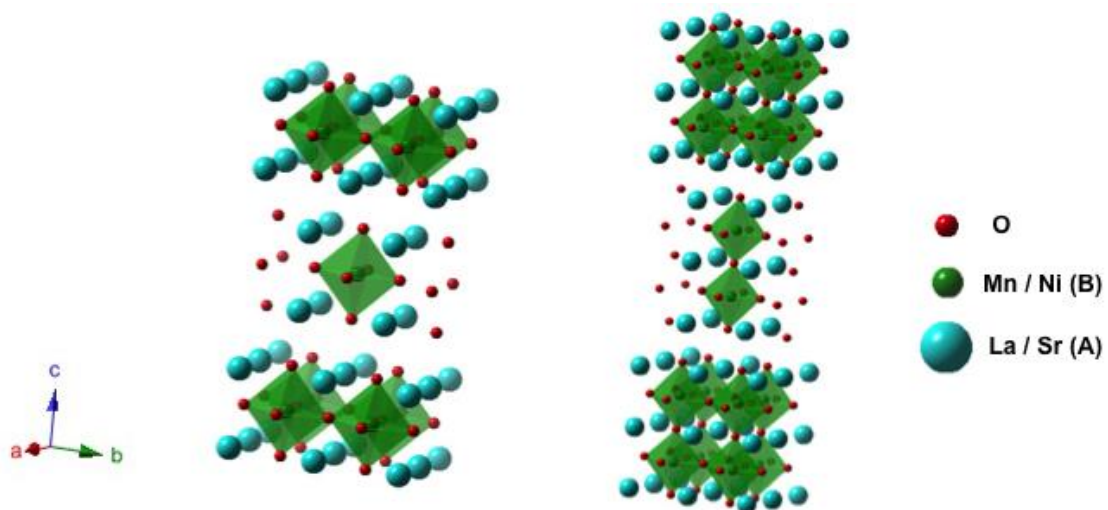
PAPARGYRIOU D. and IRVINE J.T.S. Nickel nanocatalyst exsolution from (La,Sr) (Cr,M,Ni)O₃ (M=Mn,Fe) perovskites for the fuel oxidation layer of Oxygen Transport Membranes. Solid State Ionics, [online] 2015. [cited: 10 Dec, 2015]. Available from: ELSEVIER.

PÉRILLAT-MERCEROZ Cédric; GAUTHIER Gilles; ROUSSEL Pascal; HUVÉ Marielle; GÉLIN Patrick and VANNIER Rose-Noelle. Synthesis and Study of a Ce-Doped La/Sr Titanate for Solid Oxide Fuel Cell Anode Operating Directly on Methane. Chemistry of Materials, [online] 2011. vol. 23 [cited: 5 Jan, 2016] p. 1539-1550.

ANEXOS

ANEXO A. Estructura Ruddlesden-Popper $n=1$ y $n=2$.

Figura A.1 Estructura cristalina de los materiales RP $n=1$ (izq.) y $n=2$ (der.).



ANEXO B. Procedimiento para el cálculo del peso de los reactivos.

Para este procedimiento se parte de una cantidad objetivo de muestra a preparar, siguiendo la estequiometría de la fase; se pesan los precursores teniendo en cuenta que tanto el óxido de Lantano como el carbonato de estroncio tienden a carbonatarse/hidratarse en el medio ambiente, por lo que el proceso de pesado debe realizarse a una temperatura de 300°C para no generar ningún tipo de error en la medida; de igual forma, se debe tener en cuenta que los precursores de los que se parte para sitio B de la estructura son carbonato de manganeso (MnCO_3) y carbonato de níquel (NiCO_3), es por ello que se debe realizar una prueba de pérdida de peso que permita determinar la relación entre los precursores y los productos pretendidos (Mn_2O_3 y de NiO). Esta prueba consiste en determinar la relación entre el peso al inicio y al final del tratamiento térmico de cada uno de los precursores, partiendo del principio de que en el rango de los 600 a 750°C estos forman los productos buscados.

Tabla B.1 Cálculo tipo de prueba de pérdida de peso para el MnCO_3

	Masa inicial (g)	Masa Final (g)	Relación
Prueba 1	0,3031	0,2040	1,4858
Prueba 2	0,2731	0,1842	1,4826
Prueba 3	0,3394	0,2288	1,4834
		Promedio	1,4839

Respecto a los aditivos necesarios para la síntesis, la cantidad de alfa-hidroxiácido es determinada como tres veces la sumatoria de los moles específicos de los cationes precursores, este valor es multiplicado por la masa molecular del ácido cítrico y se adiciona un exceso equivalente al 50%. Para el caso del ácido nítrico, el valor se basa en una relación experimental de la suma de todos los cationes de la solución más un exceso agregado; la misma cantidad de agua de-ionizada es agregada.

Tabla B.2 Cálculo tipo de la masa de precursores para la síntesis de la fase L6SMN1

Fase	L6SMN1			
Reacción	$0,3 \cdot \text{La}_2\text{O}_3 + 1,4 \cdot \text{SrCO}_3 + 0,45 \cdot \text{Mn}_2\text{O}_3 + 0,1 \cdot \text{NiO} \rightarrow \text{La}_{0,6}\text{Sr}_{1,4}\text{Mn}_{0,9}\text{Ni}_{0,1}\text{O}_4$			
Precursores	La_2O_3	SrCO_3	MnCO_3	NiCO_3
Masa (g)	0,8934	1,8891	0,9636	0,1143
Aditivos de síntesis	$\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$	HNO_3	H_2O	
Medida	27 g	23 mL	23 mL	

ANEXO C. Refinamiento estructural por el método de Rietveld (LeBail).

GENERALIDADES DEL PROGRAMA FULLPROF

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

EL METODO RIETVELD

El método de Rietveld [42] es un procedimiento de minimización complejo que permite modificar ligeramente un modelo preconcebido basado en un conocimiento previo externo, con el fin de ajustarlo a un patrón experimental. Los parámetros de partida para este modelo deben similares a los valores finales, teniendo en cuenta que la secuencia en la que los diferentes parámetros son refinados influyen notoriamente en el resultado final. Este método es un proceso de refinamiento estructural que utiliza cada punto del patrón como un dato de observación.

