



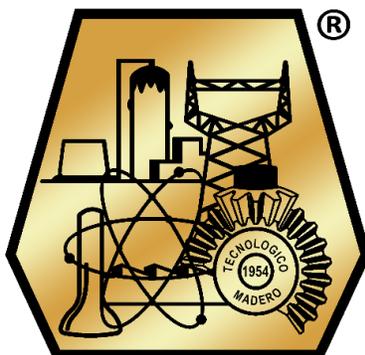
**EDUCACIÓN**  
SECRETARÍA DE EDUCACIÓN PÚBLICA



TECNOLÓGICO  
NACIONAL DE MÉXICO

**INSTITUTO TECNOLÓGICO DE CIUDAD MADERO**  
**DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

**DOCTORADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA**



**"POR MI PATRIA Y POR MI BIEN"**

**TESIS**

**"SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PEROVSKITAS NO ESTEQUIOMÉTRICAS DE  
 $\text{La}_{1-x-y}\text{Ln}_x\text{Ca}_y\text{MnO}_3$  (Ln = Ce, Sm, Pr) COMO MATERIALES DE ELECTRODO PARA CELDAS  
DE COMBUSTIBLE DE ESTADO SÓLIDO"**

Que para obtener el grado de:

**Doctora en Ciencias de la Ingeniería**

Presenta:

**M.C. Jessica Ramírez Hernández**

**D10071099**

**No. CVU 710027**

Directora de Tesis:

**Dra. Silvia Beatriz Brachetti Sibaja**

**No. CVU 230059**

Co-Directora de Tesis

**Dra. Aidé Minerva Torres Huerta**

Ciudad Madero, Tamps.

Mayo 2024

Ciudad Madero, Tamaulipas, **09 Junio 2023**

OFICIO No. : U.0858/a/2023  
ASUNTO: Autorización de  
Impresión de tesis

**C. JESSICA RAMÍREZ HERNÁNDEZ**  
**No. DE CONTROL D10071080**  
**PRESENTE**

Me es grato comunicarle que después de la revisión realizada por el Jurado designado para su Examen de Orado de Doctorado en Ciencias de la Ingeniería, se acordó autorizar la impresión de su tesis titulada:

**"SÍNTESIS Y EVALUACIÓN DE PEROVSKITAS NO ESTEQUIOMÉTRICAS DE  $Ln_{1-x}Ca_xMnO_3$  ( $Ln = Ca, Sm, Pr$ ) COMO MATERIALES DE ELECTRODO PARA CELDAS DE COMBUSTIBLE DE ESTADO SÓLIDO"**

El Jurado está integrado por los siguientes catedráticos:

PRESIDENTA:	DRA.	SILVIA BEATRIZ BRACHETTI SIBAJA
SECRETARIA:	DRA.	AIDÉ MINERVA TORRES HUERTA
PRIMER VOCAL:	DR.	MIGUEL ANTONIO DOMÍNGUEZ CRESPO
SEGUNDO VOCAL:	DR.	ULISES PÁRAMO GARCÍA
TERCER VOCAL:	DR.	PEDRO MARTÍN GARCÍA VITE
SUPLENTE:	DR.	RUBÉN SALAS CABRERA
DIRECTORA DE TESIS:	DRA.	SILVIA BEATRIZ BRACHETTI SIBAJA
CO-DIRECTORA:	DRA.	AIDÉ MINERVA TORRES HUERTA

Es muy satisfactorio para la División de Estudios de Posgrado e Investigación compartir con usted el logro de esta meta. Espero que continúe con éxito su desarrollo profesional y dedique su experiencia e Inteligencia en beneficio de México.

**ATENTAMENTE**  
Especialista en Educación Tecnológica  
"Por el país y por el futuro"



**MARCO ANTONIO CORONEL GARCÍA**  
**JEFE DE LA DIVISIÓN DE ESTUDIOS DE**  
**POSGRADO E INVESTIGACIÓN**

c.c.p.- Archivo  
MACO 'NRV'



Ax. 1ª de Mayo y Sor Juana I. de la Cruz S/N Col. Los Mangos C.P. 89440 Cd. Madero, Tam.  
Tel. Of (833) 357 48 20, ext. 3170, e-mail: dep\_l\_cdmadero@tecnam.mx  
tecnam.mx | cdmadero@tecnam.mx



# Dedicatoria

*A mis hijos: Lily y Angel*

*Porque no ha sido nada fácil y a veces estuve a punto de rendirme, pero ustedes cada día me recuerdan que todo es posible y cada mañana es una nueva oportunidad de hacerlo mejor. Deseo que en el futuro se sientan orgullosos de su mamá que no desistió hasta llegar a la meta.*

*Esto es por y para ustedes.*

*¡LO LOGRAMOS!*

# Agradecimientos

Un agradecimiento muy especial a mis directoras de tesis, la Dra. S. Beatriz Brachetti Sibaja y la Dra. Aidé Minerva Torres Huerta por todo el apoyo brindado, por sus enseñanzas, su paciencia y sus consejos durante el desarrollo de este proyecto.

A mis sinodales, el Dr. Miguel Antonio Domínguez Crespo, por su apoyo, por los ánimos infundados para lograr esta meta y creer en mí, muchas gracias; el Dr. Ulises Páramo por siempre estar al pendiente y brindarme su ayuda en todo momento, el Dr. Pedro García Vite, por su apoyo y orientación.

Al Instituto Tecnológico de Ciudad Madero, mi alma mater, por darme la oportunidad de alcanzar una nueva meta, mi doctorado, y así poder continuar con mi formación como investigadora. Al Consejo Nacional de Humanidades, Ciencia y Tecnología. CONAHCYT, por la beca otorgada para el desarrollo de este proyecto.

Al Instituto Politécnico Nacional Zacatenco, CICATA Altamira, CICATA Legaria, al Dr. Héctor Dorantes, al Dr. Miguel A. Frutis, Dr. Joel Moreno, por el apoyo con los análisis realizados para poder cumplir con el desarrollo de las técnicas de caracterización.

A la UNAM, por su colaboración para la realización de las pruebas de impedancia, al Dr. Armando por su valioso tiempo y compartir sus conocimientos.

A mi hermana Samantha, porque sin todo su apoyo, sin sus regaños, sin sus ánimos y comprensión en momentos de cansancio y desesperación, no lo hubiera logrado, gracias por ser la mejor hermana y tía. A mi hermano Alberto porque aún en la distancia siempre está pendiente y no me deja caer.

A mis padres, infinitas gracias por impulsarme cada día para no dejarme vencer y creer en mí cuando a veces ni yo misma lo hago. Gracias por todo su amor, apoyo y comprensión.

A mis compañeras Ángeles, Rocío, Roxana, por los buenos ratos en el laboratorio, apoyándonos entre todas para que siempre el trabajo fuera más ameno.

Y gracias a todas y cada una de las personas que estuvieron presentes durante el tiempo que realicé mi doctorado y de alguna forma u otra, contribuyeron a lograr esta meta y pudiera haber omitido.

# **Síntesis y evaluación de perovskitas no estequiométricas de $\text{La}_{1-x-y}\text{Ln}_x\text{Ca}_y\text{MnO}_3$ ( $\text{Ln} = \text{Ce}, \text{Sm}, \text{Pr}$ ) como materiales de electrodo para celdas de combustible de estado sólido.**

M. C. Jessica Ramírez Hernández

## **Resumen**

En este trabajo se reporta el efecto de la sustitución de cationes en el sitio A, en perovskitas no estequiométricas  $\text{La}_{(0.7-x)}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $\text{Ln} = \text{Pr}, \text{Sm}, \text{Ce}$ ) sobre la estructura, composición de fase y morfología, así como pruebas eléctricas y electroquímicas correspondientes, al utilizar el método de Pechini como método de síntesis, para ser empleados como materiales de cátodo en celdas de combustible de estado sólido (SOFC, por sus siglas en inglés), utilizando diferentes composiciones de los iones de tierras raras ( $x = 0.1, 0.3, 0.5$  y  $0.6$ ). Los materiales obtenidos fueron evaluados mediante difracción de rayos X (DRX), para corroborar la formación de la estructura tipo perovskita, así como para identificar la fase cristalina. De igual manera, un análisis Rietveld se llevó a cabo para la corrección de los patrones experimentales obtenidos. Para su caracterización morfológica, se empleó la microscopía electrónica de barrido (MEB), análisis BET (Brunauer-Emmett-Teller) para conocer el área específica del material y la técnica de coeficientes de expansión térmica. La caracterización mediante espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X se realizó para conocer la composición elemental de la muestra y los porcentajes atómicos. Los polvos obtenidos se prensaron en pastillas para la evaluación de su comportamiento eléctrico por el método de las 4 puntas y electroquímico mediante impedancia. Los resultados indican la obtención de las perovskitas en la fase ortorrómbica, mostrando una relación entre el valor de  $x$ , además del lantánido utilizado y las propiedades del material siendo la perovskita  $\text{La}_{0.04}\text{Sm}_{0.3}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  la que mostró ser más compacta con un tamaño de cristalita menor, presentando un área superficial aceptable y menor tamaño de poro comparado con las otras muestras. En las pruebas de conductividad a temperatura ambiente se obtuvo un máximo de  $2664.83 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ , siendo la muestra dopada con *Sm*, la que requiere por tanto una menor energía de activación. Las condiciones óptimas de funcionamiento para este tipo de celdas se presentan al tener una menor resistividad y una mayor conductividad, alcanzándose esta condición a  $800 \text{ }^\circ\text{C}$  permitiendo el paso de los electrones al material.

**Synthesis and evaluation of non-stoichiometric  $\text{La}_{1-x-y}\text{Ln}_x\text{Ca}_y\text{MnO}_3$   
(Ln = Ce, Sm, Pr) perovskites as electrode materials for solid-oxide fuel cells.**

M. C. Jessica Ramírez Hernández

**Abstract**

In this work, the effect of cation substitution in the A site in non-stoichiometric perovskites  $\text{La}_{(0.7-x)}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  (Ln= Pr, Sm, Ce) on the structure, phase composition and morphology, as well as corresponding electrical and electrochemical tests, when using the Pechini method as a synthesis method, to be used as cathode materials in solid state fuel cells (SOFC), using different compositions of rare earth ions ( $x=0.1, 0.3, 0.5$  and  $0.6$ ) is reported. The materials were evaluated by X-ray diffraction (XRD) to corroborate the formation of the perovskite-type structure, as well as to know the crystalline phase. Likewise, a Rietveld analysis was carried out to correct the experimental patterns obtained. For its morphological characterization, scanning electron microscopy (SEM) was employed, BET analysis (Brunauer-Emmett-Teller) was used to determine the specific area of the material and also thermal expansion coefficients test were performed. The characterization using photoelectron spectroscopy emitted by X-rays (XPS) was carried out to know the atomic percentages and the elemental composition of the sample. The powders obtained were pressed into pellets for the evaluation of their electrical behavior by the 4-point method and electrochemical by impedance, the latter in a temperature range of  $500^\circ$  to  $900^\circ\text{C}$ , analyzing the feasibility of using the synthesized perovskites as materials. cathodic for the selected cell type. The results indicate the obtaining of perovskites in the orthorhombic phase, showing a relationship between the value of smaller crystallite, presenting an acceptable surface area and smaller pore size compared to the other samples. In the conductivity tests at room temperature, a maximum of  $2664.83 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  was obtained, with the sample doped with Sm, which therefore requires a lower activation energy. The optimal operating conditions for this type of cells are presented by having a lower resistivity and a higher conductivity, this condition being reached at  $800^\circ\text{C}$  allowing the transfer of electrons to the material.

## Índice general

Contenido	Página
1. Introducción.	1
2. Fundamento teórico.	5
2.1. Celdas de combustible.	5
2.1.1. Celdas de combustible de estado sólido.	6
2.1.2. Electrolito.	8
2.1.3. Ánodo.	8
2.1.4. Cátodo.	9
2.2. Perovskitas.	9
2.2.1. Síntesis de perovskitas.	10
2.2.1.1. Reacciones de estado sólido.	10
2.2.1.2. Método hidrotermal.	10
2.2.1.3. Co-precipitación.	11
2.2.1.4. Sol-gel, método Pechini.	11
2.2.2. Estructura cristalina.	12
2.2.2.1. Efecto Jhan Teller.	14
2.2.3. Propiedades de las perovskitas.	16
2.2.3.1. Conductividad eléctrica.	16
2.2.3.2. Superconductividad.	17
2.2.3.3. Propiedades magnéticas.	17
2.2.3.4. Propiedades catalíticas.	17
2.2.3.5. Radio iónico.	18
2.2.4. Perovskitas para celdas de combustible de estado sólido (SOFC).	18
2.2.4.1. Manganitas de lantano.	18

2.2.4.2. Tierras raras y perovskitas.	19
3. Estado del Arte.	21
4. Metodología.	25
4.1. Síntesis perovskitas.	25
4.1.1. Método Pechini.	26
4.2. Caracterización estructural.	27
4.2.1. Difracción de rayos X.	27
4.2.1.1. Análisis Rietveld.	28
4.2.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitida por rayos X.	28
4.3. Caracterización morfológica.	29
4.4. Análisis BET.	29
4.5. Coeficiente de expansión térmica.	29
4.6. Caracterización eléctrica y electroquímica.	30
4.6.1. Método de 4 puntas.	30
4.6.2. Método de Van der Pauw.	31
4.6.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica.	31
5. Resultados.	32
5.1. Caracterización estructural, DRX.	32
5.1.1. Praseodimio.	32
5.1.2. Samario.	33
5.1.3. Cerio.	34
5.2. Análisis Rietveld.	38
5.3. Microscopía electrónica de barrido (MEB).	54
5.4. Análisis BET.	56
5.5. Espectroscopía de fotoelectrones emitida por rayos X.	62
5.5.1. Lantano.	63

5.5.2. Lantánidos: Praseodimio, Samario.	65
5.5.3. Calcio.	65
5.5.4. Manganeso.	68
5.5.5. Oxígeno.	68
5.6. Determinación del contenido de oxígeno.	71
5.7. Densidad.	72
5.8. Propiedades térmicas.	73
5.9. Elaboración de pastillas, caracterización.	74
5.9.1. DRX.	74
5.9.2. MEB.	75
5.10. Evaluaciones eléctricas.	78
5.10.1. Método de las 4 puntas.	78
5.10.2. Método de Van der Pauw.	81
5.11. Coeficiente de expansión térmica.	83
5.12. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)	86
6. Conclusiones.	92
Apéndice A	94
Referencias	102

## Índice de tablas

Tabla 2.1 Clasificación de las diferentes celdas de combustible	6
Tabla 4.1. Matriz experimental para la síntesis de perovskitas.	25
Tabla 4.2. Tiempos de reacción de síntesis.	27
Tabla 5.1. Distancias interplanares calculadas para las muestras de Pr.	36
Tabla 5.2. Distancias interplanares calculadas para las muestras de Sm.	37
Tabla 5.3 Distancias interplanares calculadas para las muestras de Ce	37
Tabla 5.4. Parámetros estructurales obtenidos mediante el refinamiento Rietveld, praseodimio	39
Tabla 5.5. Parámetros estructurales obtenidos mediante el refinamiento Rietveld, samario	41
Tabla 5.6. Parámetros estructurales obtenidos mediante el refinamiento Rietveld, cerio	44
Tabla 5.7. Distancia de los enlaces Mn – O	48
Tabla 5.8. Propiedades físicas de los materiales	61
Tabla 5.9. Comparación del porcentaje atómico teórico vs. experimental.	71
Tabla 5.10. Contenido de oxígeno	72
Tabla 5.11. Comparación de las densidades obtenidas para los materiales	72
Tabla 5.12 Análisis laser flash, resultados para $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	73
Tabla 5.13 Análisis Laser flash, resultados para $\text{La}_{0.7-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	73
Tabla 5.14 Resultados obtenidos medición 4puntas, primer arreglo.	79
Tabla 5.15 Resultados obtenidos medición 4puntas (segundo arreglo).	81
Tabla 5.16 Resultados obtenidos por el método de Van der Pauw	82
Tabla 5.17 Valores obtenidos de TEC para las diferentes perovskitas sintetizadas	85

## Índice de figuras

2.1 Diagrama de una celda de combustible de estado sólido (SOFC).	7
2.2 Diagrama representativo de la estructura tipo perovskita	13
2.3. Esquema del elongamiento o compresión de un eje al buscar la estabilidad de la molécula	14
2.4. Diagrama de las estructuras cristalinas de (a) $\text{KCuF}_3$ , (b) $\text{LaMnO}_3$ y (c) $\text{Ba}_2\text{CuWO}_6$ que muestran distorsiones cooperativas de Jahn-Teller	15
4.1 Diagrama del procedimiento experimental: Método Pechini.	26
4.2 Difractómetro de rayos x	28
4.3 Microscopio electrónico de barrido	29
4.4 Prensa empleada para compactarlos polvos de las perovskitas	30
4.5. Equipos empleados para medición de 4 puntas, a) arreglo lineal b) en los extremos.	30
4.6 Equipo efecto Hall, mediciones de Van der Pauw	31
4.7 Equipo solartron	31
5.1. Difractogramas obtenidos para la perovskita de praseodimio.	33
5.2. Difractogramas obtenidos para la perovskita de samario	34
5.3. Difractogramas obtenidos para la perovskita de cerio	35
5.4. Perfil de refinamiento Rietveld obtenido para el material sintetizado con $\text{Pr}$ , $x = 0.1$ .	39
5.5. Perfil de refinamiento Rietveld obtenido para el material sintetizado con $\text{Pr}$ , $x = 0.3$	40
5.6. Perfil de refinamiento Rietveld obtenido para el material sintetizado con $\text{Pr}$ , $x = 0.5$	40
5.7. Perfil de refinamiento Rietveld obtenido para el material sintetizado con $\text{Pr}$ , $x = 0.6$ .	41
5.8. Perfil de refinamiento Rietveld obtenido para el material sintetizado con $\text{Sm}$ , $x = 0.1$ .	42
5.9. Perfil de refinamiento Rietveld obtenido para el material sintetizado con $\text{Sm}$ , $x = 0.3$	42
5.10. Perfil de refinamiento Rietveld obtenido para el material sintetizado con $\text{Sm}$ $x = 0.5$	43
5.11. Perfil de refinamiento Rietveld obtenido para el material sintetizado con $\text{Sm}$ $x = 0.6$ .	43
5.12. Perfil de refinamiento Rietveld obtenido para el material sintetizado con $\text{Ce}$ $x = 0.1$	44
5.13. Perfil de refinamiento Rietveld obtenido para el material sintetizado con $\text{Ce}$ $x = 0.3$	45

5.14. Perfil de refinamiento Rietveld obtenido para el material sintetizado con $Ce\ x = 0.5$ .	45
5.15. Perfil de refinamiento Rietveld obtenido para el material sintetizado con $Ce\ x = 0.6$ .	46
5.16. Celda unitaria dibujada con los parámetros obtenidos: praseodimio.	46
5.17. Celda unitaria dibujada con los parámetros obtenidos: samario.	47
5.18. Celda unitaria dibujada con los parámetros obtenidos: cerio.	47
5.19. Estructura de la celda, átomos y enlaces para a) $La_{0.7x}Pr_xCa_{0.3}MnO_3$ b) $La_{0.7x}Sm_xCa_{0.3}MnO_3$ c) $La_{0.7x}Ce_xCa_{0.3}MnO_3$	49
5.20. a) Geometría de $La_{0.7x}Ln_xCa_{0.3}MnO_3$ . b) Octaedro $MnO_3$ c) Longitudes enlace Mn-O.	50
5.21 Evaluación de la distorsión en la celda para los diferentes lantánidos	52
5.22. Evaluación de la distorsión en la celda para $c/a$ y $\sqrt{2}c/b$ c) $Ce$ ;	53
d) Factor de tolerancia de Goldschmit para las distintas composiciones	
5.23. Imágenes de SEM obtenidas para $La_{0.7-x}Pr_xCa_{0.3}MnO_3$ y $La_{0.7-x}Sm_xCa_{0.3}MnO_3$ ( $x = 0.1, 0.3, 0.5$ y $0.6$ ) con tratamiento térmico a $1000\ ^\circ C$ .	55
5.24 Imágenes de SEM obtenidas para $La_{0.7-x}Ce_xCa_{0.3}MnO_3$ ( $x = 0.1, 0.3, 0.5$ y $0.6$ ) con tratamiento térmico a $1000\ ^\circ C$ .	56
5.25. Análisis BET para $La_{0.7-x}Pr_xCa_{0.3}MnO_3$ , $x = 0.1$	57
5.26. Análisis BET para $La_{0.7-x}Pr_xCa_{0.3}MnO_3$ , $x = 0.3$ .	58
5.27. Análisis BET para $La_{0.7-x}Pr_xCa_{0.3}MnO_3$ , $x = 0.5$ .	58
5.28. Análisis BET para $La_{0.7-x}Pr_xCa_{0.3}MnO_3$ , $x = 0.6$	59
5.29. Análisis BET para $La_{0.7-x}Sm_xCa_{0.3}MnO_3$ , $x = 0.1$	59
5.30. Análisis BET para $La_{0.7-x}Sm_xCa_{0.3}MnO_3$ , $x = 0.3$ .	60
5.31. Análisis BET para $La_{0.7-x}Sm_xCa_{0.3}MnO_3$ , $x = 0.5$ .	60
5.32. Análisis BET para $La_{0.7-x}Sm_xCa_{0.3}MnO_3$ , $x = 0.6$ .	61
5.33. Análisis general de los materiales sintetizados, a) praseodimio.	62
5.34. Análisis general de los materiales sintetizados, b) samario.	63
5.35. Deconvolución de las señales de lantano para los materiales $La_{0.7-x}Ln_xCa_{0.3}MnO_3$	64
5.36. Deconvolución de las señales de praseodimio y samario para los materiales $La_{0.7-x}Ln_xCa_{0.3}MnO_3$	66
5.37. Deconvolución de las señales de calcio para los materiales $La_{0.7-x}Ln_xCa_{0.3}MnO_3$	67
5.38. Deconvolución de las señales de manganeso para los materiales $La_{0.7-x}Ln_xCa_{0.3}MnO_3$	69
5.39. Deconvolución de las señales de oxígeno para los materiales $La_{0.7-x}Ln_xCa_{0.3}MnO_3$	70
5.40 Lote de pastillas de las diferentes muestras sintetizadas.	74