El ajuste de los perfiles de difracción es llevado a cabo punto a punto en el difractograma, permitiendo realizar un proceso de ajuste iterativo hasta alcanzar una convergencia entre lo teórico y lo experimental. En esta tesis, los refinamientos fueron realizados usando el programa Fullprof [43] y su interfaz gráfica WinPLOTR. Los valores de desviaciones estándar fueron calculados tomando en cuenta la corrección de la Ecuación de Berar y Lelann.

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

- Las características del instrumento (la curva de resolución del difractómetro, parámetros de desplazamiento concernientes a los desajustes del goniómetro, geometría experimental, características del detector).

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

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

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

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

$$y_{ci} = y_{bi} + \sum_{f=1}^N S_f \sum_{k=k_1}^{k_2} j_{fk} \cdot Lp_{fk} \cdot O_{fk} \cdot M \cdot |F_{fk}|^2 \cdot \Omega_{ifk} \quad (2)$$

Donde:

Y_{bi} = representa la intensidad del *background* en el punto 2Θ .

S_f = representa el factor de escala de la fase f .

j_{kf} = es el factor de Multiplicidad de la k -ésima reflexión.

Lp_{fk} = contiene los factores de corrección de Lorentz-Polarización.

O_{fk} = es un factor de corrección de absorción y/o microabsorción

$|F_{fk}|$ = es el factor de estructura correspondiente al pico k de la fase f

Ω_{ifk} = describe la función de forma de los picos

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

Parámetros de pico

La forma del pico es un factor de importancia a la hora de estudiar una muestra por difracción de polvo. El correcto refinamiento de la forma de pico es fundamental no solo para un ajuste visual razonable entre la intensidad calculada y la observada, sino para que los valores de los parámetros estructurales de la muestra, dependientes de la intensidad integrada, tengan sentido físico. Si bien, en un perfil de difracción se observa que H (el ancho máximo a la altura media del pico) es función del módulo del vector de dispersión, en ausencia de anisotropía por tamaño de cristales o tensiones reticulares, la función H puede modelarse empíricamente. Esto hace que el parámetro H de cada pico no sea una de las variables en el ajuste, en lugar se ajustan los coeficientes de las ecuaciones que describen la variación del ancho máximo a la altura media del pico con 2θ . Por ejemplo, el caso de la ecuación de Cagliotti, Pauletti y Ricci que describe la variación de H con θ para perfiles Gaussianos (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/>), la base de datos del Sistema Estructural de la Cambridge (*The Cambridge Structural Database System*) (ver www.ccdc.cam.ac.uk) y la *IUCr* (*International Unión Crystallographic*) en un Round Robin de Análisis Cuantitativo de Fases (<http://www.iucr.ac.uk/iucr-top/comm/cpd/QARR/data-kit.htm>).

Criterios de ajuste

Para lograr un ajuste preciso de las intensidades medidas, es necesario que el modelo utilizado tenga en cuenta la totalidad de factores que intervienen en la formación del perfil de difracción. La utilización de un modelo incompleto llevará inevitablemente a obtener parámetros (x_1, \dots, x_{m-n}) incorrectos. Sin embargo, aún contando con un modelo adecuado, los errores experimentales en la medida producen desajustes que no pueden ser evitados. Para asesorarse sobre el grado de ajuste del modelo a los datos, es necesario utilizar una serie de números que indican distintas relaciones entre las intensidades observadas (y_i) y las calculadas (y_{cai}). 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 χ^2 cuyas expresiones se muestran a continuación:

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

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

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

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

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.

x^2 es el parámetro utilizado para realizar el *test* de bondad de ajuste (GOF: *goodness of fit*). Numéricamente igual a la raíz cuadrada de S_y dividido entre la diferencia del número de observaciones (N) y el número de parámetros ajustados (P). Su expresión está relacionada con los parámetros R_{wp} y R_e . Este valor tiende a 1 cuando el ajuste es perfecto, pero cuando toma valores inferiores a 1 se puede concluir que la calidad de los datos (estadística de conteo en cada punto, número de puntos, etc.) es insuficiente para describir el número de parámetros que se está intentando ajustar. Debe optarse por un modelo más sencillo u obtener un conjunto de datos más adecuado al modelo. Además de los parámetros de ajuste mencionados anteriormente existen otros, como son el R_B (Factor *R* - Bragg) y el R_F (Factor *R* –estructura) que se calculan para asesorar al experimentador sobre

el ajuste de las intensidades calculadas I_c (mediante integración de la curva ajustada a los máximos experimentales) a las intensidades observadas I_o (determinadas mediante la integración numérica de los picos en la región determinada por el modelo).

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

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

Estos dos parámetros de ajuste no tienen en cuenta las intensidades de las zonas del difractograma donde no hay máximos de difracción, por lo tanto, están sesgados a favor de la estructura, es decir, 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 éstos parámetros es bajo, sin embargo, los demás parámetros de ajuste del perfil de difracción son altos. Por lo tanto, éstos últimos sólo pueden utilizarse para comparar calidades de ajuste de una estructura a un conjunto de datos si los parámetros de ajuste del perfil completo son comparables.

Aunque se han mencionado 6 parámetros numéricos que asesoran sobre la calidad del ajuste, la mejor indicación de éste puede obtenerse durante el experimento, es decir, mediante la inspección visual de la curva y_i vs. 2θ cuando es representada junto con la curva y_{ci} vs. 2θ , lo que permite además analizar detalles del mismo en regiones específicas del difractograma. Adicionalmente, es muy útil representar, la curva de diferencia de intensidades $(y_i - y_{ci})$ vs. 2θ . 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.

SANDOVAL, Mónica V., Notas Personales (UIS, 2012).

ANEXO D. Refinamiento estructural de las fases elaboradas.

Figura D.1. Resultado gráfico del refinamiento para la fase L6SMN1

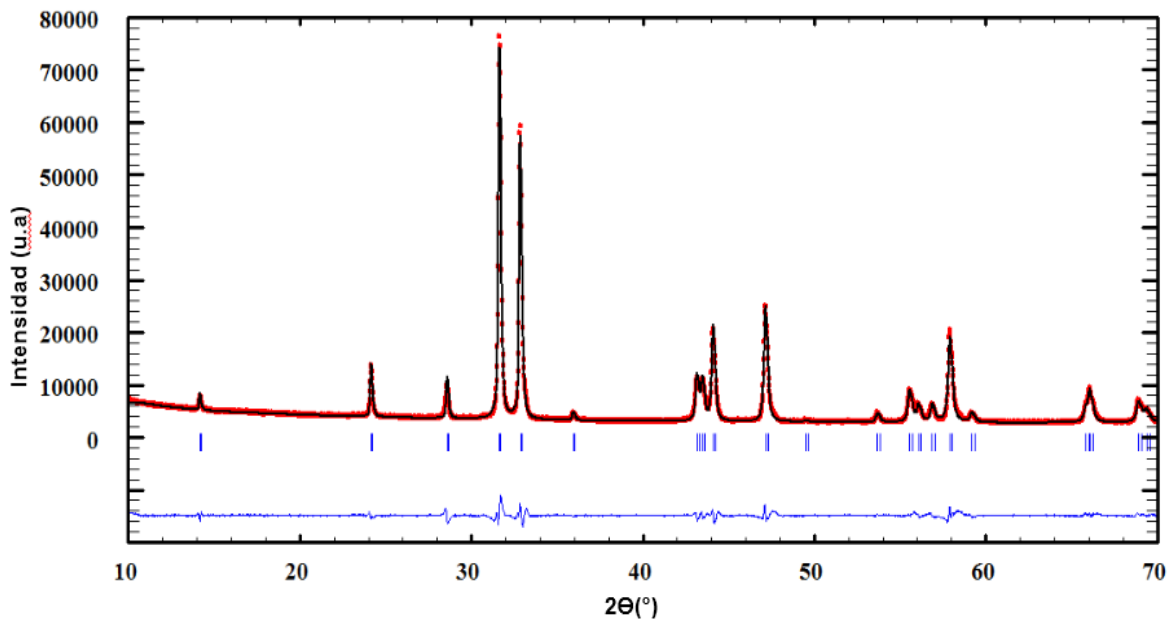


Figura D.2 Resultado gráfico del refinamiento para la fase L7SMN2

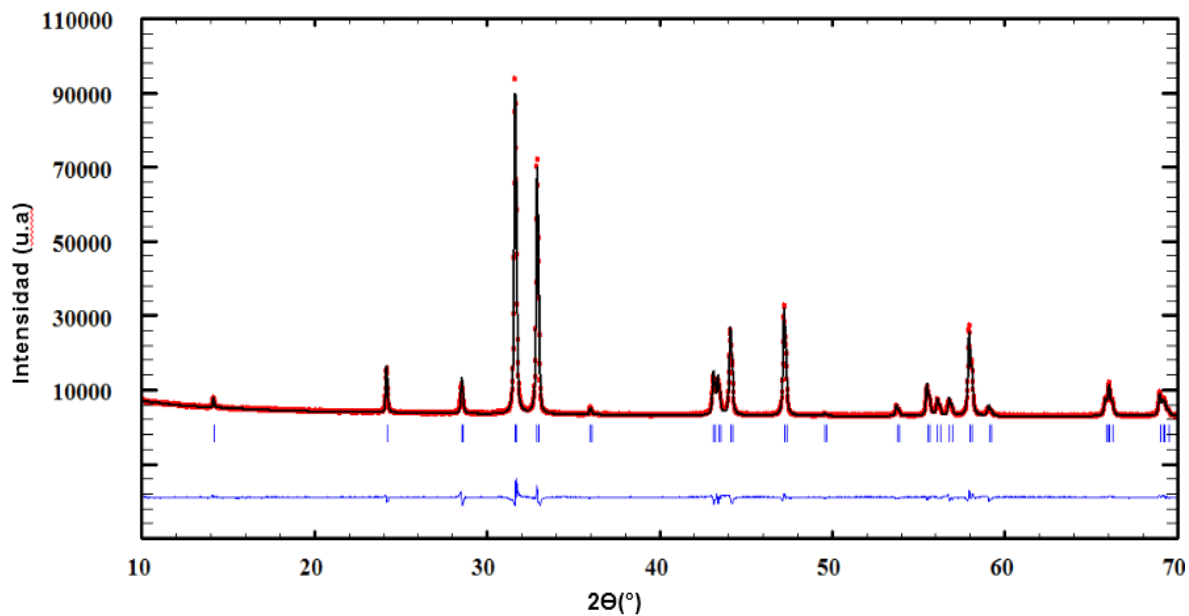


Tabla D.2 Parámetros de red teóricos.

	La_{0.5}Sr_{1.5}MnO₄ Sintetizado por sol-gel a 1300°C en aire. [30]	LaSrMn_{0.9}Ni_{0.1}O_{4+δ} Sintetizado por sol-gel a 1350°C en aire. [24]	La_{1.5}Sr_{1.5}Mn_{1.25}Ni_{0.75}O₇ Sintetizado por sol-gel a 1450°C en aire. [27]
Sistema cristalino	Tetragonal	Tetragonal	Tetragonal
Grupo cristalino	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>	<i>I4/mmm</i>
z	2	2	2
a=b(Å)	3.8441	3.8264(2)	3,847(2)
c(Å)	12.3940	12.4918(6)	20,137(1)
Vol.(Å³)	183.150	182.3(1)	298,1 (2)
χ²	-	1.88	-
Rp(%)	-	9.09	-
Rwp(%)	-	10.8	12,9

ANEXO E. DRXAT de las fases preparadas en medio oxidante.