5.41 Difractogramas obtenidos del análisis DRX realizado a las pastillas de Pr, Sm.	75
5.42 Micrografías obtenidas para las pastillas de Pr	76
5.43 Micrografías obtenidas para las pastillas de Sm	76
5.44 Micrografías obtenidas para las pastillas de Ce	77
5.45 Micrografías obtenidas para las pastillas de las muestras de Pr, Sm y Ce $x = 0.3$ , donde se aprecian los relieves o “ <i>huecos</i> ” formados.	77
5.46 Diagrama del primer arreglo empleado para medición eléctrica de 4 puntas	80
5.47 Segundo arreglo empleado para medición eléctrica de 4 puntas.	80
5.48 Arreglo de $90^\circ$ para las mediciones en el equipo Efecto Hall	81
5.49. Gráficas de TEC para las distintas perovskitas.	84
5.50 Espectros obtenidos mediante EIS para $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , $x = 0.1, 0.3$ .	87
5.51 Espectro obtenidos mediante EIS para $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , $x = 0.6$ .	88
5.52 Espectro obtenidos mediante EIS para $\text{La}_{0.7-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , $x = 0.1, 0.5, 0.6$ .	89
5.53 Espectro obtenido mediante EIS para $\text{La}_{0.7-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , $x = 0.3$	90
5.54 Espectro obtenido mediante EIS para $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , $x = 0.1$ .	90
5.55 Espectro obtenido mediante EIS para $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , $x = 0.3, 0.5$ .	91

## 1. Introducción

Para el campo de la generación de energía empleando recursos renovables, se han observado resultados positivos en aplicaciones industriales y tecnológicas, que engloban los esfuerzos encaminados a su obtención a partir de fuentes naturales. En este ámbito, las celdas de combustible son consideradas como una de las principales alternativas tecnológicas para satisfacer la demanda de transformación del sistema energético global, utilizando la energía generada por alguna reacción para producir electricidad de manera limpia y eficiente, características que son importantes en una fuente sostenible. Un ejemplo de esto, son las celdas de combustible de estado sólido (SOFC, por sus siglas en inglés), las cuales producen electricidad a partir de una reacción química producida entre un combustible y un oxidante. Este tipo de celdas ha demostrado ser un sistema de conversión de energía altamente eficiente, con una flexibilidad para ser empleada con diferentes combustibles a altas temperaturas de funcionamiento, en comparación con otras [1 - 4], logrando una alta eficiencia en la producción de electricidad considerándose como una solución renovable que proporciona mejores rendimientos que los sistemas más utilizados, siendo sus tres principales áreas de aplicación en la industria los grandes equipos estacionarios, de transporte y/o portátiles [5 - 8]. Al estar compuesta por dos electrodos cerámicos que actúan como ánodo y cátodo, además de un electrolito elaborado de óxidos metálicos, a este dispositivo se le conoce también como celda cerámica [9, 10]. Su temperatura de operación se encuentra entre los 800 a 1000 °C, lo cual promueve la cinética de las reacciones para la conversión de energía y una alta conductividad iónica en el proceso; sin embargo, debido a este intervalo de operación el sistema presenta diversos requerimientos para los materiales que componen sus partes, tales como la existencia de una estabilidad en las reacciones de oxidación y reducción, contar con compatibilidad química entre sus componentes [11, 12], similitud en los coeficientes de expansión térmica, tener difusión interfacial y cambios estructurales; Si los materiales utilizados para la fabricación de estas celdas no contaran con lo antes mencionado la vida útil de estos dispositivos se ve reducida. [13].

Los materiales más utilizados en las SOFC son principalmente semiconductores y materiales conductores (electrónicos/iónicos) que incluyen compuestos nanoestructurados, en comparación con las celdas más empleadas (PEM), siendo las principales categorías para los materiales de electrodo los elaborados a base de carbono, polímeros conductores y óxidos de metales de transición. Estos últimos son considerados como la mejor opción al presentar una baja resistencia y brindar una alta potencia, volviéndolos atractivos para su uso. Además, entre los diferentes óxidos, el de manganeso hidratado ( $\text{MnO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), es el más sobresaliente para ser empleado como material de electrodo, debido al bajo costo de la materia prima y al hecho de que es menos contaminante en comparación con otros sistemas de metales de transición, [14-21].

Una de las partes más críticas en los componentes de las SOFCs es el cátodo, ya que una cinética adecuada para la reacción de reducción de oxígeno, demanda materiales que presenten alta actividad catalítica a temperaturas relativamente bajas, conductividades electrónicas por encima de  $100 \text{ S}\cdot\text{cm}^{-1}$  en atmósfera oxidante, compatibilidad química adecuada combinada con alta conductividad de iones de óxido y suficiente porosidad para permitir la difusión de oxígeno (cátodo  $\rightarrow$  electrolito  $\rightarrow$  ánodo). [22 - 27].

En respuesta a esta problemática los materiales tipo perovskita, que engloban a aquellos compuestos que presentan una estructura cristalina  $\text{ABX}_3$ , han sido utilizados como electrodo en SOFCs, debido a sus propiedades físicas y químicas, ya que pueden ser producidos en una amplia variedad de composiciones, manteniendo su estructura básica incluso bajo diferentes tipos de atmósfera, obteniendo así resultados favorables para el funcionamiento general de las celdas de combustible, siendo el más adecuado para ser utilizado como cátodo [28 - 32]. Sin embargo, se reconoce que el rendimiento depende directamente de la composición del material, de la existencia de las vacancias de oxígeno, así como de su microestructura [33-35].

Para este tipo de celdas, las manganitas de lantano ( $\text{LaMnO}_3$ ) dopadas con calcio o estroncio son los materiales de cátodo más reportados, debido a su compatibilidad con el electrolito de zirconia estabilizada con itria, ya que contribuye a la reducción de la temperatura de

operación y el mejoramiento de la electroactividad. La sustitución parcial del sitio A o B de estos materiales, genera un cambio favorable en las propiedades finales [36 - 37].

En particular al emplear las manganitas, la sustitución parcial del lantano (sitio A) por otros iones similares como lo son las tierras raras, contribuye a una mejora en el rendimiento general de la celda al reducir la polarización del cátodo, la temperatura de operación y la resistividad iónica y eléctrica, modificando directamente sus propiedades características debido a las interacciones en los enlaces La-O y Mn-O [38 - 41].

Al ser parte de la serie de los lantánidos, el praseodimio, samario y cerio (Pr, Sm y Ce) son elementos que presentan similitudes al La y que además cuentan con propiedades específicas, como su radio iónico, que los vuelven candidatos para ser empleados en este tipo de celdas. Por lo tanto, la sustitución parcial de La por estos iones conduce a una adecuada interacción entre la superficie y las especies de oxígeno adsorbidas, generando una barrera de baja difusión para estos últimos, lo que facilita la reacción de reducción de oxígeno en la celda [42, 43].

En este trabajo se reporta la síntesis de los materiales de electrodo catódico base tierras raras,  $\text{La}_{(1-x-y)}\text{Ln}_x\text{Ca}_y\text{MnO}_3$  (Ln= Ce, Sm, Pr), mediante el método Pechini, utilizando distintas estequiometrías en relaciones molares, caracterizando los polvos obtenidos para conocer su estructura, morfología y composición química de las fases formadas, así como la evaluación de sus propiedades electroquímicas para su uso en celdas de combustible de estado sólido.

La estructura de esta tesis se presenta de la siguiente manera, primeramente, se describen los fundamentos teóricos para el entendimiento de este trabajo, comenzando con los conceptos básicos y el método de síntesis propuesto. En el segundo capítulo, se analizó el estado del arte con los temas principales de interés para la investigación, tales como los diferentes métodos de síntesis para este tipo de materiales, parámetros propuestos de temperatura y tiempo, así como las técnicas para su caracterización de manera morfológica, estructural y electroquímica.

Posteriormente, se aborda la metodología empleada para el desarrollo experimental de la síntesis de perovskitas utilizando el método Pechini, así como de las técnicas elegidas para su caracterización. En el capítulo cuatro se discuten los resultados de los análisis realizados, por último, se incluyen las conclusiones generales del proyecto, recomendaciones, referencias y los apéndices.

---

## 2. Fundamento Teórico

El agotamiento que presentan las reservas de combustibles comúnmente utilizadas y la necesidad de reducir las emisiones de carbono a escala mundial, continúan generando constantemente una creciente demanda de energías renovables como fuentes alternas, lo cual impulsa a las celdas de combustible a seguir siendo reconocidas como la mejor opción para su sustitución. En la actualidad, la energía proveniente del hidrógeno ha pasado de un uso potencial, a su implementación y uso más frecuente en la industria, lo que genera la búsqueda constante de la mejora de estos dispositivos de conversión de energía.

### 2.1. Celdas de combustible

Las celdas de combustible son dispositivos que convierten la energía química en energía eléctrica y en calor, sin necesidad de una combustión directa como paso intermedio, dando eficiencias de conversión más altas comparados a los de sistemas comúnmente utilizados. La estructura básica de las celdas consiste en dos electrodos que están separados por un electrolito, que están conectados a un circuito externo. Los electrodos están expuestos a un líquido o gas que fluye para proporcionarles combustible u oxidantes (hidrógeno/oxígeno).

Estos dispositivos son usualmente clasificados de acuerdo con el electrolito empleado, con la excepción de la celda de combustible de metanol directo (DMFC, por sus siglas en inglés), en donde el metanol es alimentado directamente al ánodo, por lo tanto, es el electrolito de esta celda. La segunda clasificación es con base en la temperatura de operación; estas se pueden clasificar en celdas de combustible de alta y baja temperatura. Las de baja temperatura son: alcalinas (AFC), celdas de intercambio protónico (PEMFC), metanol directo (DMFC) y las celdas de ácido fosfórico (PAFC). En las de alta temperatura (que operan de 600 – 1000 °C) se encuentran las de carbono fundido (MCFC) y las de estado sólido (SOFC). Los tipos de celda y sus eficiencias pueden observarse en la Tabla 2.1 [44].

La demanda para el uso de celdas de combustible se ha incrementado al prometer una alta eficiencia, funcionamiento a largo plazo, además de ser menos contaminante para el medio ambiente [45].

Tabla 2.1 Clasificación de las diferentes celdas de combustible

Tipo de celda	T <sub>operación</sub> (°C)	Reacción en el ánodo	Reacción en el cátodo	Eficiencia de la celda (%)
AFC (alcalina)	<100	$H_2 + 2OH^- \rightarrow 2H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$	50-60
PEMFC (membrana polimérica)	60-120	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	50-60
DMFC (metanol directo)	60-120	$CH_3OH + H_2O \rightarrow CO_2 + 6H^+ + 6e^-$	$\frac{3}{2}O_2 + 6H^+ + 6e^- \rightarrow 3H_2O$	30-40
PAFC (ácido fosfórico)	160-220	$H_2 \rightarrow 2H^+ + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2O$	55
MCFC (carbonato fundido)	600-800	$H_2 + CO_3^{2-} \rightarrow H_2O + CO_2 + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + CO_2 + 2e^- \rightarrow CO_3^{2-}$	55-65
SOFC (estado sólido)	800-1000	$H_2 + O^{2-} \rightarrow H_2O + 2e^-$	$\frac{1}{2}O_2 + 2e^- \rightarrow O^{2-}$	55-65 80 (en conjunto)

### 2.1.1. Celda de combustible de estado sólido

Las SOFCs son dispositivos que mediante reacciones electroquímicas pueden oxidar el combustible de forma directa, con una conversión de energía altamente eficiente generando energía eléctrica sin afectar el medio ambiente. Son consideradas como una de las soluciones ecológicas más empleadas para la generación de la electricidad debido a la flexibilidad con su fuente alimentación, la alta eficiencia que puede llegar a proporcionar y la baja emisión de contaminantes que produce [46]. Debido su bajo costo de fabricación en comparación con otras celdas y su capacidad de operar a costos competitivos, resultan ser una de las opciones más elegibles, ya que además no utiliza electrolitos corrosivos, sino en estado sólido, presentando ventajas que para otro tipo de celdas significan problemas técnicos.

Los escenarios de aplicación de las SOFCs son muy diversos, como la red de energía residencial, así como el suministro de emergencia para transportes o algunas aplicaciones territoriales. Debido a la alta temperatura de los gases se puede realizar una combinación con

otros sistemas de generación de energía (por ejemplo, turbinas de gas), promoviendo una eficiencia eléctrica final mayor (> 70%) [47, 48].

La estructura principal de una celda de combustible de estado sólido consta de un ánodo, un electrolito y un cátodo (Figura 2.1). El combustible ( $H_2$ ) se suministra al lado del ánodo y el oxígeno (aire) entra por el cátodo. El funcionamiento de las SOFC depende de la reacción de oxidación del combustible y la reacción de reducción de oxígeno (ORR) que ocurre en los electrodos de ánodo y cátodo, respectivamente [49].

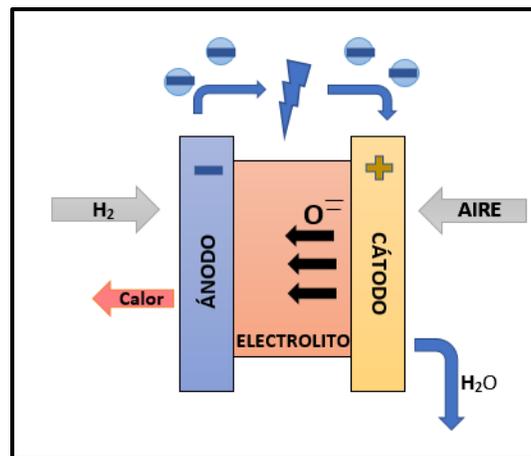
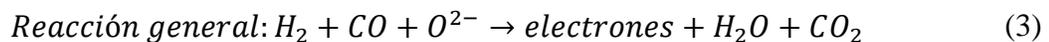
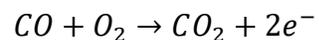
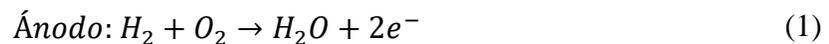


Figura 2.1. Diagrama de una celda de combustible de estado sólido (SOFC).

Las reacciones que se llevan a cabo en esta celda son las siguientes:



### **2.1.2. Electrolito**

Los electrolitos pueden ser débiles o fuertes, según estén parcial o totalmente ionizados o disociados en medio acuoso. Un electrolito fuerte es toda sustancia que provoca exclusivamente la formación de iones con una reacción de disolución prácticamente irreversible. Por lo contrario, un electrolito débil es una sustancia que produce iones parciales, con reacciones de tipo reversible.

En su mayoría, los sistemas de SOFCs han sido desarrollados para emplear un electrolito de óxido de zirconia ( $ZrO_2$ , zirconia) estabilizado con óxido de itrio ( $Y_2O_3$ , itria), YSZ. Esto se debe a que, además de tener una buena conductividad con el ion oxígeno, muestra gran estabilidad en ambientes oxidantes y reductores, no reacciona hacia otros componentes usados en la celda; es abundante, de bajo costo y su fabricación es sencilla. La Itria muestra una alta solubilidad y estabilidad con la zirconia y al mismo tiempo incrementa la concentración de las vacancias de oxígeno, que mejora de forma significativa la conductividad iónica [50].

### **2.1.3. Ánodo**

El ánodo sirve como electrodo negativo, distribuyendo el gas hidrógeno uniformemente a través de su superficie, coordinando los electrones transportados para ser utilizados como una potencia sustancial en el circuito externo. En la celda, el combustible que llega al ánodo es generalmente el oxidante. Para ser empleado como ánodo, un material debe presentar ciertas características, tales como, alta conductividad iónica y eléctrica, una estructura porosa para el transporte de masa de las especies gaseosas, estabilidad química en contacto con el resto de la celda, resistencia al ciclo térmico y una alta actividad catalítica.

En el ánodo, la oxidación electroquímica de los combustibles toma lugar en ciertos sitios de la superficie, que son una interfase entre el electrolito, electrodo y gas. La polarización en el ánodo está influenciada por la microestructura del material, morfología, área expuesta/activa, contenido, tamaño y distribución de la porosidad [51, 52].

#### **2.1.4. Cátodo**

En toda celda de combustible, el cátodo actúa como un electrodo positivo, difundiendo el oxígeno, llevándolo a la superficie. Es en esta parte, donde el oxígeno se reduce y se recombina con protones, entregados a través de electrolitos para producir agua.

El oxígeno del aire fluye y es absorbido en la superficie del cátodo poroso, reduciéndolo a iones oxígeno ( $O^{2-}$ ) al aceptar los electrones que entran en la celda. El cátodo debe ser estable en una atmósfera oxidante, debe ser poroso, con el fin de permitir la migración de las moléculas de oxígeno para alcanzar el electrolito [53].

Dentro de los materiales catódicos existen tres reacciones elementales, la reducción de las moléculas de  $O_2$ , que involucran la adsorción, disociación, reducción y la incorporación del anión de oxígeno en la red de los materiales de cátodo, el transporte iónico entre los poros y hacia el electrolito, y el salto del ion dentro de la red del electrolito. Entre ellas, cualquiera de los pasos a seguir, podría influir como limitante en la reducción del oxígeno, reacción que se considera como mayor contribuyente en la resistencia total de la celda, por lo cual una mejora en la actividad catalítica tendría un impacto favorable en el desempeño final del dispositivo.

Los óxidos conductores son materiales que poseen las características mencionadas anteriormente, además de no mostrar ninguna tendencia a reaccionar con el electrolito. Entre los óxidos que han sido estudiados se encuentran las perovskitas de  $La_{1-x}Sr_xMnO_3$  (LSM), que hasta el momento es el material de cátodo más utilizado para SOFCs con YSZ como electrolito [54].

#### **2.2. Perovskitas**

Las perovskitas son un grupo de materiales funcionales generalmente descritos con la fórmula  $ABX_3$ . En esta fórmula, X representa un haluro ( $Cl^-$ ,  $Br^-$ ,  $I^-$ ) o un óxido, razón por la cual, éstas pueden dividirse en haluros y óxidos de perovskita, respectivamente. Para los óxidos de perovskita, una tierra alcalina (Ca, Sr, Ba) o un ion de metal de tierras raras (La, Ce, Nd) ocupa el sitio A, mientras que el sitio B está ocupado por iones de metales de transición (Mn, Fe, Ti). Estos materiales poseen una amplia gama de propiedades, tales como conductividad electrónica y conductividad iónica, propiedades magnéticas y alta actividad catalítica [55, 56].

De acuerdo a la literatura, se ha denominado a los materiales tipo perovskita, como la estructura cerámica *huésped* más versátil, debido a que pueden proporcionar diferentes combinaciones de cationes del sitio A, B y sus sustituciones, conduciendo así, a la mejora significativa de algunas de sus propiedades mencionadas. [57, 58].

### **2.2.1. Síntesis de perovskitas**

El método de síntesis juega un papel importante al influir directamente en la estructura y propiedades finales de los materiales. Algunos de estos métodos pueden ser, reacciones de estado sólido, hidrotermales, coprecipitación y sol-gel. De acuerdo con el proceso que se elija, es posible obtener materiales que posean la misma estequiometría, pero distinta estructura cristalina. Por lo anterior, un breve resumen de algunos métodos de síntesis y la estructura de perovskita resultante de los mismos, se describen a continuación.