Figura E.1 DRXAT de la fase L6SMN1 en ciclo oxidante de aire seco.

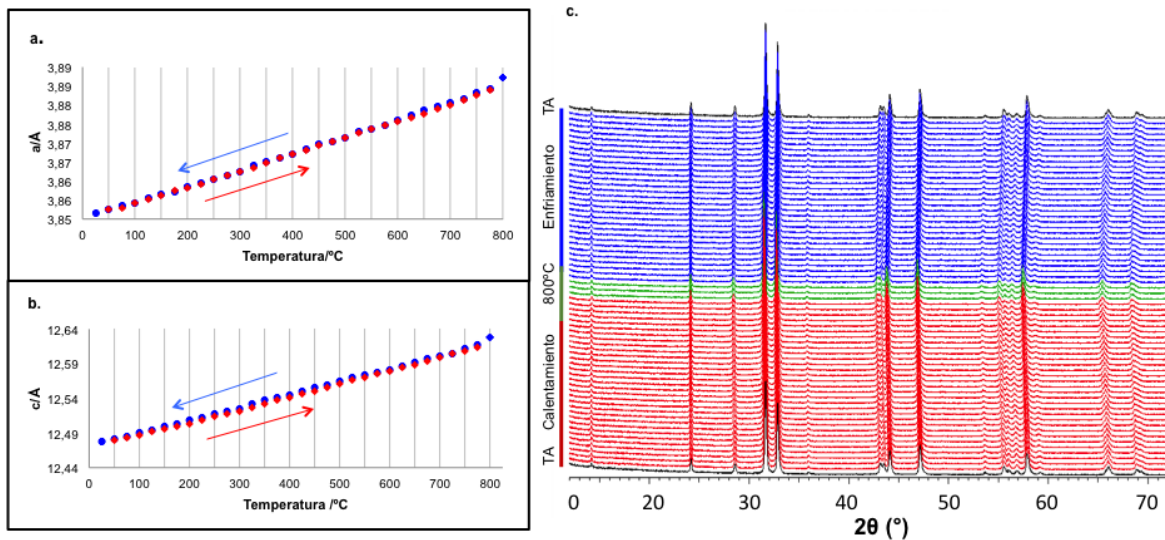
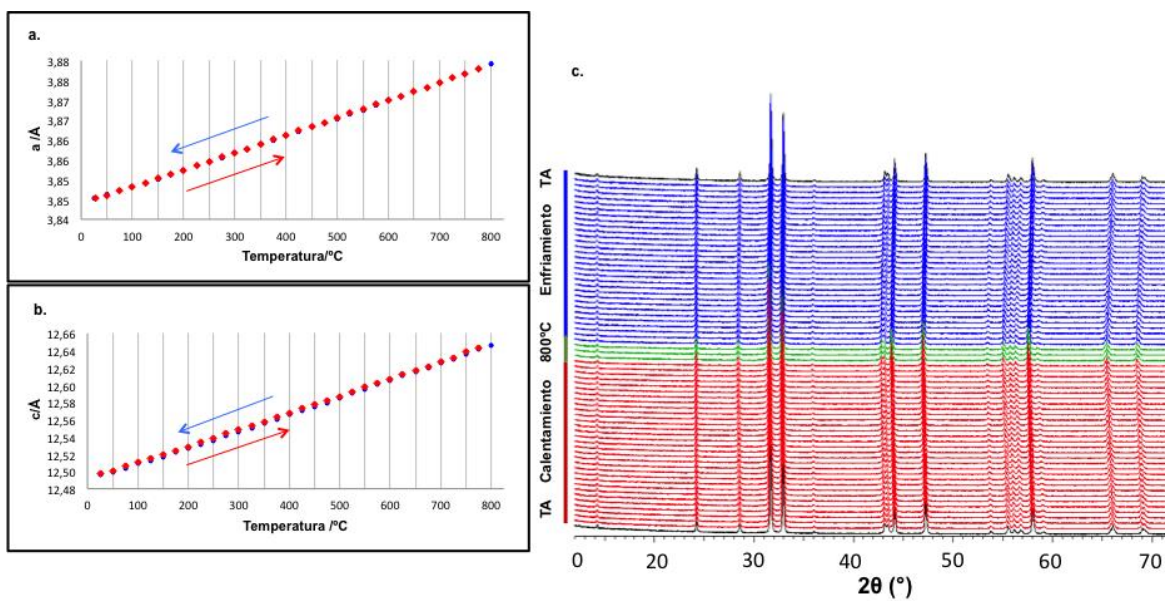


Figura E.2 DRXAT de la fase L7SMN2 en ciclo oxidante de aire seco.



ANEXO F. ATG de las fases preparadas en medio oxidante.

Figura F.1 ATG de la fase L6SMN1 en ciclo oxidante de aire seco.

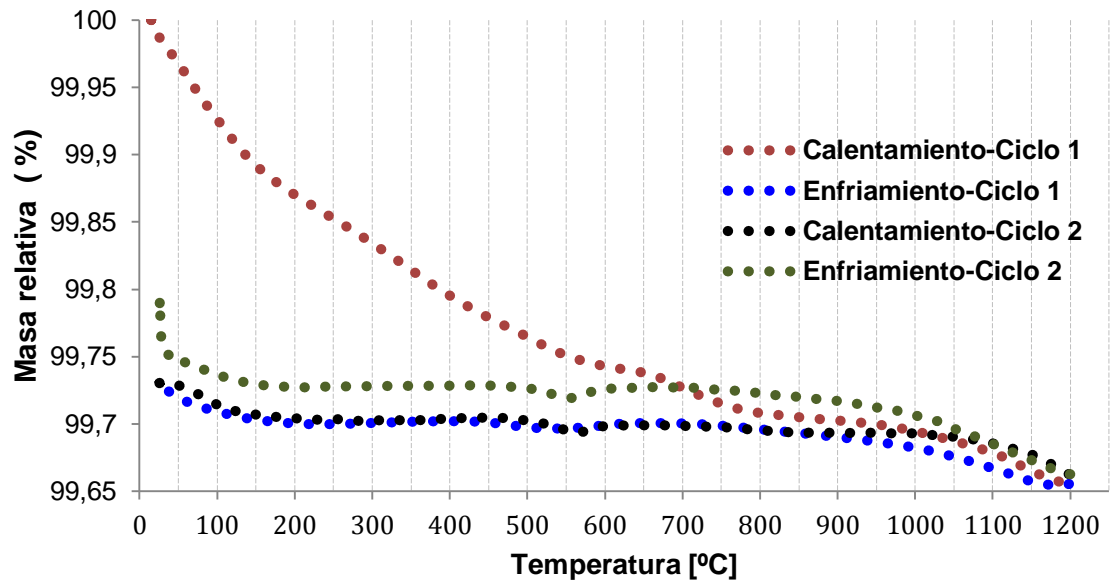
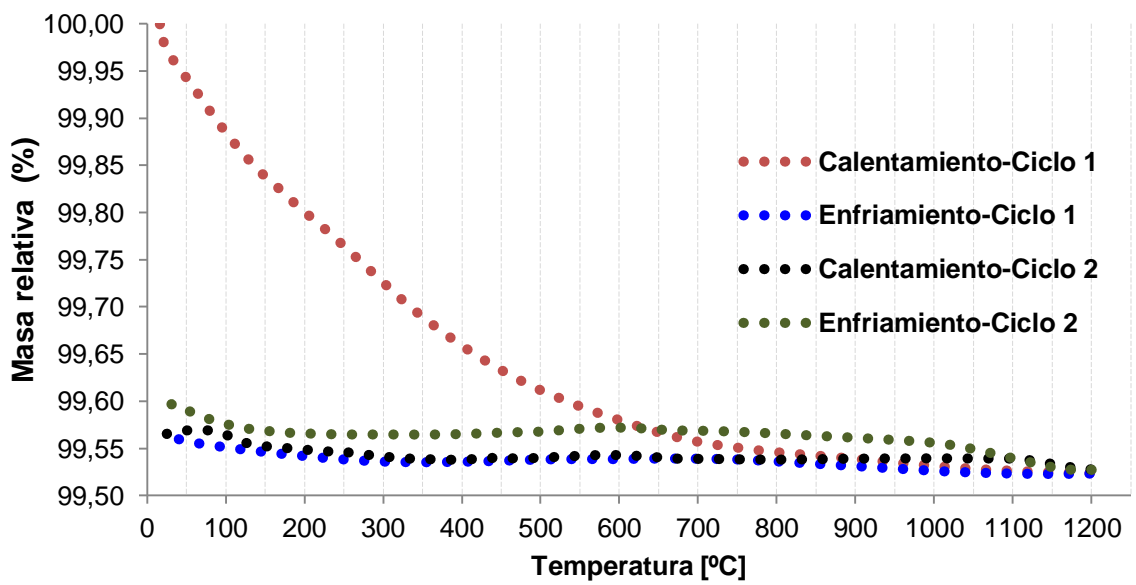


Figura F.2 ATG de la fase L7SMN2 en ciclo oxidante de aire seco.



ANEXO G. DRX de las fases después de exposición a ciclos reductores.