#### **2.2.1.1. Reacciones de estado sólido**

La reacción de estado sólido, también llamada ruta cerámica, es el método más común para la síntesis de compuestos cerámicos. Esta síntesis se basa en la mezcla mecánica de óxidos o carbonatos seguidos de una calcinación a altas temperaturas, generalmente por encima de 1000 °C. Este último paso en la síntesis es crucial, ya que las altas temperaturas permiten la movilidad de los cationes a través de los granos cristalinos, resultando en la formación de la estructura tipo perovskita y afectando sus propiedades finales.

Las reacciones que se llevan a cabo, suceden en la interfase de la mezcla de sólidos, mientras que los iones se difunden entre las partículas. Las principales desventajas de este método de síntesis son las altas temperaturas requeridas, velocidad de reacción a menudo lenta, posible engrosamiento del grano y productos que pueden contener impurezas difíciles de separar, ya que los polvos se someten a un extenso mezclado y molienda para obtener tamaños micrométricos [59, 60].

#### **2.2.1.2. Método hidrotermal**

Para la preparación de nanomateriales, uno de los métodos más empleado es la síntesis hidrotermal, que también es una técnica basada en soluciones. El término hidrotermal generalmente se refiere a cualquier reacción heterogénea en un disolvente acuoso bajo alta

presión y temperatura, es decir, combina las temperaturas entre el punto de ebullición del agua y la temperatura crítica de un material junto con presiones elevadas.

Estas condiciones de síntesis aseguran la disolución y recristalización de materiales que son casi insolubles en condiciones ordinarias. Además, este método de síntesis permite el control de la morfología, por lo que nanopartículas, nanovarillas, nanotubos y nanoesferas huecas, pueden ser sintetizadas por este medio [61,62].

#### **2.2.1.3. Co- precipitación**

La coprecipitación es, entre todas las técnicas de síntesis a partir de disolución, la menos investigada para la preparación de perovskitas. En opinión de los autores, esto se debe a la eficiencia de los ampliamente reportados métodos Pechini y de autocombustión.

Se ha reportado, que se pueden sintetizar polvos cerámicos ultrafinos con una distribución de tamaño de partícula pequeña, mediante la síntesis de coprecipitación a partir de sales inorgánicas simples. Otra ventaja de la síntesis de coprecipitación es el menor consumo de energía en comparación con el método de Pechini y la autocombustión, ya que la síntesis del polvo precursor se realiza a temperatura ambiente; sin embargo, el paso final de calcinación sigue siendo necesario para la formación de la fase de perovskita [63].

#### **2.2.1.4. Sol – gel, método Pechini.**

Para superar las desventajas de las reacciones en estado sólido, han surgido diversas técnicas como solución que incluyen los métodos sol-gel, síntesis hidrotermal y coprecipitación. El método sol-gel implica la hidrólisis (formación de sol) y la condensación (formación de gel) de alcóxidos metálicos seguidos de un envejecimiento de la muestra en gel, posteriormente un secado y calcinación para eliminar los componentes orgánicos residuales y los grupos hidroxilo. En el campo de la preparación de materiales tipo perovskita, rara vez se aplica el método sol-gel convencional debido al número limitado de elementos que forman alcóxidos estables y la alta reactividad de estos compuestos [64]. Sin embargo, el método Pechini basado en este tipo de síntesis (química sol-gel) se aplica muy a menudo para la preparación de perovskitas, siendo la variación más sencilla de los métodos sol-gel.

La fácil implementación de esta técnica únicamente requiere productos químicos de bajo costo, un vaso de precipitados, un agitador, una parrilla y un horno. No es sensible a la presencia de agua (por raras excepciones), no requiere una atmósfera inerte, e incluso sin un control cuidadoso del tiempo y las condiciones de procesamiento del gel, se debe poder obtener muestras de una homogeneidad sobresaliente. Es la combinación de estos factores lo que explica la creciente popularidad de este método para la síntesis de materiales ferroeléctricos, superconductores, ferromagnéticos, fotocatalíticos, celdas de combustible, electrodos, catalíticos y otros materiales complejos de óxido.

El origen del método del complejo polimerizable se remonta a la patente de Pechini (1967) en la fabricación de condensadores de película delgada utilizando ácidos orgánicos multifuncionales capaces de *quelar* iones metálicos en complejos estables y un *diol*, que sirve como disolvente durante la formación del complejo y más tarde participa en la reacción de poliesterificación para formar una red de polímero tridimensional con complejos metálicos incorporados mezclados, como se supone, en la escala atómica.

La base de este método es la reacción de esterificación entre el glicol y el ácido carboxílico multifuncional. Para un crecimiento continuo de las cadenas poliméricas, es importante la existencia de al menos dos grupos funcionales en un monómero y la viscosidad de la solución aumenta de manera drástica en proporción al crecimiento de la cadena, este aumento de la viscosidad es conocido como “gelación” o “espesamiento”. Después de que la polimerización se completa y el exceso de disolvente se evapora, la matriz polimérica del gel se encuentra lista para oxidarse [65,66].

### **2.2.2. Estructura cristalina**

Una ‘perovskita ideal’ tiene una disposición muy simple de iones, la estructura cúbica (figura 1.2), tipificada por  $\text{SrTiO}_3$  con  $a = 3.905 \text{ \AA}$ ,  $Z = 1$ . Los átomos de Ti están ubicados en las esquinas, y los átomos Sr en el centro del cubo. El oxígeno se coloca en el centro de los doce bordes cúbicos, compartiendo en las esquinas de octaedros de  $\text{TiO}_6$ , que se extienden infinitamente en tres dimensiones. Los octaedros de  $\text{TiO}_6$  son perfectos con ángulos de  $90^\circ$  y seis enlaces de Ti-O iguales a  $1.952 \text{ \AA}$ . Cada átomo de Sr está rodeado por doce oxígenos.

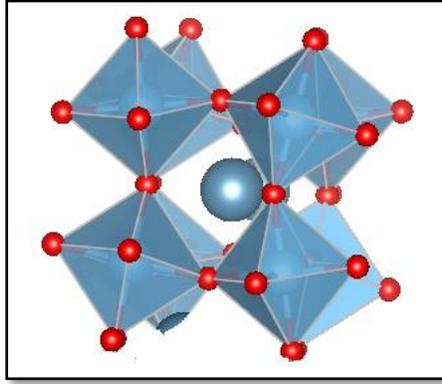


Figura 2.2 Diagrama representativo de la estructura tipo perovskita

La estructura ortorrómbica es la más común entre las estructuras perovskitas  $ABX_3$ . Este tipo de estructura incluye muchos compuestos de  $LnMnO_3$  en las que Ln es una tierra rara trivalente y M es un catión trivalente (Al, Fe, Mn, Ga, Cr, V).

La perovskita ortorrómbica distorsionada es una consecuencia de un catión A de bajo volumen, con valores en donde es difícil completar los 12 sitios de coordinación. Para acomodar estos cationes, los grupos octaedros B-X se inclinan para obtener el número más bajo de energía posible para el cristal. El número más grande de perovskitas distorsionadas son aquellas de forma ortorrómbica distorsionada. No obstante, hay pequeñas diferencias en este grupo de estructuras cristalinas.

Para las perovskitas que son utilizados como materiales de cátodo en celdas de combustible sólido el catión del sitio A es una mezcla de tierras raras y alcalinas (La, Sr, Ca o Ba) mientras que el catión del sitio B es un metal de transición reducible como Mn, Fe, Co o Ni. El sistema octaédrico alrededor del metal de transición promueve una estructura de bandas metálica o semiconductoras [67]. De acuerdo a lo reportado, se ha observado la formación de vacantes de oxígeno en la distorsión ortorrómbica de  $Pnma$  en materiales de  $LaFeO_3$ . Los resultados han demostrado que la energía de formación de las vacantes es menor en el sitio en comparación con los sitios de  $O_2$ . Sin embargo, las energías de formación de estas vacantes de oxígeno difieren ligeramente con diferencias mínimas (solo 0.015 eV). Éste es el resultado de la baja simetría de la celda ortorrómbica  $Pnma$  que conduce a una menor energía y mayor estabilidad [68, 69].

### 2.2.2.1. Efecto Jahn-Teller

“Todo sistema molecular (cristal) no lineal es inestable en un estado electrónicamente degenerado y romperá la simetría del estado degenerado para disminuir su energía”

Este teorema afirma que la disminución de la energía para aumentar la estabilidad en la molécula provocará una distorsión en la estructura desarrollando un elongamiento o compresión de un eje (figura 1.3) y en consecuencia los distintos subniveles del orbital d van a cambiar, es decir ya no estarán degenerados, rompiendo así su simetría. De acuerdo con lo anterior, se infiere que la estabilidad y la degeneración, no son posibles simultáneamente a menos que la molécula sea lineal, es decir, que al existir la degeneración en un subnivel no tenemos la estabilidad deseada para la molécula. La geometría se distorsionará espontáneamente para poder disminuir su energía y aumentar su estabilidad.

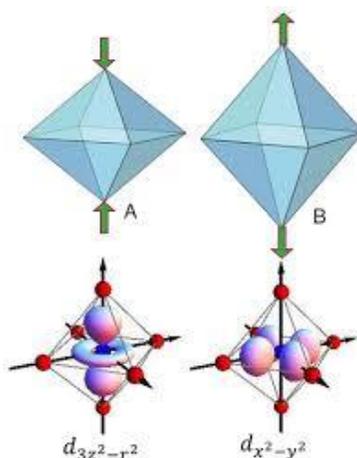


Figura 2.3. Esquema del elongamiento o compresión de un eje al buscar la estabilidad de la molécula

Las distorsiones estructurales debidas al efecto Jahn-Teller son comunes en la química inorgánica y en la química del estado sólido, cuando un conjunto de orbitales intercambiados está ocupado de manera desigual por los electrones. En principio, para la geometría octaédrica, la ocupación orbital desigual surge cuando en uno de los orbitales se tienen uno, dos, cuatro o cinco electrones o cuando los orbitales, por ejemplo, están ocupados por uno o tres electrones. Las distorsiones de Jahn-Teller son más pronunciadas con las configuraciones  $\text{Cu}^{\text{II}}$  ( $3d^9$ ),  $\text{Mn}^{\text{III}}$  ( $3d^4$ ) y  $\text{Cr}^{\text{II}}$  ( $3d^4$ ).

Una distorsión es generalmente vista como un alargamiento tetragonal del octaedro para producir cuatro enlaces cortos y dos largos alrededor de un octaedro. El efecto cooperativo Jahn-Teller junto con el ordenamiento orbital se observa en las estructuras cristalinas de  $\text{KCuF}_3$  /  $\text{RbCuF}_3$ ,  $\text{LaMnO}_3$  y  $\text{Ba}_2\text{CuWO}_6$  (Figura 2.4).

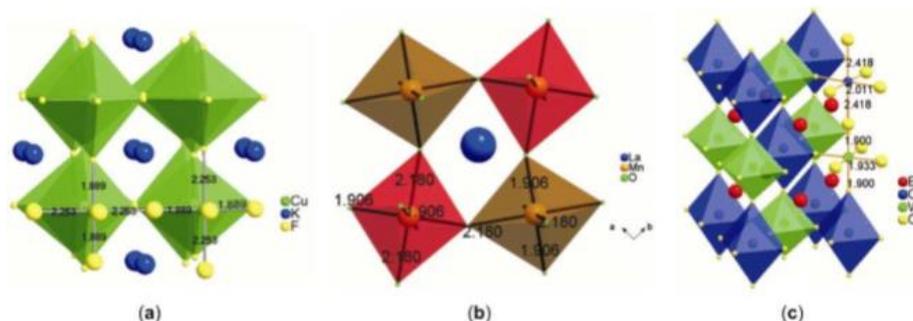


Figura 2.4. Diagrama de las estructuras cristalinas de (a)  $\text{KCuF}_3$ , (b)  $\text{LaMnO}_3$  y (c)  $\text{Ba}_2\text{CuWO}_6$  que muestran distorsiones cooperativas de Jahn-Teller [69].

En contraste con estas distorsiones convencionales de Jahn-Teller (efecto de primer orden Jahn-Teller, FOJT) ocupada de manera desigual, también se conocen distorsiones de un tipo diferente que involucran a los cationes  $d^0$  en sitios octaédricos. Éstas se denominan distorsiones de Jahn-Teller de segundo orden (SOJT por sus siglas en inglés). Una distorsión SOJT se produce cuando la brecha de energía entre los estados LUMO catiónicos y HOMO aniónicos es pequeña y existe una simetría que permite el modo de distorsión la cual, a su vez, permite mezclar los estados HOMO y LUMO. Típicamente, esta distorsión opera en varios óxidos metálicos que contienen  $d^0$  cationes como  $\text{Ti}^{\text{IV}}$ ,  $\text{Nb}^{\text{V}}$ ,  $\text{Mo}^{\text{VI}}$  y  $\text{W}^{\text{VI}}$ . Las consecuencias de la distorsión SOJT para la estructura y las propiedades de los óxidos de metales de transición  $d^0$  son notorias.

Se han explorado en cierta medida las consecuencias del efecto SOJT en la estructura y las propiedades de varios óxidos de metales de transición  $d^0$ , lo que ha dado como resultado una variedad de nuevos materiales. Por ejemplo, el reemplazo de carga acoplada,  $2\text{Sr}_2 + \rightarrow \text{Na} + / \text{K}^+ + \text{La}^{3+}$ , ha transformado  $\text{Sr}_2\text{TiO}_4$  y  $\text{Sr}_4\text{Ti}_3\text{O}_{10}$  en óxidos en capas isotípicas,  $\text{NaLaTiO}_4$  y  $\text{K}_2\text{La}_2\text{Ti}_3\text{O}_{10}$ , donde el ordenamiento único de los átomos de metal alcalino monovalentes en el espacio de la capa intermedia da lugar a una nueva química de la capa intermedia y la posibilidad de intercambio de iones.

El patrón de ordenamiento único del álcali y el lantano en estos materiales está claramente dictado por las distorsiones SOJT de octaedros de  $\text{TiO}_6$ . Curiosamente, se ha informado un ordenamiento similar de metales alcalinos en el superconductor  $\text{La}_{2-x}\text{M}_x\text{CuO}_4$  (donde  $\text{M} = \text{Na}, \text{K}$ ) donde los iones de metales alcalinos se ordenan en las capas alternativas entre las hojas de  $\text{Cu} - \text{O}$  en la secuencia  $(\text{La}-\text{O})_2 - \text{CuO}_2 - [(\text{La}/\text{Na}) - \text{O}]_2 - \text{CuO}_2$ . Esto contrasta con los óxidos de cobre de lantano dopados con metales alcalinos tales como  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x\text{CuO}_4$ , donde el estroncio sustituye aleatoriamente al lantano. La similitud de esta distorsión con la del octaedro de  $\text{TiO}_6$  en  $\text{NaLaTiO}_4$  es realmente sorprendente. Esto sugiere la posibilidad de combinar  $\text{Cu}^{\text{II}}$  y  $\text{Ti}^{\text{IV}}$  en óxidos relacionados con perovskitas en los que el FOJT de  $\text{CuO}_6$  y el SOJT de  $\text{TiO}_6$  podrían acoplarse de forma sinérgica para producir nuevos materiales y propiedades [69].

### **2.2.3. Propiedades de las perovskitas**

Las perovskitas poseen una amplia gama de propiedades gracias a su composición química, flexibilidad, distorsiones celulares, valencias de cationes mixtos y no estequiometría de oxígeno [70].

#### **2.2.3.1. Conductividad eléctrica**

La conductividad eléctrica es una propiedad de perovskitas de valencia mixta que contienen un enlace  $\text{B}^{\text{n}+} - \text{O} - \text{B}^{\text{n}+1}$  donde B es unión de metal de transición presente en dos estados de oxidación diferentes. La interacción de los orbitales  $d$  del catión B y los orbitales  $2p$  del oxígeno conduce al intercambio electrón/hueco, a menudo llamado mecanismo de doble intercambio [70].

La conductividad eléctrica de las perovskitas se puede determinar mediante espectroscopia de impedancia electroquímica (EIS) en un amplio intervalo de temperaturas (80-600 °C) y frecuencias (0.01 Hz-1 MHz). Los resultados de la medición se describen con un circuito equivalente basado en la impedancia y espectros de módulo que proporciona una idea de las propiedades físicas (por ejemplo, transiciones térmicas y eléctricas, distribuciones de carga a granel y en los límites de grano) que ocurren dentro de la muestra. La dependencia de la conductividad eléctrica de la frecuencia se suele dividir en dos regiones: (i) una región de meseta a bajas frecuencias correspondiente a la conductividad de corriente continua y (ii) una región de alta frecuencia [71, 72].

### **2.2.3.2. Superconductividad**

La superconductividad es un fenómeno de resistencia eléctrica cero y expulsión de campos de flujo magnético que muestra un material cuando se enfría bajo una temperatura específica. Los primeros materiales reportados fueron las perovskitas de  $\text{La}_2\text{CuO}_4$  y  $\text{La}_{2-x}\text{Sr}_x(\text{Ba}_x)\text{CuO}_4$  ( $x < 0.2$ ), que muestran superconductividad en la región de 30–40 K. Estos materiales poseen una estructura ortorrómbica compuesta por láminas de  $\text{CuO}_2$ , sin embargo, la pérdida de oxígeno de más de 0.6 conduce a la transición de la estructura tetragonal ocasionando finalmente una pérdida de superconductividad [73].

### **2.2.3.3. Propiedades magnéticas**

Las propiedades ferromagnéticas y antiferromagnéticas se pueden observar en perovskitas donde los iones están en estrecho contacto y se ven afectados por los momentos magnéticos de cada uno, es decir, en sistemas magnéticamente concentrados.

En el ferromagnetismo, los momentos magnéticos apuntan en la misma dirección aumentando la susceptibilidad magnética del material. Esto es característico de los metales de transición y sus compuestos. Por otro lado, en materiales antiferromagnéticos, los momentos magnéticos son orientados en direcciones opuestas disminuyendo la susceptibilidad magnética del material. El antiferromagnetismo suele observarse en cerámicas que contienen iones  $\text{Mn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$  y  $\text{Gd}^{3+}$  [74].

### **2.2.3.4. Propiedades catalíticas**

Los catalizadores son materiales que pueden acelerar la reacción al reducir la barrera energética entre reactivos, estados de transición y productos finales. En las perovskitas, el catión de metal de transición en el sitio B tiene el principal papel en la actividad catalítica ya que está presente en múltiples valencias mejorando las propiedades redox del material.

La relación de valencia mixta se puede mejorar adicionalmente mediante la sustitución catiónica del sitio A, que es también responsable de la estabilización de la estructura según el factor de tolerancia de Goldschmidt. Además, las vacantes de oxígeno tienen un papel importante en la oxidación catalítica sobre las perovskitas, ya que la adsorción de oxígeno disociado del aire es facilitada por vacantes de oxígeno en la red [75, 76].

### **2.2.3.5. Radio iónico**

Debido a que los radios iónicos de los elementos del sitio A, son más grandes en comparación con los elementos del sitio B, los dopantes (sitio A) tienen una importancia significativa para mantener una gran red de celdas unitarias. Teóricamente, esta expansión observada en la red puede conducir a la reducción de las barreras de energía lo cual permite una mayor migración de protones, proporcionando una mayor conducción en el material, que se vería reflejada en la disminución del sobrepotencial en el electrodo [77].

### **2.2.4. Perovskitas como materiales de cátodo en SOFCs**

El cátodo en este tipo de celdas, opera en un ambiente oxidante de oxígeno a unos 1000 °C, participando en la reacción de reducción de oxígeno, motivo por el cual, la composición de este electrodo debe cumplir con algunos requisitos, tales como ser eléctricamente conductor, químicamente estable, compatible con el electrolito y lo más importante, debe poseer suficiente porosidad para facilitar el transporte de moléculas de oxígeno de la fase gaseosa a la interfase cátodo/electrolito. El material más popular, que satisface las condiciones mencionadas, son las manganitas de lantano, dopadas con un metal alcalinotérreo [78].

#### **2.2.4.1. Manganitas de Lantano**

Se considera a las manganitas de lantano ( $\text{LaMnO}_3$ ), como uno de los materiales más estudiados y prometedores para su uso como cátodo en SOFCs al poseer la habilidad de distribuir los excesos de oxígeno, manteniendo una alta conductividad.

Estos materiales suelen ser dopados con iones divalentes como *Sr*, *Ca*, *Ba*, entre otros, ya que propician la oxidación del *Mn*, llevándolo a obtener una valencia mixta  $\text{Mn}^{+3}/\text{Mn}^{+4}$  al existir una rotación en el octaedro  $\text{MnO}_6$ , así como el cambio de la longitud y ángulos de los enlaces Mn-O-Mn, generando vacancias en el material, las cuales incrementan la conductividad. Parámetros como el tamaño de los cationes, el dopaje utilizado y la estequiometría del oxígeno, suelen ser quienes determinan las interacciones generadas entre estos elementos.

De acuerdo a lo reportado en trabajos previos, las manganitas  $\text{La}_{1-x}\text{Sr}_x\text{MnO}_3$  (LSM) con un nivel de dopante *Sr* inferior a  $x = 0.2$  normalmente es utilizado. Sin embargo, este presenta ciertas desventajas al interactuar con el electrolito de zirconia estabilizada con itria (YSZ),

ya que con una concentración cercana a  $x = 0.3$ , puede ocurrir a la formación de una fase secundaria de  $\text{SrZrO}_3$  proporcionando una disminución en la conducción, además, siempre existe el riesgo de reacciones químicas de cátodo y electrolito incluso para las bajas concentraciones de este elemento, pero, en el caso de LSM/YSZ esta reacción ocurre a altas temperaturas (alrededor de  $1100\text{ }^\circ\text{C}$ ). Estas desventajas son las que han impulsado al uso de elementos alternativos mencionados anteriormente (*Ca*, *Ba*). Así mismo, las perovskitas en las que el sitio A están dopadas no solo con *Ca* o *Sr*, sino también por iones metálicos de tierras raras como *La*, *Nd*, *Pr*, *Sm*, *Gd*, *Ce*, también son investigadas como posibles materiales de cátodo [79, 80].

Kaur y Singh [81] han presentado una compilación de resultados obtenidos al investigar la conductividad de diferentes tierras raras en perovskitas. La expansión térmica para estos materiales, se encontró relativamente baja en comparación con otros materiales catódicos comunes. Sin embargo, es importante decir que la conductividad eléctrica se midió en un material con solo un 3% de porosidad, pero en la práctica es requerida una porosidad de al menos un 30% para permitir el flujo de gas. De acuerdo a lo anterior, se puede concluir que los materiales LSM dopados en el sitio A, en combinación con el electrolito YSZ, presentan resultados satisfactorios para sus aplicaciones en SOFCs a altas temperaturas de funcionamiento ( $800$  a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ ) [82, 83].

#### **2.2.4.2. Tierras raras y perovskitas**

Las tierras raras corresponden a una serie de elementos químicos pertenecientes al grupo de los lantánidos, nombre asignado por el Lantano al ser el primero de este grupo que está formado por 15 elementos (lantano, cerio, praseodimio, neodimio, prometio, samario, europio, gadolinio, terbio, disprosio, holmio, erbio, tulio, iterbio y lutecio) y escandio e itrio. Los compuestos dopados de tierras raras, constituyen uno de los principales materiales de electrodo que proporcionan resultados favorables en los dispositivos de conversión de energía con altas eficiencias [84].

Nanomateriales dopados con iones de tierras raras, pueden amplificar el espectro de absorción y mejorar la estabilidad del material, debido al rendimiento que presentan. Gao y colaboradores [85], demostraron el papel del dopaje de  $\text{La}^{3+}$  en la capa mesoporosa de  $\text{TiO}_2$ , de un electrodo mesoestructurado, mejorando significativamente la eficiencia del dispositivo.

El análisis sistemático sugirió la relevancia del dopaje del lantano al impulsar la eliminación de oxígeno y la activación de vacantes, aumentando así el voltaje de circuito abierto y la disminución de la resistencia en serie, funcionando en conjunto como una capa mesoporosa.

Los materiales de tierras raras que han sido aplicados en la capa del transporte de electrones, han demostrado cambios efectivos en los niveles de energía del electrón, facilitando la separación de electrones y vacancias, mejorando así la eficiencia del transporte del portador, ampliando su rango de absorción y mejorando la conductividad de los dispositivos. [86, 87]. La incorporación de lantánidos lleva a la formación de cristales de partículas grandes, lo que facilita el contacto en la interfaz entre el transporte de electrones y las capas de la perovskita, mejorando la dinámica del transporte de carga. Otros beneficios de la adición de estos elementos, incluyen el aumento del nivel de energía para la perovskita, la reducción de la resistencia para la transferencia de carga y la disminución de la densidad [88].

Los principales factores que vuelven atractivo a este grupo de elementos al afectar significativamente la absorción de protones y la ionización, son la basicidad que presentan, el contenido de vacantes de oxígeno que proporcionan, la alcalinidad y el radio iónico del catión. Es importante tener en cuenta que existe un alto grado de correlación entre estos factores y un solo ajuste puede tener un efecto domino en la eficiencia del cátodo [89].

### 3. Estado del Arte

Las celdas de combustible son objeto de estudio para su desarrollo como fuentes alternativas de energía, llevándose a cabo investigaciones que proponen distintos métodos de síntesis para la obtención de materiales de electrodo que aporten características favorables para su funcionamiento. Se han publicado diversos trabajos que fungen como base para los diferentes tipos de celda, tal es el caso de **Shakir y col.** [90], donde se proporciona una recopilación acerca de las celdas de combustible, dando información sobre los retos que presentan en la actualidad y los beneficios que aportan, realizando un análisis general sobre los diferentes tipos que existen y su costo-beneficio, así como la eficiencia que podrían presentar y sus posibles aplicaciones. El progreso de la investigación en SOFC, la rápida evolución de nuevos materiales y el desarrollo de instrumentos avanzados han llevado colectivamente a la selección de parámetros que al ser controlados logran afectar directamente los resultados deseados para su desempeño.

En su trabajo, **Ahmad y col.** [54], reportaron los efectos de la temperatura de sinterización (1000 °C) en la estructura, tamaño de partícula y conductividad para la obtención de materiales de electrodo con nanoestructuras en SOFC. Las caracterizaciones de estos materiales se realizaron mediante difracción de rayos X (DRX) y espectroscopía de fotoelectrones emitidos de rayos X (XPS), concluyendo la obtención de materiales con tamaños de partícula de 50-60 nm, reconociendo que los materiales nanoestructurados son un aporte prometedor para su uso en temperaturas intermedias (400~600 °C).

Dentro de los materiales de electrodo de interés, se encuentran los de estructura tipo perovskita, siendo  $\text{LaMnO}_3$  una red adecuada para ser dopadas con tierras raras y producir materiales catódicos para mejorar la compatibilidad con el electrolito y la cinética de la reacción de reducción de oxígeno, ya que la sustitución del lantano por otro ion modifica

directamente sus características debido a nuevas interacciones en los enlaces La-O y Mn-O. **Zuzic y col.** [67] presentan una revisión de su papel en la ciencia y tecnología de la cerámica, mostrando esta estructura como la más versátil en el área.

Existen varios métodos de síntesis reportados y analizados para estos materiales, los cuales nos aportan diferentes propiedades y resultados. **Rosales y col.** [69], se realizó una revisión de los métodos libres de disolventes utilizados para sintetizar una composición única de perovskitas mezcladas en estado sólido. Se discutieron los mecanismos conocidos para la difusión de iones involucrados en estas transformaciones, resumiendo los principales beneficios y características, analizando su aplicación en la preparación de catión mixto y/o haluro mixto en perovskitas, concluyendo que se pueden preparar una variedad de perovskitas de haluros mezclados mediante métodos de estado sólido, incluyendo perovskitas de haluro mixto, catión mixto y haluro mixto-catión mixto, así como perovskitas de tamaños nanométricos con una brillante y estrecha emisión de fotoluminiscencia.

Si bien diversas rutas pueden ser empleadas para sintetizar materiales tipo perovskita, como la reacción en estado sólido, la coprecipitación, técnicas hidrotermales, el secado por aspersión y congelación, y el proceso sol-gel, la selección del método de síntesis es extremadamente importante para el desempeño del material de electrodo. **Athayde y col.** [60], realizaron un análisis extenso sobre las aportaciones que cada proceso proporciona al material final, puesto que se ha establecido que, para condiciones de operación similares con un compuesto particular, los compuestos sintetizados por diferentes métodos dan como resultado diferentes valores para el flujo de oxígeno. Claramente, la microestructura única obtenida por cada método tiene un gran impacto en la conducción iónica y electrónica.

Los resultados comparativos en esta investigación revelan que todos los materiales exhiben una única formación de fase con tamaños de cristalitas en el intervalo de los nanómetros y que la porosidad, el tamaño de partícula y la microestructura de los cuerpos sinterizados dependen en gran medida de la metodología de preparación. Las muestras que han sido sintetizadas por métodos de combustión y sol-gel presentan tamaños de partículas más pequeños y mayor porosidad después de la sinterización que las obtenidas de la síntesis en estado sólido; sin embargo, la conductividad eléctrica se ha reportado muy similar para los tres métodos.

**Yu y col.** [91], sintetizaron una perovskita de  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (LSCFN) por el método sol-gel, caracterizando el material mediante las técnicas de espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS), difracción de rayos X (DRX) y microscopio electrónico de barrido (MEB) con el fin de estudiar la electrocatálisis de la reacción de reducción de oxígeno, determinando su conductividad térmica y determinando la actividad electroquímica mediante espectroscopía de impedancia electroquímica. Los resultados obtenidos muestran una mayor cristalinidad del material a temperaturas mayores a los 900 °C. Revelaron que el compuesto sintetizado retiene la estructura de doble perovskita en un intervalo de temperatura de 300~900 °C y no se detectan cambios estructurales ni segregación de fase indicando la buena estabilidad estructural de las muestras.

**Del Toro y col.** [92] muestra la preparación de una perovskita nanocristalina  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$  mediante el método Pechini. El procedimiento de síntesis se optimizó variando la temperatura de calcinación y los resultados revelaron la descomposición del precursor de resina confirmando la formación de la fase de perovskita a partir de 600 °C con morfología esférica (<50 nm) y, posteriormente, aumentaron el tamaño del cristal a temperaturas más altas.

Empleando el método anterior, **Jussara V. y col.** [93] sintetizaron una perovskita de  $\text{CeNb}_3\text{O}_9$  a diferentes temperaturas de calcinación (600, 800 y 1000 °C). Los geles precursores se sometieron a una segunda calcinación a 600, 800 y 1000 °C para obtener perovskita a diferentes temperaturas. Estos materiales se caracterizaron mediante difracción de rayos X (DRX), análisis termogravimétrico (TGA), fisisorción de  $\text{N}_2$ , microscopía electrónica de barrido (MEB) acoplada con espectroscopía de dispersión de energía (EDS), espectroscopía de reflectancia difusa (DRS-UV-vis) y de infrarrojo transformado de Fourier (FTIR). Los resultados mostraron la formación de perovskitas solo a 1000 °C y  $\text{Nb}_2\text{O}_5$ - $\text{CeO}_2$  óxidos mixtos a temperaturas más bajas con algunas características interesantes.

También se encuentran estudios que proponen las técnicas de caracterización esenciales para poder determinar las propiedades de nuestro material, como en el caso de **Li y col.** [94], quienes estudiaron las propiedades morfológicas y estructurales por DRX, MEB, BET y análisis termogravimétrico diferencial, incorporando el calentamiento por microondas en el proceso de sol-gel utilizando glicina como agente acomplejante en la síntesis de perovskitas

de  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}(\text{Fe})\text{O}_{3-x}$ . Los resultados experimentales mostraron que la sustitución parcial del Fe por Co con una fracción molar mayor a 0.2 mejora la estabilidad de la perovskita; pero, sobre todo, que tanto el agente acomplejante como la síntesis por microondas ayudan a disminuir el tiempo de calentamiento y aumentan el rendimiento de la perovskita.

**Guo y col.** [83], estudiaron las propiedades térmicas y electroquímicas de la perovskita de  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+y}$  a diferentes fracciones molares ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ), buscando determinar los efectos del Mn. Se estudió la estructura cristalina (DRX, MEB), la estabilidad térmica (TGA) y coeficiente de expansión térmica (CET). Las propiedades electroquímicas de las celdas de combustible como su conductividad electrónica fueron medidas por el método de 4 puntas utilizando el método de van der Pauw. Los resultados de DRX mostraron que los parámetros de red incrementaron al aumentar la fracción molar  $x$  de 0.1 a 0.3, aunque la estructura cristalina no cambia.

**Ferrel-Álvarez y col.** [40] sintetizaron perovskitas base tierras raras con el fin de realizar una optimización en el transporte iónico-electrónico requerido para las propiedades catalíticas del material de electrodo (cátodo) en las SOFC. Se realizaron análisis de espectroscopia de impedancia electroquímica en pastillas LPCM/YSZ en intervalos de temperatura de 600-800 °C. Se determinó que a mayores temperaturas, el material presenta una conductividad más alta, requiriendo por tanto una menor energía de activación, obteniendo los mejores resultados a una temperatura de 800 °C.

Como conclusión, es sabido que la importancia de las celdas de combustible de estado sólido, al ser combinadas con nanomateriales sintetizados, presentan una mejor eficiencia. Al analizar los métodos de síntesis, se pueden resaltar las principales técnicas de caracterización, así como los intervalos de temperatura de mayor influencia e importancia para el análisis y desarrollo de estos nanomateriales, por tal motivo y de acuerdo a la información, en este trabajo de investigación se plantea sintetizar materiales mediante el método Pechini, obteniendo perovskitas que serán evaluadas y caracterizadas de manera estructural, morfológica y electroquímicamente para su empleo en materiales de electrodo (cátodo) para celdas de combustible.

## 4. Metodología

Para la obtención de materiales de electrodo (cátodo) se sintetizaron materiales tipo perovskita mediante el método Pechini.

### 4.1. Síntesis de perovskitas

Se prepararon muestras de perovskitas de  $La_{1-x-y}Ln_xCa_yMnO_3$ , empleando como precursores los siguientes compuestos:

- Nitrato de samario (III) hexahidratado
- Nitrato de cerio (III) hexahidratado
- Nitrato de praseodimio (III) hexahidratado
- Nitrato de calcio tetrahidratado
- Nitrato de lantano (III) hexahidratado
- Nitrato de manganeso (II) hidratado

Se pesaron estequiométricamente las cantidades de los elementos de La, Ln (Ce, Sa, Pr), Ca y  $MnO_3$  para la obtención de los polvos de material tipo perovskita, con las relaciones que se muestran en la tabla 2.1 y de acuerdo con la siguiente ecuación,

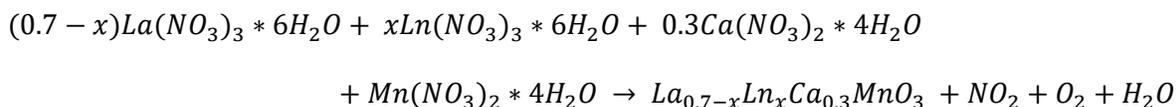


Tabla 4.1. Matriz experimental para la síntesis de perovskitas.

$La_{0.7-x}$	$Ln_x$ (Ln = Pr, Sm, Ce)
0.6	0.1
0.4	0.3
0.2	0.5
0.1	0.6

#### 4.1.1. Método Pechini

En el método Pechini, los precursores se mezclaron con ácido cítrico (3:1 AC/cationes metálicos) y etilenglicol (2:1 EG/CA) en relaciones molares para formar un complejo citrato metálico. Los nitratos junto con el AC, se disuelven en agua desionizada, manteniéndose en agitación constante a determinada temperatura, posteriormente se agrega el etilenglicol gota por gota.

La agitación y temperatura deben ser constantes, para ayudar a acelerar la reacción, durante al menos 4 horas y hasta eliminar el exceso de disolvente formando una resina intermedia. Continuando con una etapa de calcinación del material a 450 °C se obtiene un polvo oscuro, el cual se llevará a una temperatura de 1000 °C durante 6 horas para su tratamiento térmico. El procedimiento experimental se muestra en la Figura 4.1.

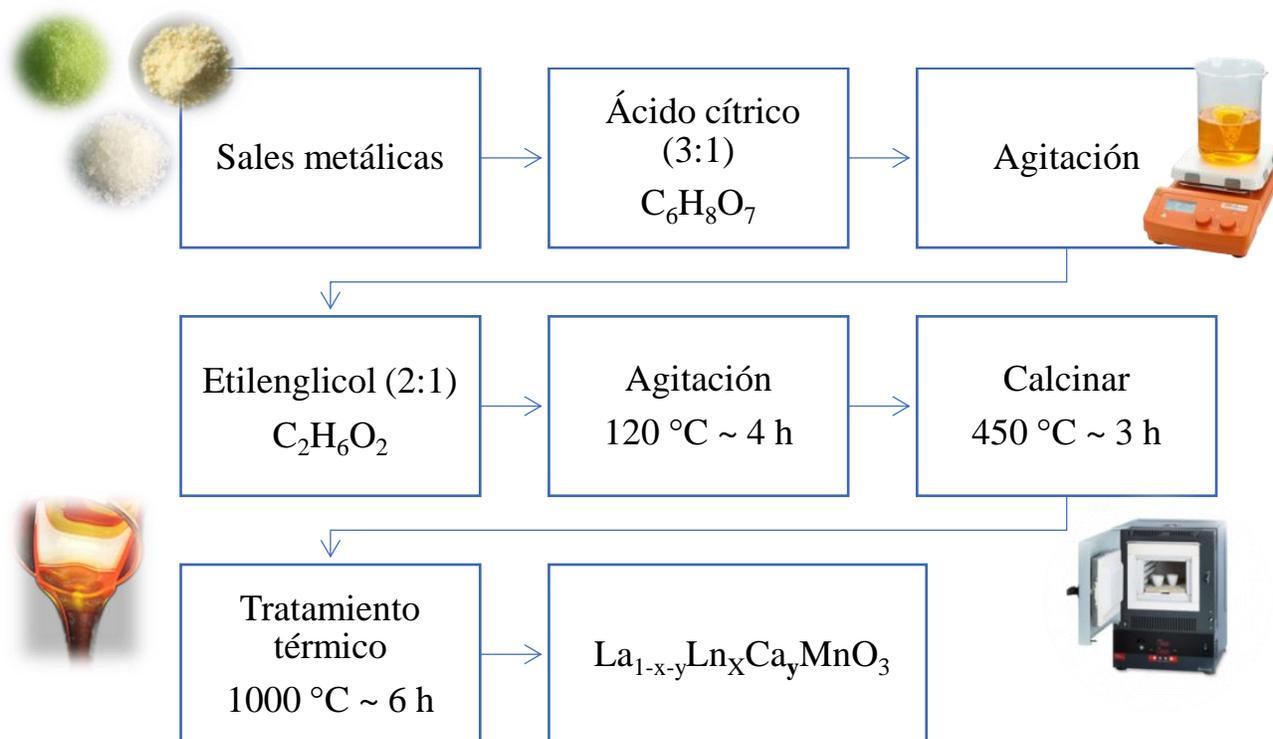


Figura 4.1. Diagrama del procedimiento experimental: Método Pechini.

Las condiciones iniciales propuestas fueron modificadas para cada uno de los elementos empleados. En la tabla 4.2 podemos observar los tiempos de reacción final obtenido para los distintos procesos. Para el Praseodimio, no existieron cambios relevantes de acuerdo a las condiciones y tiempos señalados; además, en el caso del samario se observó una reacción exotérmica por lo cual los parámetros fueron modificados para poder realizar la síntesis adecuadamente. La misma situación se presentó al emplear el cerio como el elemento dopante, ocasionando modificaciones en los tiempos de reacción.

Tabla 4.2. Tiempos de reacción de síntesis.

<b>Síntesis</b>	<b>T °C / tiempo (agitación)</b>	<b>Secado / Calcinación T °C / tiempo</b>	<b>Tratamiento térmico T °C / tiempo</b>	<b>Tiempo Total</b>
<b>Praseodimio</b>	~ 120 °C / 4 h	450 °C / 3 h	1000 °C / 6 h	13 h
<b>Samario</b>	~ 90 °C / 5 h	~ 150 °C / 30 min ~ 250 °C / 1h ~ 450 °C / 3h	1000 °C / 6 h	15 h 30 min
<b>Cerio</b>	~100 °C / 3 h	~ 150 °C / 30 min ~ 250 °C / 45 min ~ 450 °C / 3h	1000 °C / 6 h	13 h 15 min

Aun cuando el tiempo de síntesis fue modificado para cada uno de los elementos propuestos, se observó consistencia en las diferentes etapas del método al obtener la resina intermedia esperada y el polvo al final del tratamiento térmico.