Figura G.1 Evolución de la fase L6SMN1 después de 3 ciclos reductores

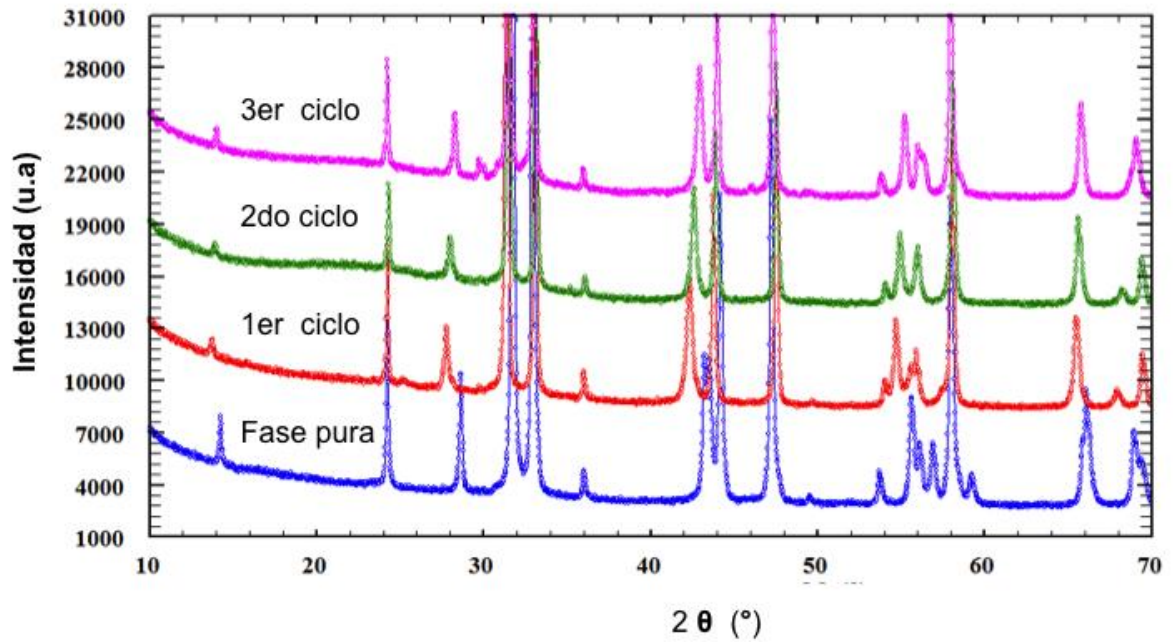


Figura G.2 Evolución de la fase L7SMN2 después de 3 ciclos reductores

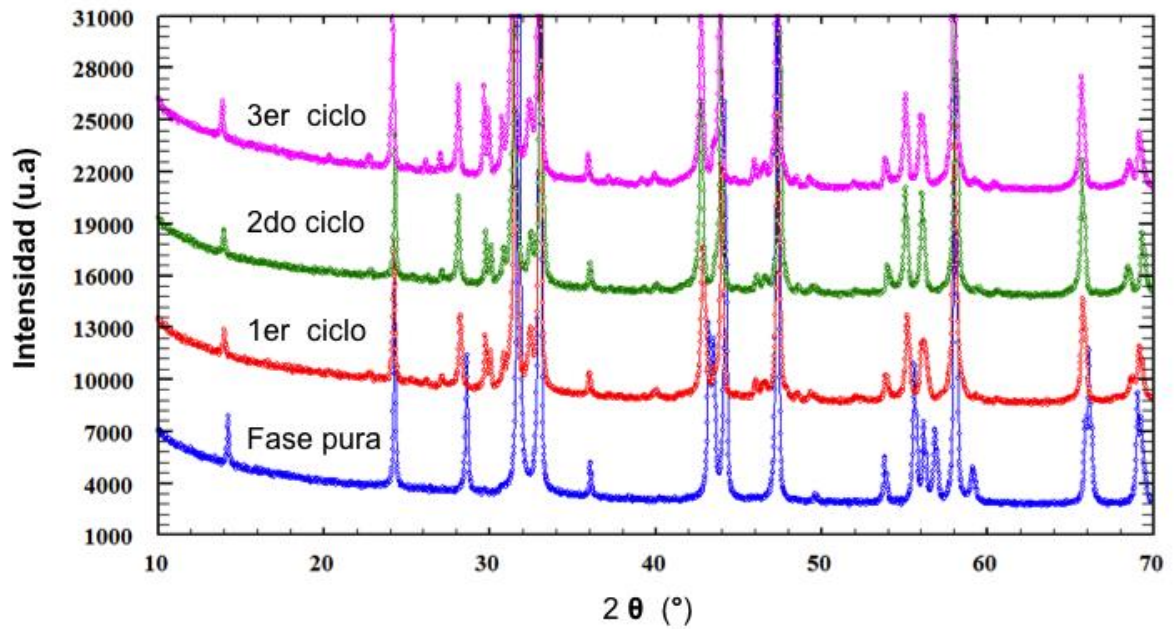
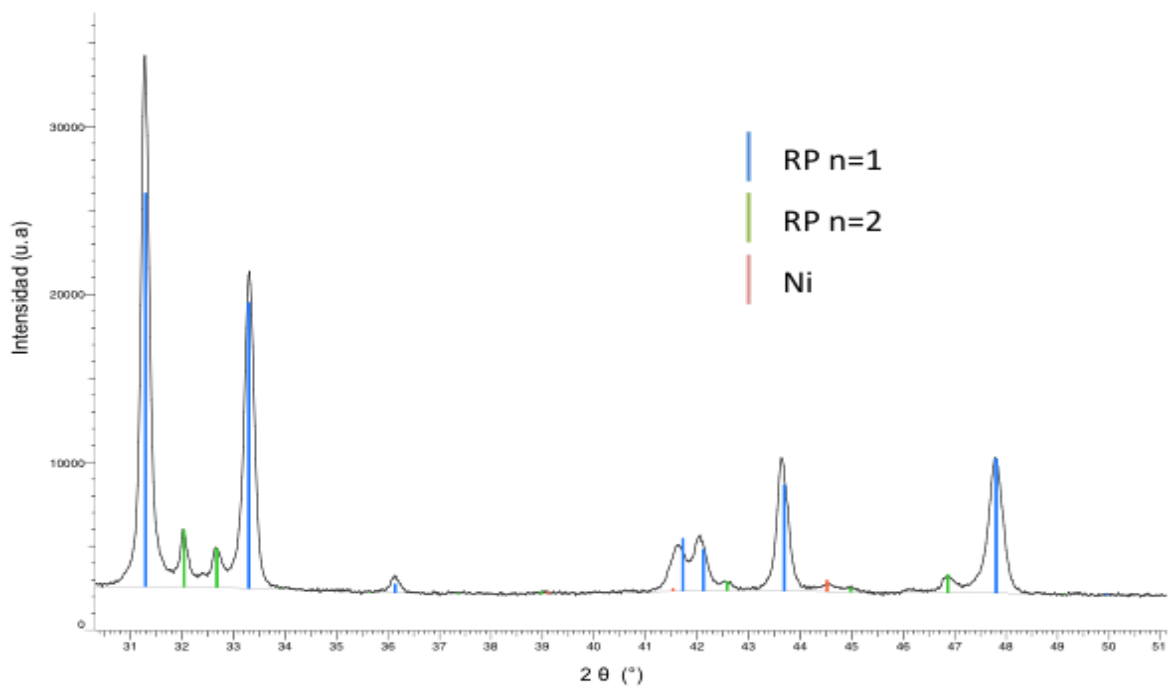


Figura G.3 Difractograma de la fase LSMN5 después de 3 ciclos reductores



ANEXO H. Refinamiento Rietveld de la fase LSMN5 después de exposición a ciclo reductor.

Figura H.1 Difractograma de la fase LSMN5 después de un ciclo de reducción a 1000°C durante 8 horas.