## **4.2. Caracterización estructural**

### **4.2.1. Difracción de rayos X (DRX).**

Se caracterizaron los polvos sintetizados por medio de DRX en un difractómetro de rayos X (figura 4.2), Bruker D2 Lynx eye utilizando una configuración Bragg-Brentano ( $\theta$ -2 $\theta$ ), voltaje de 40 kV, corriente de 40  $\mu$ A y  $K\alpha$ -Cu ( $\lambda = 1.5406 \text{ \AA}$ ), en configuración de polvos con el fin de determinar las fases de la perovskita sintetizada. Con esta técnica se determinó el sustrato de manera correcta, observando que las señales cristalográficas coincidan con la carta cristalográfica de las perovskitas correspondientes.



Figura 4.2 Diffractómetro de rayos x

#### **4.2.1.1. Análisis Rietveld**

Es un análisis cuantitativo que consiste en ajustar un modelo teórico a un patrón experimental de difracción de rayos X utilizando el método de mínimos cuadrados, hasta obtener el mejor ajuste posible entre ambos. Los criterios tomados en cuenta durante el refinamiento indicaron si el modelo es acertado. Este refinamiento se llevó a cabo con los patrones de difracción que se obtuvieron del análisis de difracción de rayos X y para realizarlo se empleó el software: Fullprof [95].

#### **4.2.2. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X (XPS)**

Los espectros XPS son obtenidos cuando una muestra es irradiada por rayos X, al tiempo que se mide la energía cinética y el número de electrones que escapan de la superficie del material analizado. Este análisis se emplea para conocer los estados de valencia, porcentaje atómico y la composición elemental de la superficie de los polvos. El análisis se llevó a cabo en un equipo POHIBOS-100, con condiciones previamente establecidas: longitud de onda (Al) 1486.6 eV, presión de  $10^{-8}$  Torr y un escaneo de baja intensidad de 1200 a 0 eV con un paso de 1 eV, para posteriormente realizar un escaneo de alta resolución para cada uno de los elementos.

### 4.3. Caracterización morfológica

#### 4.3.1. Microscopía electrónica de barrido (MEB)

El microscopio electrónico de barrido nos ofrece información sobre la morfología de la muestra y características de la superficie. El análisis se realizó en un equipo SEM (microscopio electrónico de barrido, scanning electron microscopy) modelo JEOL JSM-6701F a 10 kV (figura 4.3).

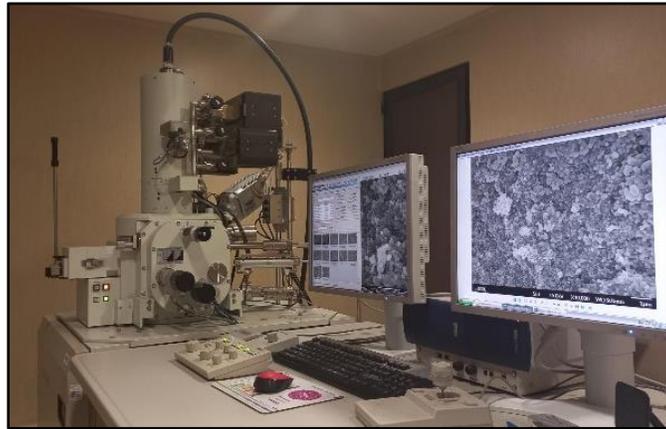


Figura 4.3 Microscopio electrónico de barrido.

#### 4.4. Análisis BET

El área específica de los polvos de las perovskitas sintetizadas fue determinada mediante el análisis BET (Brunnaer – Emmet – Teller), el cual se basa en la adsorción de un gas en la superficie y la cantidad de gas que se adsorbe a una presión dada lo cual permite determinar el área de la superficie. La adsorción física generada por la muestra a analizar, es el resultado de las fuerzas de Van der Waals generadas entre las moléculas del gas adsorbido y la superficie que adsorbe.

#### 4.5. Coeficiente de Expansión Térmica

Es una propiedad dependiente de la temperatura, que incrementa gradualmente al aumentar la misma y se define como el incremento fraccional en distancia por unidad de incremento de temperatura. Su unidad de medición es el  $K^{-1}$ . Para determinar el coeficiente de expansión térmica se requiere la medición de dos parámetros físicos en la muestra, bajo un ciclo térmico, una de las técnicas más empleadas es la dilatometría.

#### 4.6. Caracterización eléctrica y electroquímica

Las perovskitas sintetizadas se compactaron para la obtención de pastillas, mediante un prensado de los polvos (figura 4.4) a una presión de  $4 \text{ t/m}^2$ , durante 5 minutos, para después sinterizar a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 5 horas, para la realización de pruebas eléctricas y de espectroscopía de impedancia electroquímica. Para complementar la caracterización y poder conocer mejor su estructura y morfología, las pastillas obtenidas se analizaron mediante las técnicas de difracción de rayos X y microscopía electrónica de barrido.



Figura 4.4 Prensa empleada para compactar los polvos de las perovskitas.

##### 4.6.1. Método de las 4 puntas

Se realizaron mediciones eléctricas por el método de las 4 puntas, sobre las pastillas sinterizadas a  $1000 \text{ }^\circ\text{C}$  y a temperatura ambiente, obteniendo valores de resistividad y conductividad, en un arreglo lineal y sobre los extremos de la pastilla, en dos equipos distintos variando la potencia de medición (figura 4.5).



Figura. 4.5. Equipos empleados para medición de 4 puntas, a) arreglo lineal b) en los extremos.

#### 4.6.2. Método de van der Pauw

Esta técnica nos proporciona resultados acerca de la movilidad, concentración de portadores y resistividad de la muestra a analizar, las cuales pueden tener una forma regular o irregular, ya sea en pastillas o películas delgadas. Consiste en medir un voltaje a través de la muestra, el cual es producido como resultado de aplicar una corriente y así determinar la resistividad del material. Para este análisis se empleó un equipo efecto Hall (figura 4.6) con una corriente de 1 mA y a temperatura ambiente.

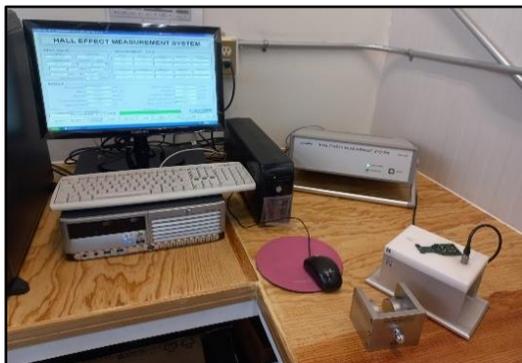


Figura 4.6 Equipo efecto Hall, mediciones de Van der Pauw

#### 4.6.3. Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

Es el procedimiento experimental más comúnmente usado, donde se aplica una señal de potencial (E) a un electrodo y se mide su respuesta en corriente (I) a diferentes frecuencias. Esta prueba electroquímica se realizó en un equipo Solartron, tomando mediciones a diferentes temperaturas (500 a 900 °C), con un intervalo de frecuencia de  $10^6$  a  $10^0$  Hz con 10 puntos de década de frecuencia aplicando un potencial de 0.5 V. Con esta prueba se obtuvo la conductividad iónica, ya que, al existir una relación entre ésta y las resistencias de carga totales, ayudará a determinar el comportamiento del material.



Figura 4.7 Equipo Solartron.

---

---

## 5. Resultados

### 5.1. Caracterización estructural de materiales, Difracción de rayos x

#### 5.1.1 Praseodimio

La muestra obtenida en función de la composición de praseodimio en distintas proporciones fue analizada mediante la técnica mencionada y se discute a continuación. Dependiendo de la temperatura aplicada y el oxígeno presente, este tipo de materiales puede cristalizar en diferentes simetrías siendo las más comunes cúbica, ortorrómbica y monoclinica. En la figura 5.1, se observan los patrones obtenidos del material sintetizado con una concentración de praseodimio a 0.1, 0.3, 0.5 y 0.6, mostrando las señales características de la fase ortorrómbica de este compuesto (carta PDF 490416), notando que existen señales que refieren fases secundarias relacionadas a los óxidos o las posibles fases del lantano (véase apéndice A).

Empleando la ecuación de Scherrer (1) se realizaron los cálculos para obtener el tamaño de cristalita:

$$L = \frac{K\lambda}{(\beta \cos\theta)} \quad (1)$$

donde  $L$  es el tamaño en nm,  $\lambda$  es la longitud de onda,  $\beta$  es el ancho a media altura (FWHM) y  $\theta$  es el ángulo de difracción de Bragg. Los resultados muestran valores en distintos intervalos para cada una de las muestras, coincidiendo todas en ser mayor a los 60 nm

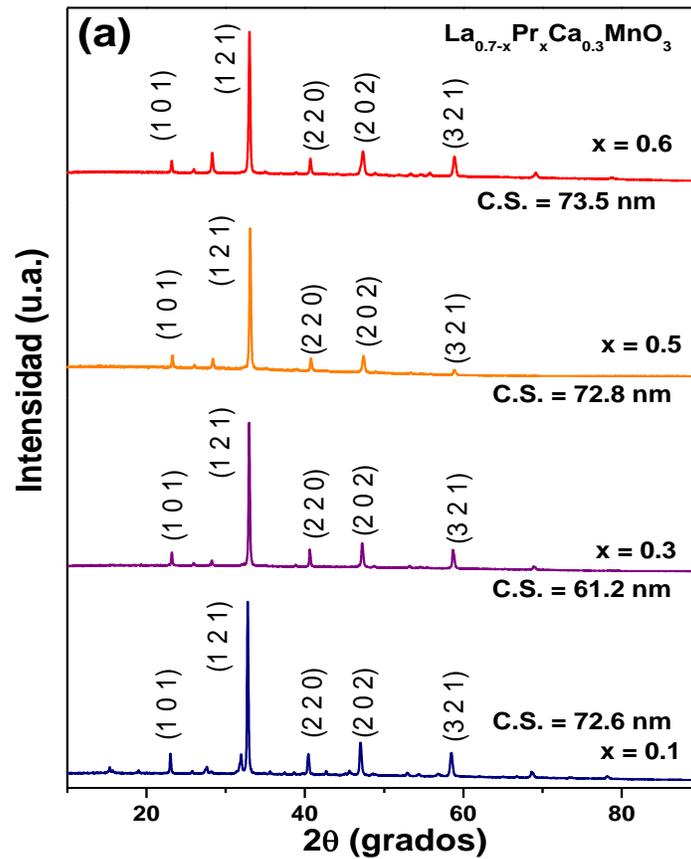


Figura 5.1. Difractogramas obtenidos para la perovskita de praseodimio.

### 5.1.2. Samario

En particular para este elemento, no se ha encontrado reportada en la literatura información acerca esta estructura empleándolo como sustituto del lantano por el método de síntesis propuesto. No obstante, se ha probado que es funcional para la obtención de este tipo de materiales de acuerdo con los patrones experimentales obtenidos mediante la caracterización de difracción de rayos X. En la figura 5.2, se observan los patrones de los polvos obtenidos con unas concentraciones de samario a 0.1, 0.3, 0.5 y 0.6, mostrando las señales características de la fase ortorrómbica (carta PDF 490416) aunque para este elemento, se aprecia un ligero desplazamiento de las mismas, además de que algunas de éstas señales presentan menor intensidad; al igual que con el praseodimio, se observa que existen

perturbaciones que podrían interpretarse como señales correspondientes a fases secundarias relacionadas con el lantano (véase anexo A). Así mismo, empleando la ecuación de Scherrer se calcularon los tamaños de cristalita en base a la señal más representativa de cada uno de los difractogramas. Los resultados obtenidos muestran los tamaños calculados en un intervalo de 64 a 72 nm.

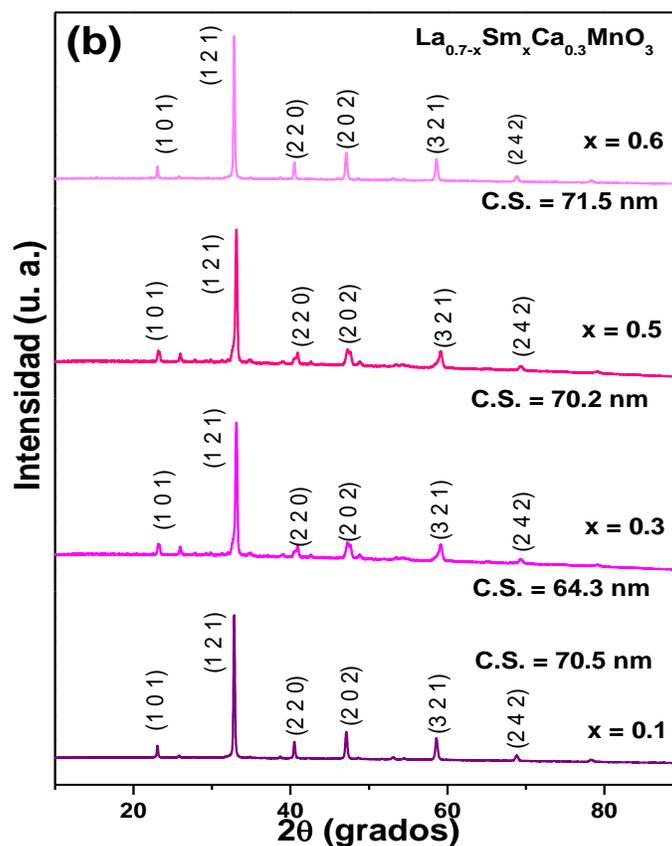


Figura 5.2. Difractogramas obtenidos para la perovskita de samario

### 5.1.3. Cerio

En el caso del cerio, se observan los patrones de los polvos obtenidos en la Figura 5.3, con las mismas concentraciones empleadas para los lantánidos anteriores (0.1, 0.3, 0.5 y 0.6), mostrando señales similares propias de un material que presenta la fase ortorrómbica (carta PDF 490416), aunque ligeramente con un desplazamiento sobre el eje “y” hacia la izquierda

debido a la sustitución del elemento, presentándose de manera más notoria que con el elemento anterior. Existe información reportada para perovskitas como material de electrodo que trabajan con las composiciones propuestas, sin embargo, las combinaciones con distintos elementos (Sr, Ba, Co) han presentado la formación de otro tipo de fases, siendo hasta el momento muy pocas aquellas que presenten una fase ortorrómbica. Al igual que con los dopajes anteriores, en los difractogramas obtenidos se observa la formación de algunas señales secundarias.

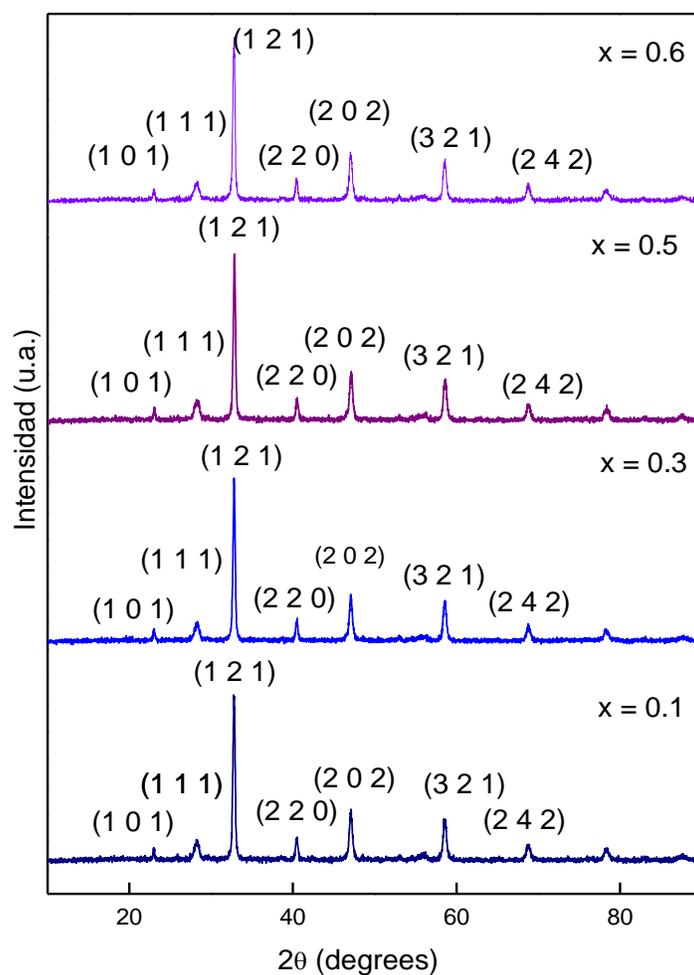


Figura 5.3. Difractogramas obtenidos para la perovskita de cerio.

Se observa una mejora en la intensidad de las reflexiones a medida que aumenta el contenido de iones *Sm*, *Pr*, *Ce* lo que indica una mejora en la cristalinidad en el material. El tamaño de cristalita no mostró una tendencia clara con la sustitución de cationes (*Pr* o *Sm*), sin embargo, ambos coinciden en que utilizando una composición de  $x = 0.3$ , se puede llegar a un tamaño mínimo en las muestras. La contradicción con otras perovskitas de lantano reportadas previamente, donde se observa un aumento progresivo en el tamaño del cristal con la cantidad de catión dopante,  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  (30-49 nm), resalta la importancia tanto del tamaño de los radios iónicos como de la cantidad de catión durante la sustitución de *La* para formar perovskitas tipo  $\text{ABO}_3$  [91].

El análisis DRX se realizó antes de aplicar el tratamiento térmico propuesto; de manera que, los difractogramas no mostraban ninguna señal representativa de la muestra, por lo cual se concluye que una alta temperatura aplicada (1000 °C en este caso) es la que lleva finalmente a la formación de la estructura deseada. Aun cuando las fases secundarias se observan en los diagramas, se considera que las muestras presentan una buena estabilidad química después del tiempo de tratamiento.

Las distancias interplanares se midieron a partir de las señales observadas, empleando la ley de Bragg usando  $\lambda = 1.5406$  siendo reportadas en la tabla 5.1 para praseodimio, 5.2 para samario y 5.3 para cerio.

Tabla 5.1. Distancias interplanares calculadas para las muestras de Pr.

		Señal 1	Señal 2	Señal 3	Señal 4	Señal 5	
<b>Pr</b>	0.1	2θ	22.91	32.54	40.22	46.71	58.08
		Sin θ	0.1985	0.2801	0.3438	0.3964	0.4854
		d (Å)	3.8806	2.7501	2.2405	1.9432	1.5869
	0.3	2θ	23.34	32.54	40.95	46.97	59.05
		Sin θ	0.2022	0.2801	0.3497	0.3985	0.4928
		d (Å)	3.8096	2.7501	2.2027	1.9330	1.5631
	0.5	2θ	23.03	32.66	40.99	46.95	59.28
		Sin θ	0.1996	0.2811	0.3501	0.3983	0.4945
		d (Å)	3.8592	2.7403	2.2002	1.9340	1.5577
	0.6	2θ	23.29	33.53	41.05	46.83	59.29
		Sin θ	0.2018	0.2884	0.3506	0.3973	0.4946
		d (Å)	3.8171	2.6709	2.1971	1.9388	1.5574

Tabla 5.2. Distancias interplanares calculadas para las muestras de Sm.

		Señal 1	Señal 2	Señal 3	Señal 4	Señal 5	Señal 6	
<b>Sm</b>	0.1	2θ	22.89	32.19	40.71	47.46	58.24	69.03
		Sin θ	0.1984	0.2772	0.3478	0.4064	0.4866	0.5666
		d (Å)	3.8826	2.7789	2.2148	1.8954	1.5830	1.3595
	0.3	2θ	23.52	33.21	40.3	47.95	59.6	69.68
		Sin θ	0.2038	0.2857	0.3444	0.4063	0.4969	0.5712
		d (Å)	3.7797	2.6962	2.2366	1.8959	1.5502	1.3486
	0.5	2θ	23.46	33.31	41.13	47.81	59.62	69.69
		Sin θ	0.2032	0.2866	0.3512	0.4052	0.4971	0.5713
		d (Å)	3.7908	2.6877	2.1933	1.9010	1.5496	1.3483
	0.6	2θ	23.21	32.86	40.61	47.28	58.89	69.27
		Sin θ	0.2011	0.2828	0.347	0.4009	0.4915	0.5683
		d (Å)	3.8304	2.7238	2.2199	1.9214	1.5672	1.3554

Tabla 5.3 Distancias interplanares calculadas para las muestras de Ce.