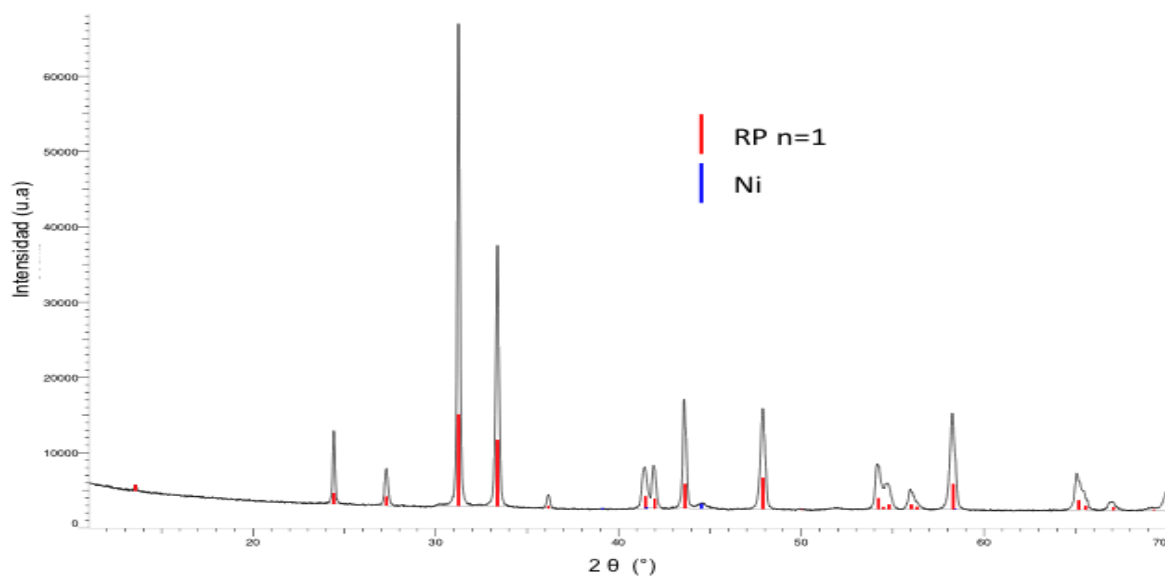
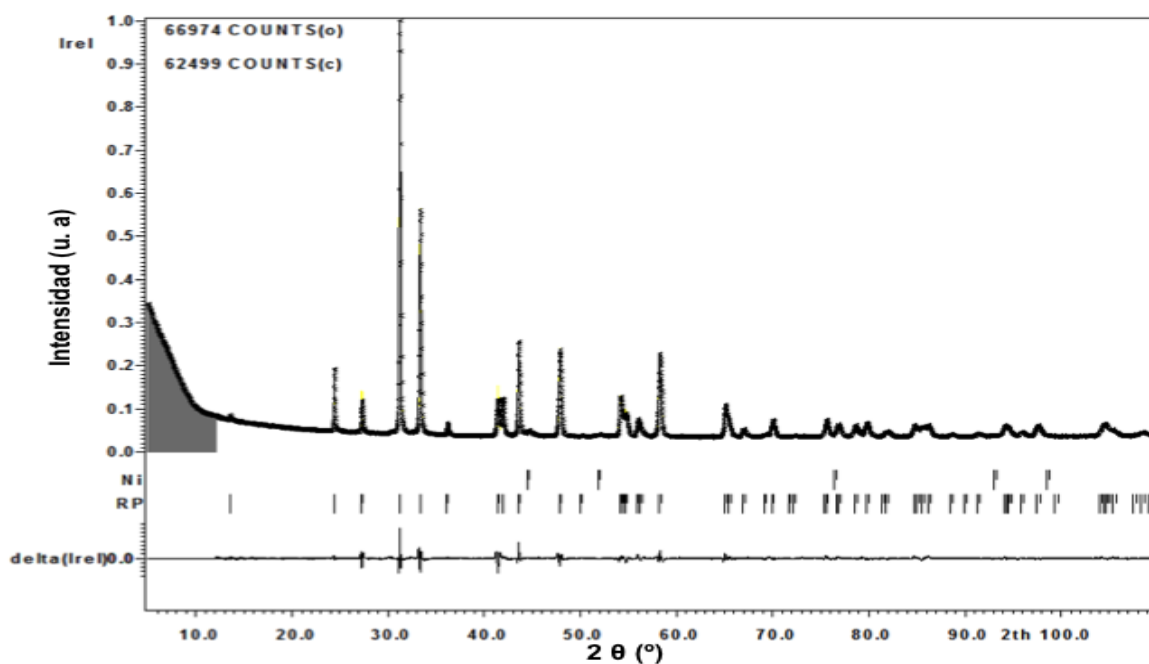


Figura H.2 Refinamiento Rietveld de la fase LSMN5 después de un ciclo de reducción a 1000°C durante 8 horas.



ANEXO I. Resultados gráficos del Refinamiento Rietveld (LeBail) para la mezcla $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_7$ + GDC antes y después de la calcinación.

Figura I.1 Resultados gráficos del refinamiento para la mezcla de $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_7$ + GDC antes de ser calcinada.