		Señal 1	Señal 2	Señal 3	Señal 4	Señal 5	Señal 6	Señal 7	
<b>Ce</b>	0.1	2θ	22.85	28.065	32.72	40.27	47.05	58.48	68.88
		Sin θ	0.1980	0.2424	0.2816	0.3442	0.3991	0.4884	0.5655
		d (Å)	3.8904	3.1778	2.7354	2.2379	1.9301	1.5772	1.3622
	0.3	2θ	22.85	28.31	32.73	40.54	47.051	58.49	68.63
		Sin θ	0.1980	0.2445	0.2817	0.3464	0.3991	0.4885	0.5637
		d (Å)	3.8904	3.1505	2.7345	2.2237	1.9301	1.5769	1.3665
	0.5	2θ	23.11	28.32	33.0	40.55	47.8	58.74	68.71
		Sin θ	0.2002	0.2446	0.2840	0.3465	0.4051	0.4904	0.5642
		d (Å)	3.8477	3.1492	2.7123	2.2231	1.9015	1.5708	1.3653
	0.6	2θ	23.29	28.53	33.05	40.73	47.82	58.75	68.88
		Sin θ	0.2018	0.2464	0.2844	0.3479	0.4053	0.4905	0.5655
		d (Å)	3.8171	3.1262	2.7085	2.2141	1.9006	1.5704	1.3622

Si bien no se observa un cambio notorio en los valores de estas distancias entre las distintas composiciones empleadas para el dopaje de estos materiales, si es posible apreciar la diferencia que presentan de un elemento a otro. Comparado con la literatura, las distancias interplanares calculadas de los materiales sintetizados coinciden con lo esperado, atribuyendo las diferencias a el cambio que existe en la estructura cristalina debido a la sustitución del catión realizada en cada caso.

## 5.2. Análisis Rietveld

El refinamiento Rietveld es un método en donde varios parámetros se iteran para acoplar los datos cristalográficos de DRX siendo de las mejores aproximaciones para caracterizar materiales nanocristalinos y extraer información sobre la celda unitaria y la cantidad cuantitativa de la fase de la muestra medida [67, 90]. En los materiales preparados, en las composiciones menores, se pueden observar señales bastante estrechas que podrían corresponder a fases secundarias formadas durante el proceso de sinterización; pero tienden a desaparecer con altas adiciones de *Pr* y *Sm*. Para confirmar la formación de la fase secundaria, se llevó a cabo el refinamiento de Rietveld utilizando el software FullProf Suite 64 [95] y una función pseudo-Voigt para compensar las contribuciones de tensión o tamaño al ensanchamiento de la señal. Se realizó el refinamiento a partir de un sistema ortorrómbico con un grupo espacial  $Pnma$  determinando los diferentes parámetros de la celda unitaria, las posiciones y coordenadas atómicas  $x$  y  $z$  para los elementos correspondientes. En la tabla 5.4 se muestran los parámetros de refinamiento obtenidos para la muestra con praseodimio; los valores obtenidos para el samario se muestran en la tabla 5.5 y para cerio en la tabla 5.6. Los espectros correspondientes, se presentan de la figura 5.4 a 5.15.

Los resultados representaron una variación en la ocupación del sitio que se reflejó en una correlación entre la ocupación y la cantidad molar de estos elementos. Hay una reducción en el volumen de la celda del material obtenido con el aumento de  $x$ . También muestran diferencias de los parámetros de red en dependencia de la composición. El incremento de *Pr*, *Sm* o *Ce* en las perovskitas sintetizadas incrementa el parámetro  $a$  y disminuye  $b$  y  $c$ , confirmando la existencia de estructura ortorrómbicas distorsionadas.

Tabla 5.4. Parámetros estructurales obtenidos mediante el refinamiento Rietveld, praseodimio.

Composición	0.1	0.3	0.5	0.6
<b>Pr</b>				
Fase	<b>Ortorrónica</b>			
$a$ (Å)	$5.4562 \pm 0.0104$	$5.4451 \pm 0.0002$	$5.6690 \pm 0.0989$	$5.5231 \pm 0.0044$
$b$ (Å)	$7.7201 \pm 0.0195$	$7.8190 \pm 0.0414$	$7.8571 \pm 0.0784$	$7.7930 \pm 0.0124$
$c$ (Å)	$5.5641 \pm 0.0398$	$5.4651 \pm 0.0275$	$5.4761 \pm 0.1242$	$5.4810 \pm 0.0231$
$\alpha = \beta = \gamma$	90	90	90	90
$R_{\text{exp}}$ (%)	$7.63 \pm 0.0094$	$7.62 \pm 0.0094$	$7.58 \pm 0.0204$	$7.53 \pm 0.0134$
$R_p$ (%)	$20.30 \pm 0.0469$	$20.40 \pm 0.0816$	$20.80 \pm 0.2160$	$20.70 \pm 0.0816$
$R_{\text{wp}}$ (%)	$14.20 \pm 0.0469$	$14.30 \pm 0.0469$	$15.50 \pm 0.1244$	$15.80 \pm 0.0816$
$(\chi^2)$	$3.481 \pm 0.0025$	$3.523 \pm 0.0082$	$4.167 \pm 0.0720$	$4.419 \pm 0.0206$
Volumen (Å <sup>3</sup> )	$234.36 \pm 2.6928$	$232.67 \pm 2.1100$	$243.94 \pm 2.2871$	$235.91 \pm 1.0393$
Posiciones atómicas				
x (La, Pr, Ca)	0.0084	0.0120	0.0180	0.0290
y (La, Pr, Ca)	0.25	0.25	0.25	0.25
z (La, Pr, Ca)	0.0049	0.0015	0.0042	0.0016

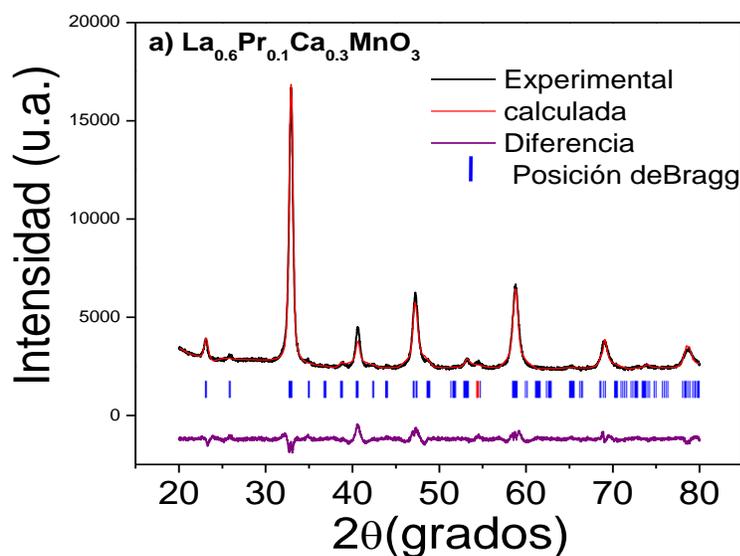


Figura 5.4. Perfil de refinamiento Rietveld obtenido para el material sintetizado con  $Pr x = 0.1$ .

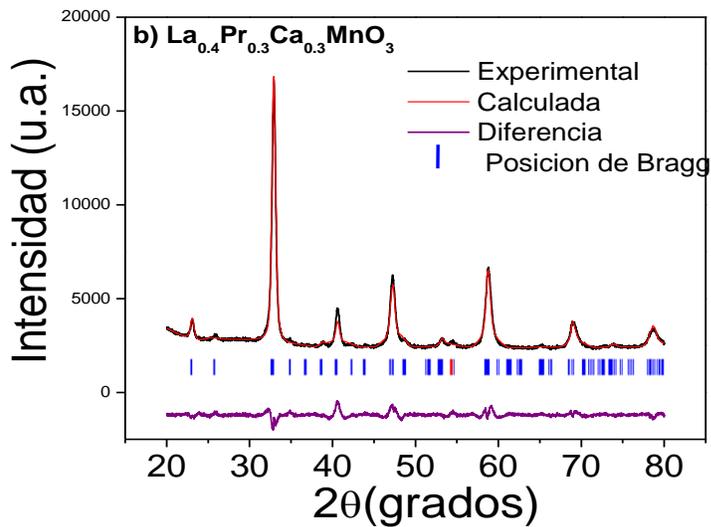


Figura 5.5. Perfil de refinamiento Rietveld obtenido para el material sintetizado con  $Pr x = 0.3$

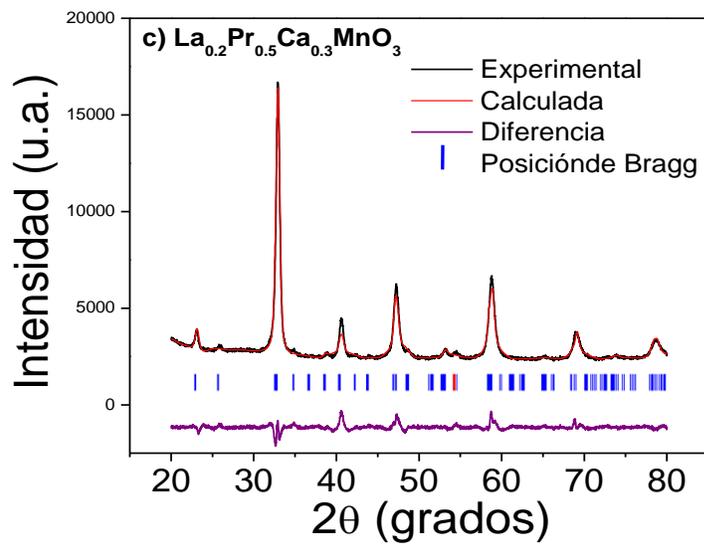


Figura 5.6. Perfil de refinamiento Rietveld obtenido para el material sintetizado con  $Pr x = 0.5$

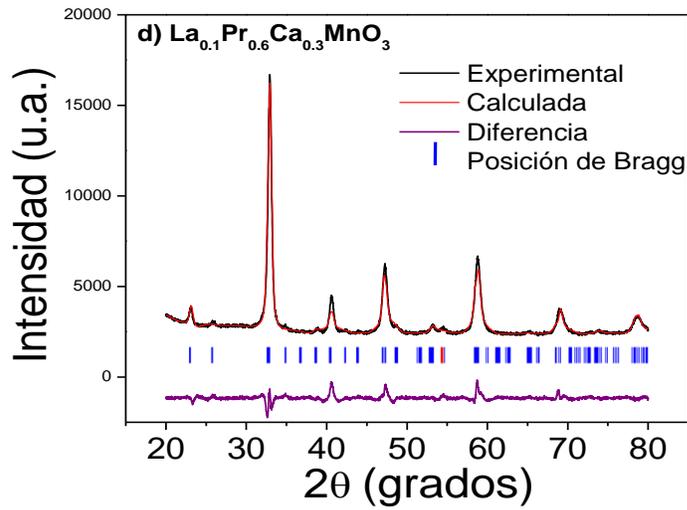


Figura 5.7. Perfil de refinamiento Rietveld obtenido para el material sintetizado con  $Pr x = 0.6$ .

Tabla 5.5. Parámetros estructurales obtenidos mediante el refinamiento Rietveld, samario

Composición	0.1	0.3	0.5	0.6
<b>Sm</b>				
Fase	<b>Ortorrónica</b>			
$a$ (Å)	$5.447 \pm 0.0075$	$5.450 \pm 0.0019$	$5.434 \pm 0.0104$	$5.445 \pm 0.0015$
$b$ (Å)	$7.724 \pm 0.0022$	$7.723 \pm 0.0035$	$7.732 \pm 0.0160$	$7.735 \pm 0.0111$
$c$ (Å)	$5.412 \pm 0.0108$	$5.404 \pm 0.0025$	$5.421 \pm 0.0090$	$5.409 \pm 0.0123$
$\alpha = \beta = \gamma$	90	90	90	90
$R_{exp}$ (%)	$7.72 \pm 0.0201$	$7.62 \pm 0.0103$	$7.62 \pm 0.0101$	$7.68 \pm 0.0150$
$R_p$ (%)	$26.00 \pm 0.1000$	$24.00 \pm 0.2550$	$23.30 \pm 0.3500$	$24.80 \pm 0.1000$
$R_{wp}$ (%)	$19.80 \pm 0.0402$	$18.70 \pm 0.1150$	$18.40 \pm 0.3050$	$18.70 \pm 0.1500$
$(\chi^2)$	$3.60 \pm 0.1042$	$4.28 \pm 0.172$	$3.75 \pm 0.657$	$5.31 \pm 0.0323$
Volumen (Å <sup>3</sup> )	$227.761 \pm 0.426$	$227.518 \pm 0.717$	$227.821 \pm 0.9680$	$227.850 \pm 0.9204$
Posiciones atómicas				
$x$ (La, Sm, Ca)	0.0091	0.0168	0.0231	0.0229
$y$ (La, Sm, Ca)	0.25	0.25	0.25	0.25
$z$ (La, Sm, Ca)	0.0038	0.0054	0.0023	0.0036

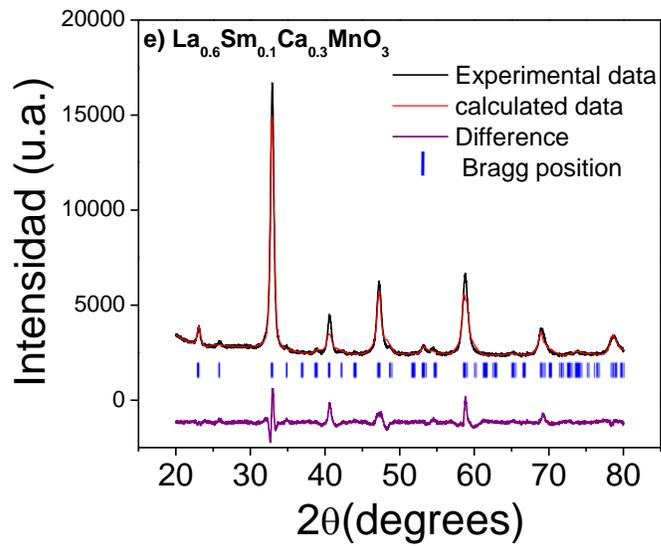


Figura 5.8. Perfil de refinamiento Rietveld obtenido para el material sintetizado con  $Sm\ x = 0.1$ .

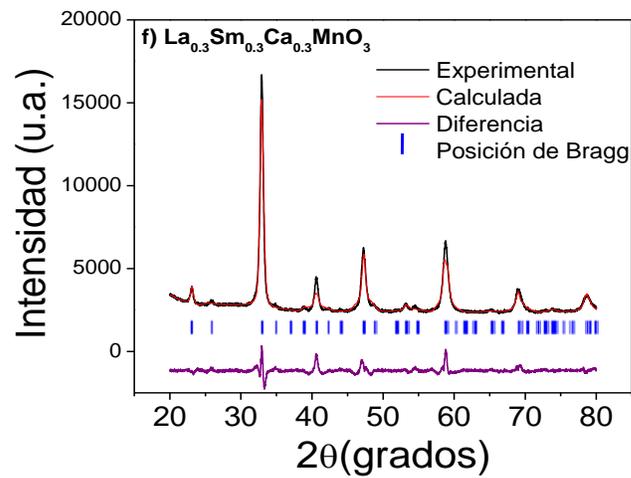


Figura 5.9. Perfil de refinamiento Rietveld obtenido para el material sintetizado con  $Sm\ x = 0.3$ .

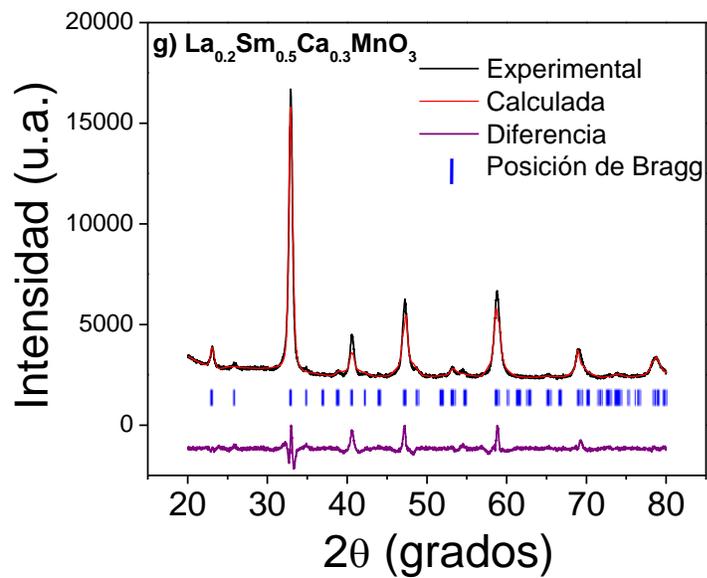


Figura 5.10. Perfil de refinamiento Rietveld obtenido para el material sintetizado con  $Sm\ x = 0.5$ .

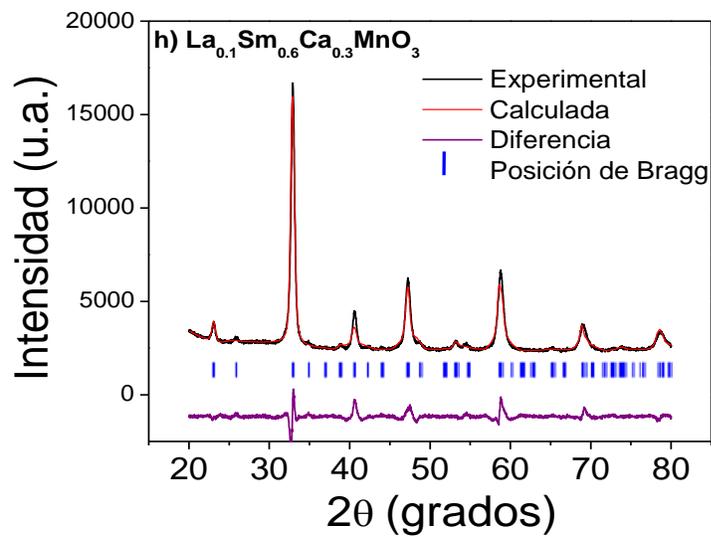


Figura 5.11. Perfil de refinamiento Rietveld obtenido para el material sintetizado con  $Sm\ x = 0.6$ .

Tabla 5.6. Parámetros estructurales obtenidos mediante el refinamiento Rietveld, cerio

Composición	0.1	0.3	0.5	0.6
	Ce			
Fase	Ortorrónica			
$a$ (Å)	$5.678 \pm 0.0016$	$5.694 \pm 0.0129$	$5.512 \pm 0.0154$	$5.792 \pm 0.0105$
$b$ (Å)	$7.722 \pm 0.0022$	$7.728 \pm 0.0044$	$7.731 \pm 0.0164$	$7.801 \pm 0.0115$
$c$ (Å)	$5.601 \pm 0.0197$	$5.620 \pm 0.0063$	$5.419 \pm 0.0095$	$5.632 \pm 0.0142$
$\alpha = \beta = \gamma$	90	90	90	90
$R_{\text{exp}}$ (%)	$7.72 \pm 0.0201$	$7.62 \pm 0.0103$	$7.62 \pm 0.0101$	$7.68 \pm 0.0150$
$R_p$ (%)	$26.00 \pm 0.1000$	$24.00 \pm 0.2550$	$23.30 \pm 0.3500$	$24.80 \pm 0.1000$
$R_{\text{wp}}$ (%)	$19.80 \pm 0.0402$	$18.70 \pm 0.1150$	$18.40 \pm 0.3050$	$18.70 \pm 0.1500$
$(\chi^2)$	$5.718 \pm 0.1025$	$6.877 \pm 0.0169$	$4.92 \pm 0.0555$	$7.952 \pm 0.0295$
Volumen (Å <sup>3</sup> )	$242.57 \pm 0.8326$	$247.29 \pm 1.9717$	$235.181 \pm 1.7950$	$254.47 \pm 1.4206$
Posiciones atómicas				
x (La, Sm, Ca)	0.0091	0.0168	0.0231	0.0229
y (La, Sm, Ca)	0.25	0.25	0.25	0.25
z (La, Sm, Ca)	0.0038	0.0054	0.0023	0.0036

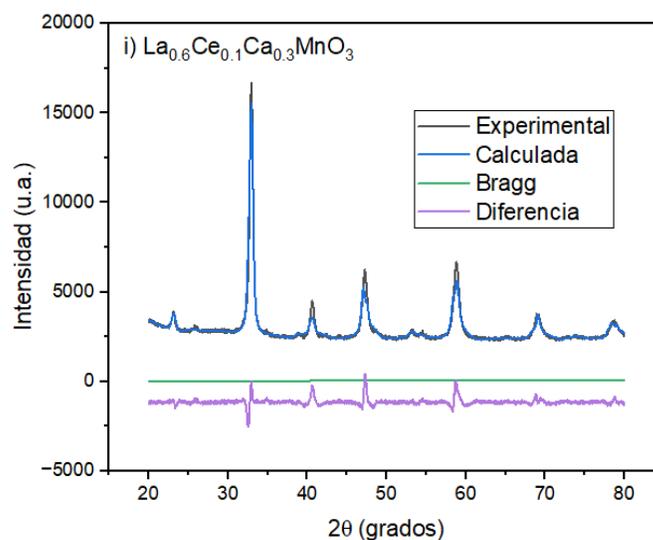


Figura 5.12. Perfil de refinamiento Rietveld obtenido para el material sintetizado con  $Ce$   $x = 0.1$ .