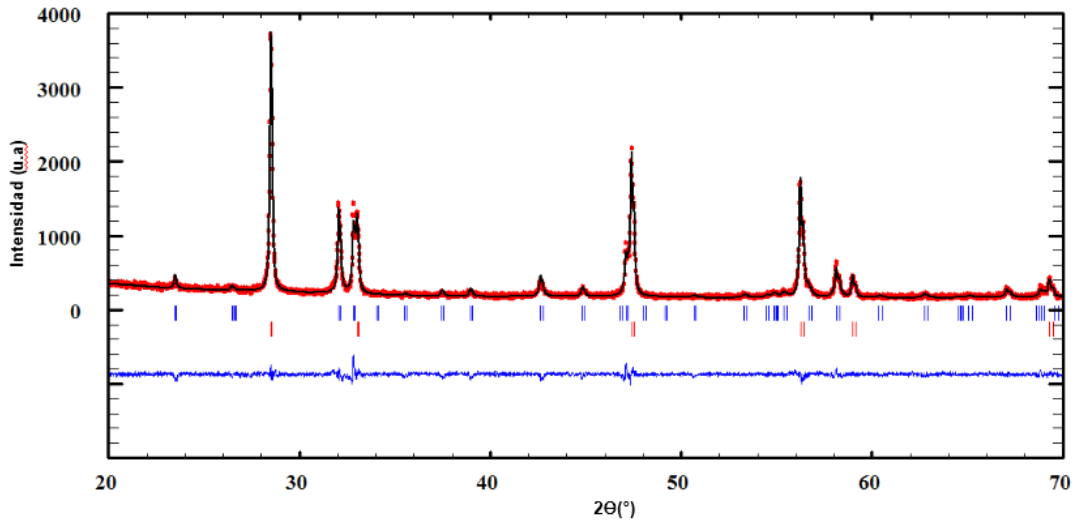
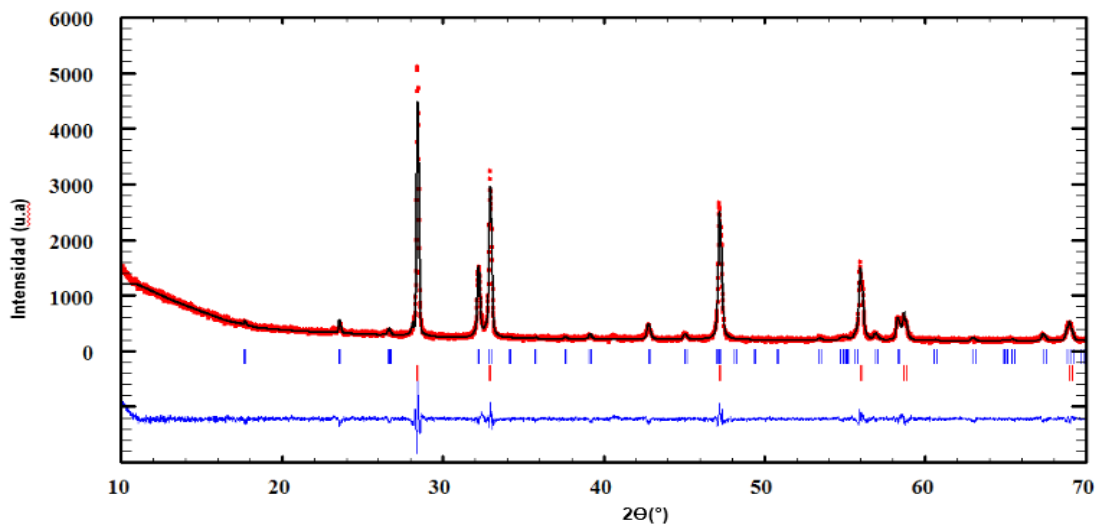


Figura I.2 Resultados gráficos del refinamiento para la mezcla de $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_7$ + GDC después de calcinarla a 1300°C/10h.



ANEXO J. Resultados gráficos del Refinamiento Rietveld(LeBail) para la mezcla $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_7$ + GDC después de la prueba de reducción.

Figura J.1 Resultados gráficos del refinamiento Rietveld(LeBail) para la mezcla de $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_7$ + GDC después de reducirla a $850^\circ\text{C}/16\text{h}$.

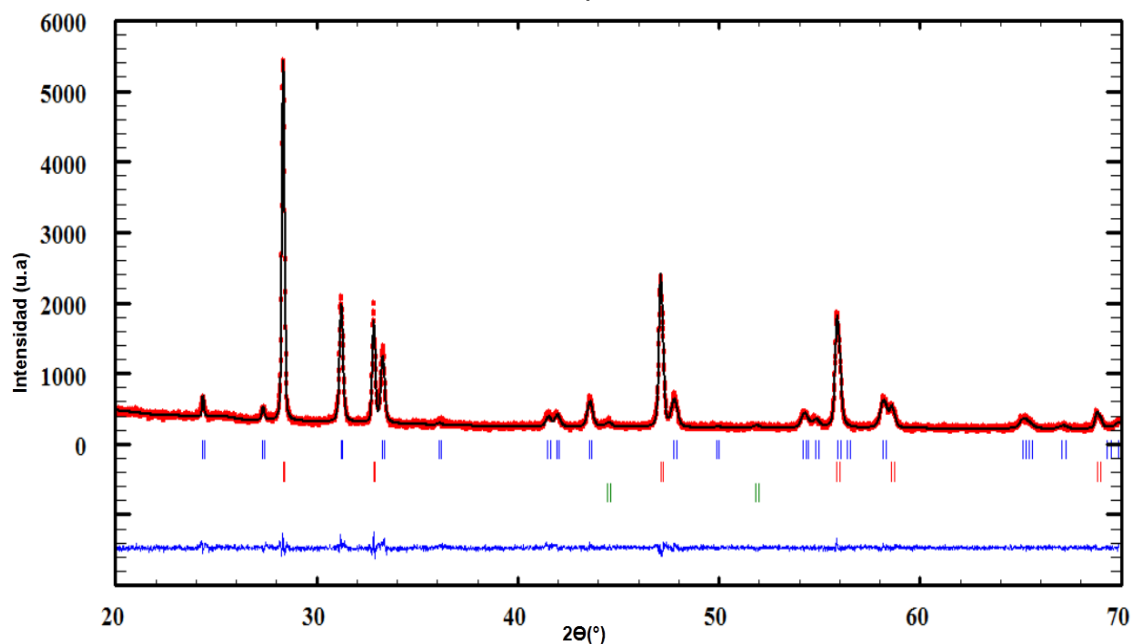


Tabla J.1 Parámetros de red obtenidos a partir del refinamiento Rietveld(LeBail) usando los datos de DRX después de la prueba de reducción.

Resultados de Reactividad en medio reductor			
Mezcla de $\text{La}_{1.5}\text{Sr}_{1.5}\text{Mn}_{1.5}\text{Ni}_{0.5}\text{O}_7$ y GDC con tratamiento térmico reducida a $850^\circ\text{C}/16\text{h}$.			
	Fase RP n=1	GDC	Niquel
Sistema cristalino	Tetragonal	Cúbico	Cúbico
Grupo espacial	I 4/ m m m	F m -3 m	F m -3 m
Z	2	4	4
a(Å)	3,80563 (10)	5,45337 (15)	3,52542 (46)
b(Å)	3,80563 (10)	5,45337 (15)	3,52542 (46)
c(Å)	13,0465 (48)	5,45337 (15)	3,52542 (46)
Vol. (Å ³)	188,9 (1)	162,1 (1)	43,8 (1)
χ^2		1,29	
Rp		4,54	
Rwp		5,55	