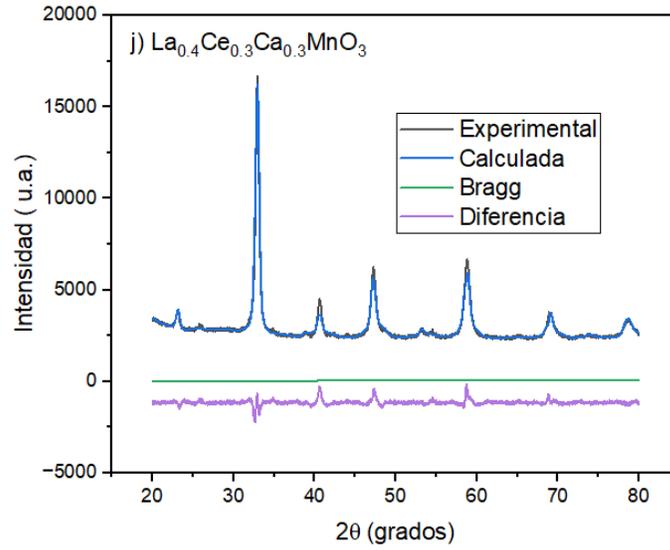


Figura 5.13. Perfil de refinamiento Rietveld obtenido para el material sintetizado con  $Ce\ x = 0.3$ .

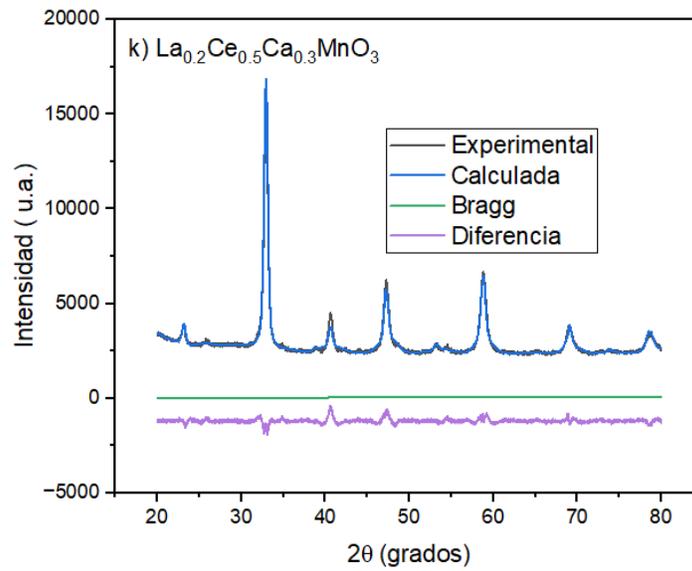


Figura 5.14. Perfil de refinamiento Rietveld obtenido para el material sintetizado con  $Ce\ x = 0.5$ .

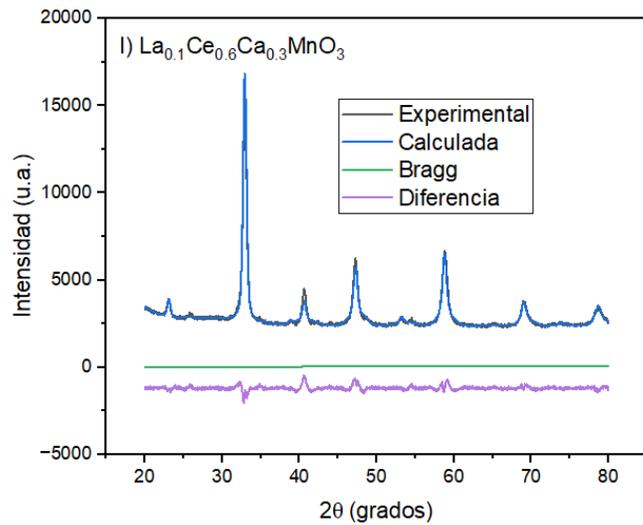


Figura 5.15. Perfil de refinamiento Rietveld obtenido para el material sintetizado con  $Ce x = 0.6$ .

Con los datos obtenidos mediante el refinamiento y empleando el software Vesta 3.5.7<sup>®</sup> [96], se obtuvo la visualización de la celda para con los tres diferentes elementos (figura 5.16, 5.17 y 5.18).

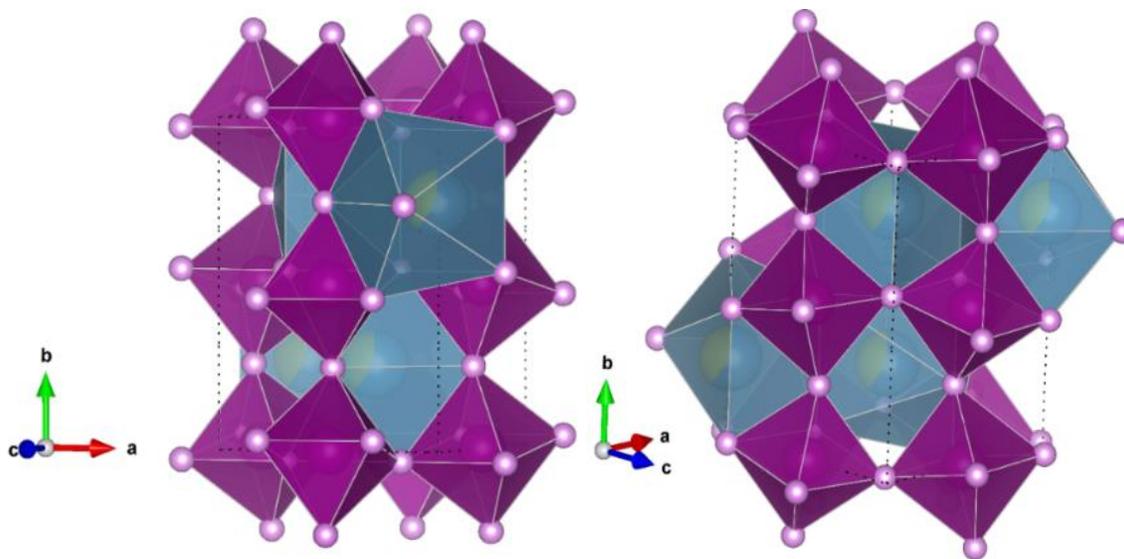


Figura 5.16. Celda unitaria dibujada con los parámetros obtenidos: praseodimio.

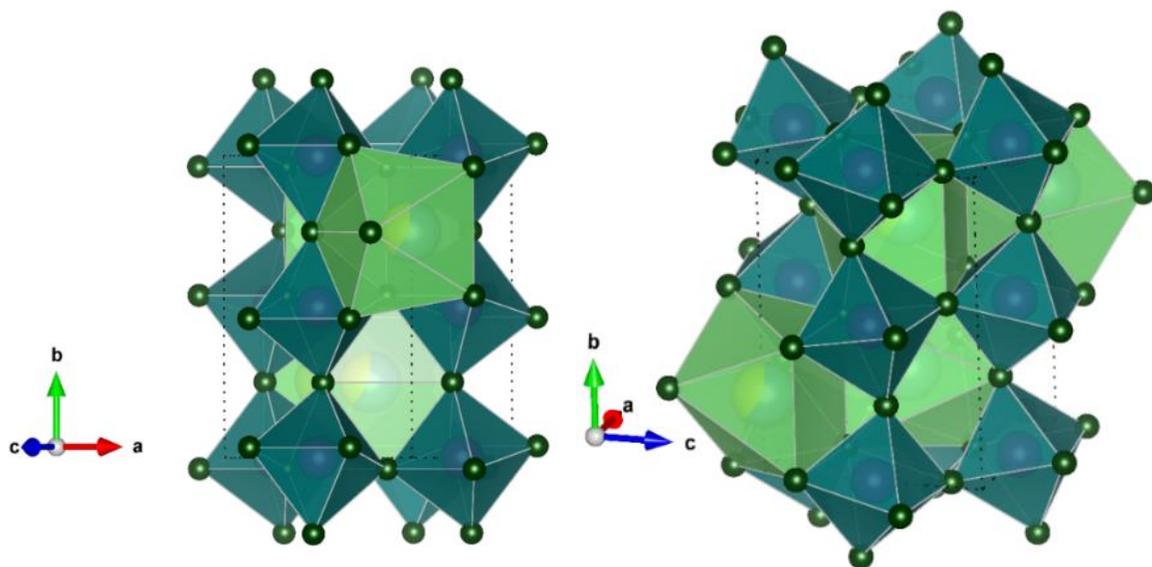


Figura 5.17. Celda unitaria dibujada con los parámetros obtenidos: samario.

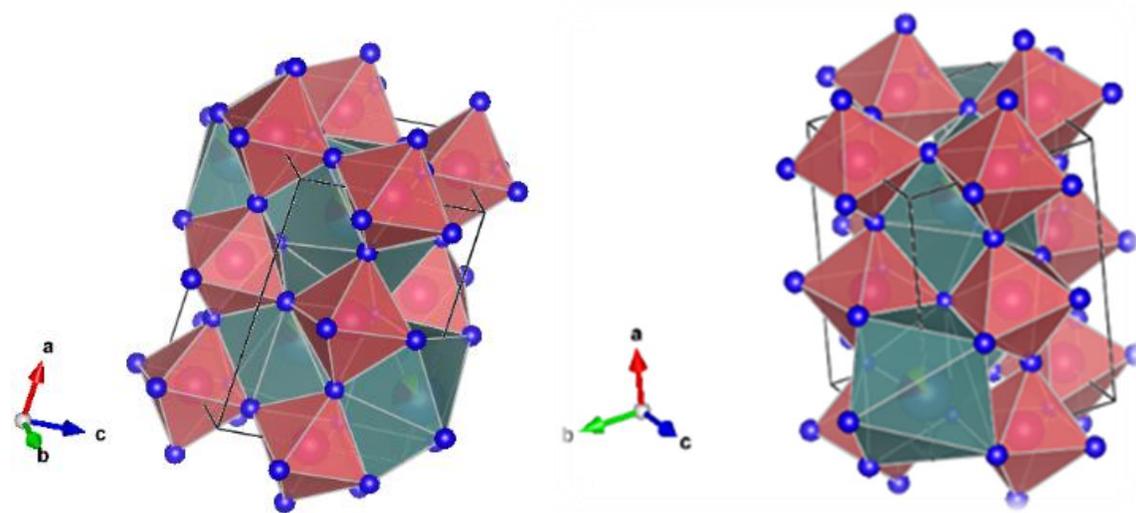


Figura 5.18. Celda unitaria dibujada con los parámetros obtenidos: cerio.

Se determinó que la celda unitaria de los materiales sintetizados es ortorrómbica, independientemente de la cantidad de catión (*Pr*, *Sm*, *Ce*) utilizada, sin embargo, al visualizar la celda con los valores obtenidos para los parámetros *a*, *b* y *c*, se puede apreciar en ambas una distorsión similar, ocasionada por la sustitución de *La*, obteniendo así las distancias en el enlace *Mn-O*, siendo reportadas en la tabla 5.7. Los cambios generados en estos enlaces ocasionan una distorsión en la estructura.

Tabla 5.7. Distancia de los enlaces Mn – O.

Enlace	Distancia Mn-O / Å											
	La <sub>0.7-x</sub> Pr <sub>x</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>				La <sub>0.7-x</sub> Sm <sub>x</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>				La <sub>0.7-x</sub> Ce <sub>x</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>			
	0.1	0.3	0.5	0.6	0.1	0.3	0.5	0.6	0.1	0.3	0.5	0.6
<b>I1</b>	1.968	1.964	1.968	1.968	1.962	1.966	1.962	1.966	1.999	1.996	1.999	1.997
<b>I2</b>	1.960	1.951	1.962	1.963	1.954	1.952	1.951	1.951	1.940	1.942	1.940	1.941
<b>I3</b>	1.968	1.964	1.968	1.968	1.962	1.966	1.962	1.966	1.999	1.996	1.999	1.997
<b>I4</b>	1.960	1.951	1.962	1.963	1.954	1.952	1.951	1.951	1.940	1.942	1.940	1.941
<b>I5</b>	1.957	1.969	1.957	1.956	1.970	1.967	1.972	1.971	1.971	1.968	1.970	1.968
<b>I6</b>	1.957	1.969	1.957	1.956	1.970	1.967	1.972	1.971	1.971	1.968	1.970	1.968
<b>Angulo (°)</b>	Mn-O <sub>x</sub> -Mn				Mn-O <sub>x</sub> -Mn				Mn-O <sub>x</sub> -Mn			
<b>O1</b>	157.57	157.45	157.58	157.44	157.46	157.47	157.42	157.45	159.21	159.32	159.22	159.31
<b>O2</b>	156.56	156.91	156.52	156.81	156.87	156.89	156.94	156.95	158.76	158.81	158.79	158.77

En las figuras 5.19 y 5.20, se observan las estructuras del material tipo perovskita y los sitios en el octaedro formado por los átomos de *Mn* y *O*.

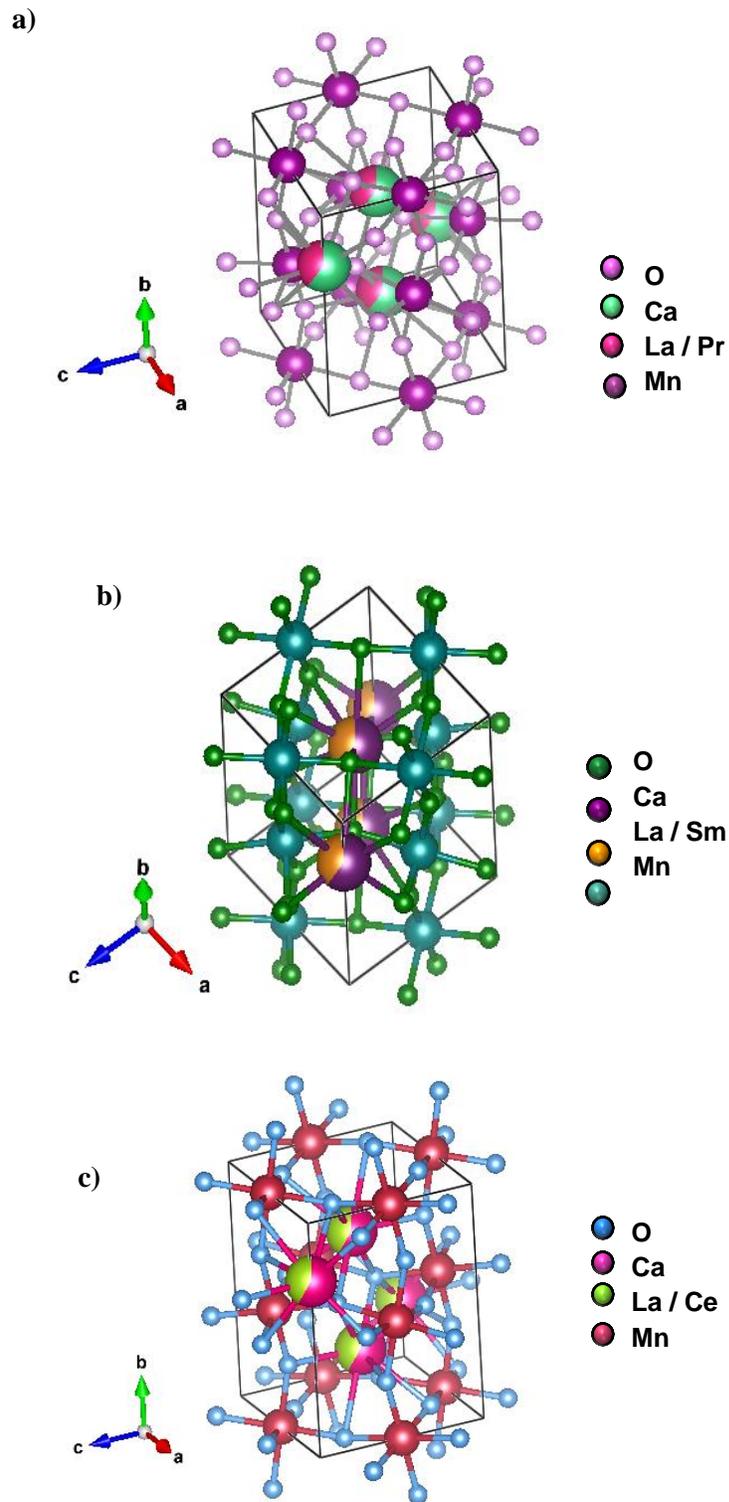


Figura 5.19. Estructura de la celda, átomos y enlaces para a)  $\text{La}_{0.7x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$   
 b)  $\text{La}_{0.7x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  c)  $\text{La}_{0.7x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

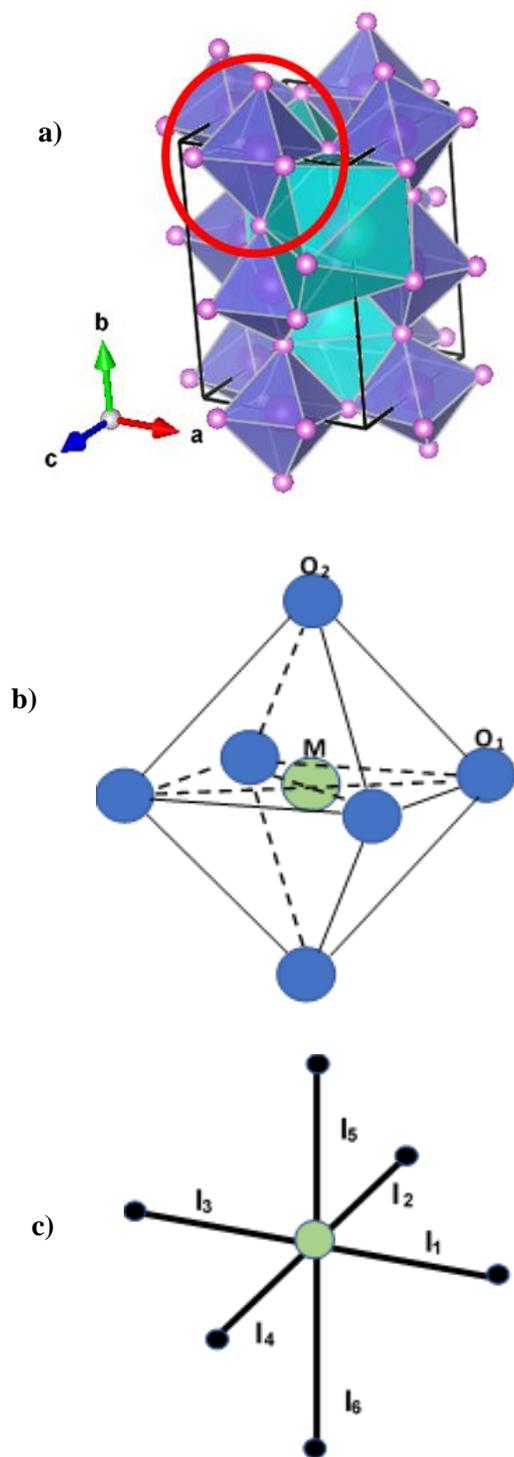


Figura 5.20. a) Geometría de  $\text{La}_{0.7x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ . b) Octaedro  $\text{MnO}_6$  c) Longitudes enlace Mn-O.

Se ha reportado esta tendencia para perovskitas dopadas con estroncio [97] en donde el refinamiento demostró que los parámetros de las celdas unitarias  $a$  y  $c$  incrementaban al aumentar la cantidad de  $Sr$ , mientras que el parámetro  $b$  disminuía, obteniendo una estructura ortorrómbica distorsionada, correlacionada con el efecto de Jahn-Teller (JT) que modifica el ion  $Mn^{+3}$  en el  $Mn$  octaédrico.

Jahn Teller propuso que las moléculas degeneradas no lineales no pueden ser estables y que cualquier molécula altamente simétrica pasará por una distorsión geométrica para reducir su simetría y así disminuir su energía. Este tipo de efecto se presenta para el catión  $Mn^{+3}$  [98]. En las manganitas  $ABMnO_3$  los electrones conductores residen en los orbitales 3d de  $Mn^{+3}$ . Debido a su estructura, el ion  $Mn$  se localiza en el centro octaédrico y los orbitales degenerados 3d de  $Mn$  están fuertemente hibridados con los orbitales 2p del  $O$  [99].

Se realizó una evaluación del grado de distorsión y estabilidad utilizando los cationes sustitutos en la perovskita de manganita de lantano a través del factor de tolerancia de Goldschmit ( $t$ ), (Figura 5.21, 5.22). El factor antes mencionado ha utilizado como criterio para la formación de la estructura tipo perovskita y para la estimación de la compatibilidad entre los iones que forman la estructura cristalina [101]. El factor de tolerancia puede ser definido en términos de la siguiente fórmula  $t = (r_A + r_O) / (\sqrt{2} (r_B + r_O))$  considerando  $r_A$  y  $r_B$  como el radio iónico de los sitios A y B, siendo  $r_O$  el radio iónico del anión [102].

De acuerdo con este factor, se forma una estructura de perovskita ideal cuando  $t = 1$  adoptando una estructura cúbica compacta; mientras que la deformación geométrica y las distorsiones del cristal ocurren cuando  $t$  se desvía del valor ideal ( $t \neq 1$ ) [102]. Así, la estabilidad en la fase cúbica se puede alcanzar cuando  $0.9 \leq t \leq 1.0$ , mientras que una fase hexagonal o tetragonal se ha caracterizado cuando  $t > 1$  [103]. Finalmente, valores inferiores a 0.9 presentan una fase ortorrómbica o romboédrica [70].

Los factores de tolerancia de Goldschmit calculados para las perovskitas preparadas se encontraron en un intervalo de 0,908-0,887 para la sustitución parcial de  $La$  con  $Ln$  como cationes de sustitución. Los valores  $t$  concuerdan bien con la formación de fases ortorrómbicas, pero también indican una estabilidad adecuada. Otra observación interesante

es que un aumento en la composición del dopaje aplicado provoca una reducción en los valores de  $t$ , aunque dicha reducción no es suficiente para perder la estabilidad de la perovskita  $ABO_3$ .

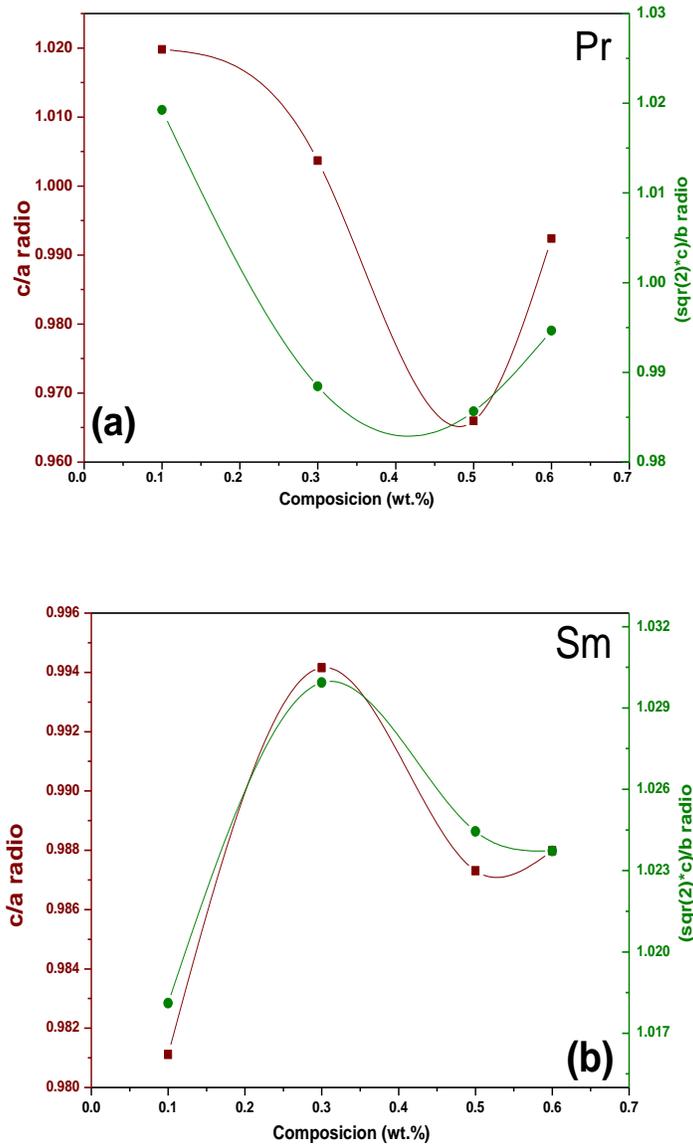


Figura 5.21 Evaluación de la distorsión en la celda para los diferentes lantánidos

$$c/a \text{ y } \sqrt{2} c/b \text{ a) Pr, b) Sm}$$

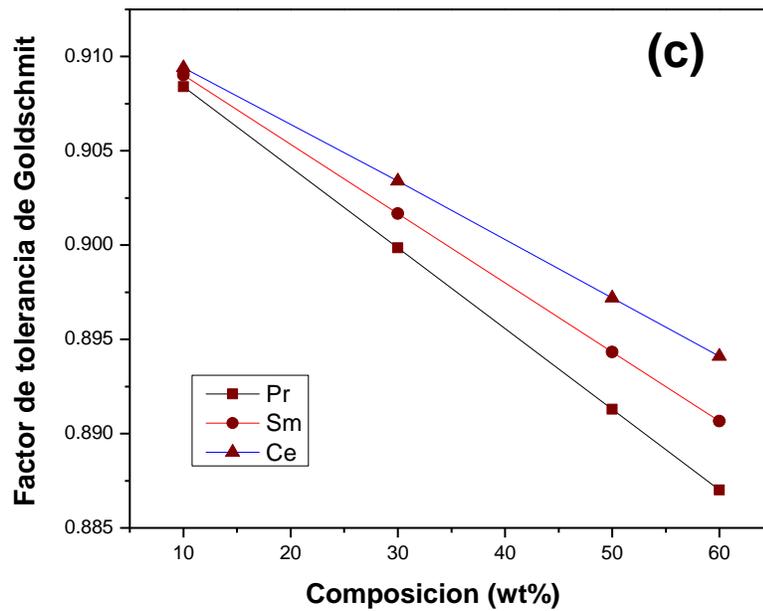
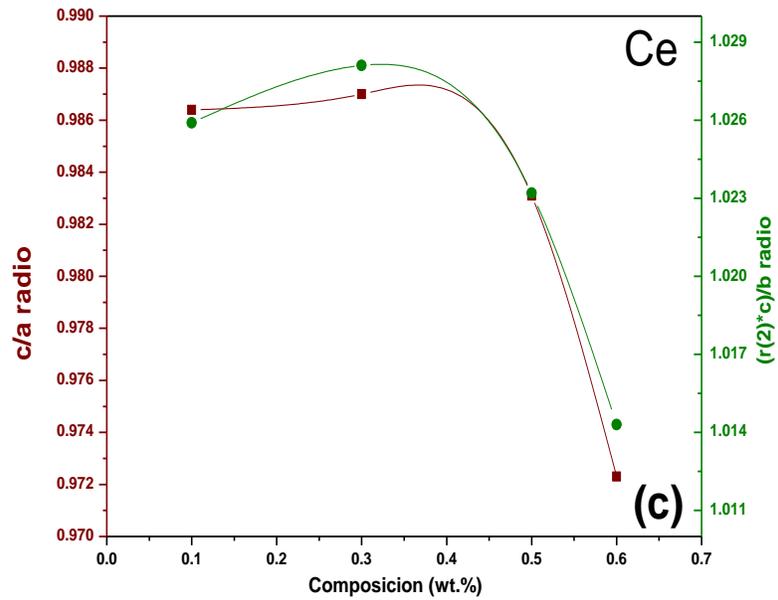


Figura 5.22. Evaluación de la distorsión en la celda para  $c/a$  y  $\sqrt{2}c/b$  c) Ce; d) Factor de tolerancia de Goldschmit para las distintas composiciones.

### 5.3 Microscopía electrónica de barrido

El análisis morfológico de las perovskitas con los 3 cationes de sustitución (*Pr*, *Sm*, *Ce*) y después de aplicar un proceso de sinterización a 1000 °C, fue realizado a diferentes aumentos mediante microscopía electrónica de barrido (SEM), Figura 5.23 y 5.24. Independientemente del catión empleado, la morfología de los polvos obtenidos fue bastante similar con una formación granular aglomerada observando un tamaño uniforme que oscila entre los 200-300 nm de longitud; por consiguiente, se obtuvo una morfología más compacta con la adición de mayores cantidades. Como consecuencia, se puede observar que estos conjuntos presentan una morfología menos porosa con partículas bien conectadas, que son beneficiosas para la difusión y reducción de oxígeno, siendo evidente que el proceso de sinterización resulta beneficioso para la formación de estos huecos o poros.

Se han reportado micrografías con una formación similar como material adecuado para el cátodo SOFC a temperatura intermedia. Estas observaciones también coincidieron en que la sustitución de *La* por *Sm* puede ser una alternativa para mejorar el rendimiento electroquímico en dispositivos SOFC; además, la uniformidad observada en todas las muestras sugiere un control adecuado durante el proceso de síntesis y sinterización.

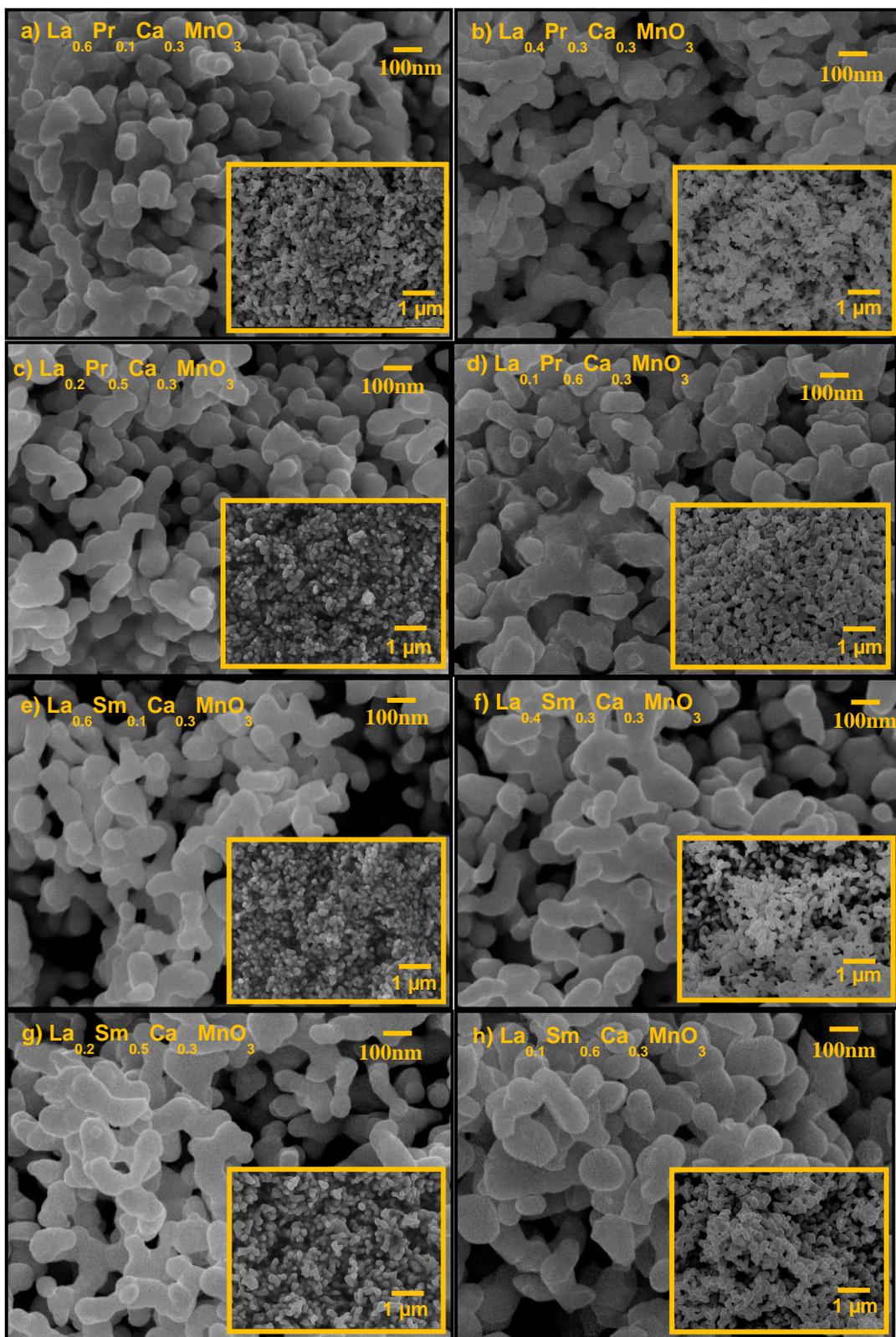


Figura 5.23. Imágenes de SEM obtenidas para  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  y  $\text{La}_{0.7-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $x = 0.1, 0.3, 0.5$  y  $0.6$ ) con tratamiento térmico a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

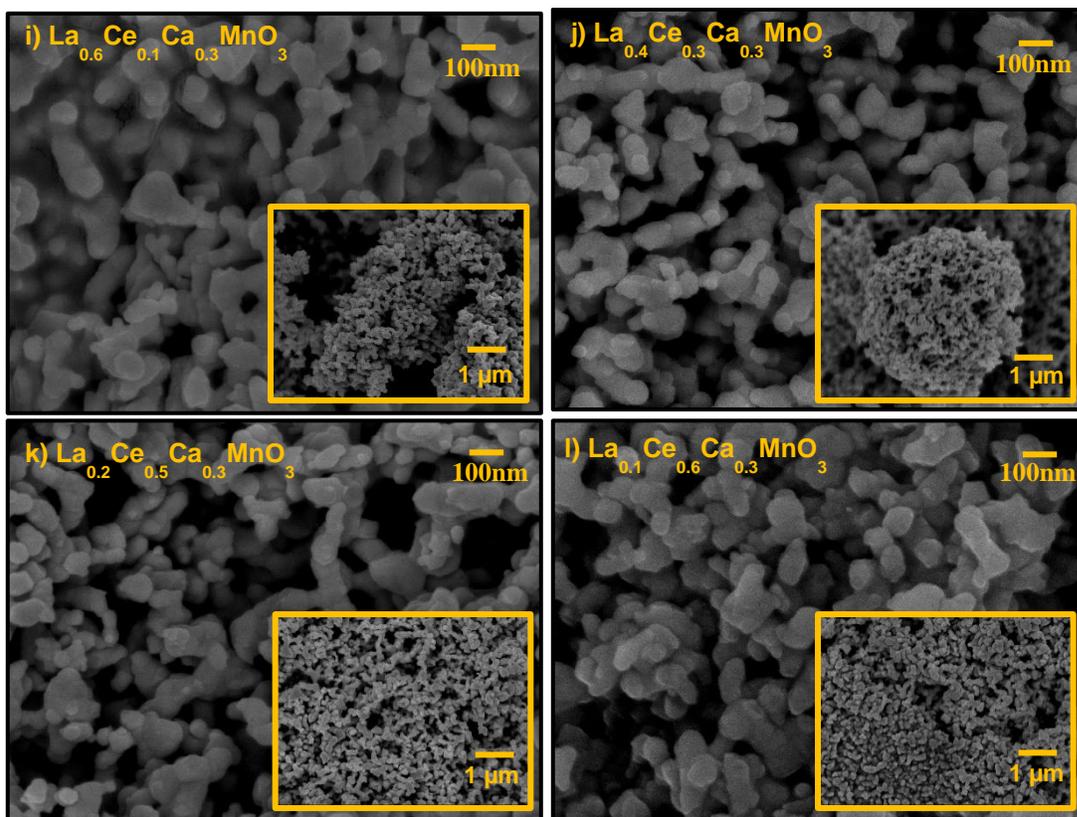


Figura 5.24 Imágenes de SEM obtenidas para  $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  ( $x = 0.1, 0.3, 0.5$  y  $0.6$ ) con tratamiento térmico a  $1000\text{ }^\circ\text{C}$ .

#### 5.4. Análisis BET

Las isothermas de todos los materiales presentan una clasificación tipo IV, con una pequeña histéresis tipo 3 (de acuerdo con la IUPAC). Como es sabido el punto de inflexión está relacionado con la etapa en la que se llena la monocapa y a partir de este punto se inician las adsorciones multicapa. Los gráficos de adsorción/desorción de nitrógeno de las perovskitas a  $77\text{ K}$ , así como la variación del área superficial con el tamaño de los poros para ambos cationes de sustitución se muestran en las figuras 5.25 a 5.32. Es evidente que las adsorciones multicapa se producen con presiones relativas superiores a  $0,90$ . Los gráficos de área de superficie frente a tamaño de poro, también muestran un comportamiento bastante similar.

En la tabla 5.8, se encuentran las propiedades físicas del material (área superficial y volumen de poro). La distribución del tamaño de los poros para las muestras de Pr se encontró entre  $3.39$  y  $3.44\text{ nm}$ , que caen dentro de la región mesoporosa ( $2\text{-}50\text{ nm}$ ), mientras que en el caso

de Sm las muestras oscilaron entre 1.54 y 3.11 nm, lo que sugiere una transición de mesoporoso a microporoso en dependencia de la composición Sm [85]. Las áreas superficiales específicas ( $A_{BET}$ ) en ambos casos se incrementan con la cantidad de catión sustituido. Al existir una sustitución en el sitio A, las composiciones tienen un área superficial activa más grande que una manganita de lantano sin ser dopada, de lo cual se infiere que proporcionará una transferencia de carga más efectiva. Así mismo, esta condición afecta el diámetro de poro de forma contraria, al disminuir su tamaño cuando el dopaje aumenta [104, 105]. Los valores de obtenidos en esta investigación son comparables con otros métodos de síntesis de perovskitas  $ABO_3$  [106, 107]. Como era de esperar, la determinación del tamaño de partícula promedio muestra nuevamente una clara dependencia con la cantidad de dopaje aplicado; es decir, la tendencia es a mejorar el tamaño de partícula a medida que aumenta la cantidad de iones dopados.

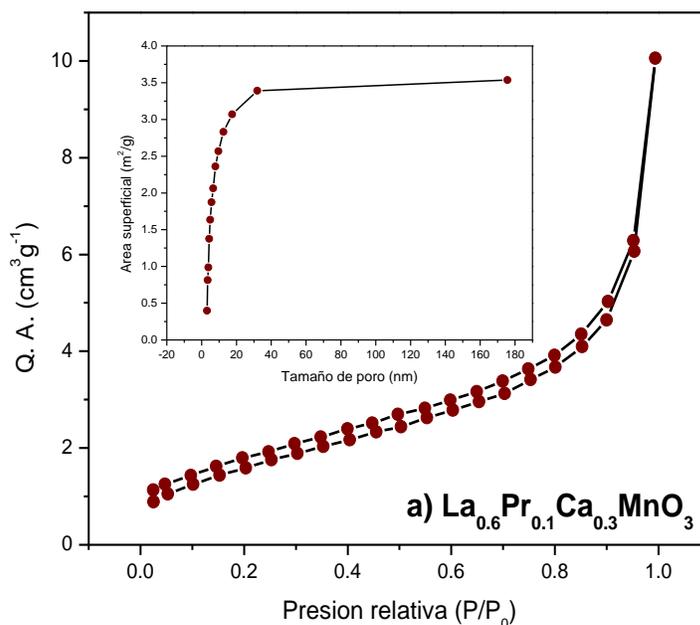


Figura 5.25. Análisis BET para  $La_{0.7-x}Pr_xCa_{0.3}MnO_3$ ,  $x = 0.1$

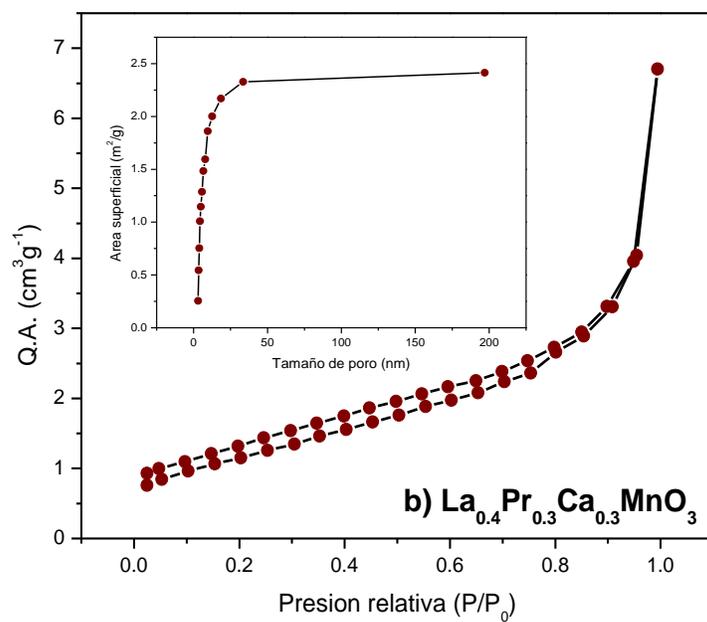


Figura 5.26. Análisis BET para  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $x = 0.3$ .

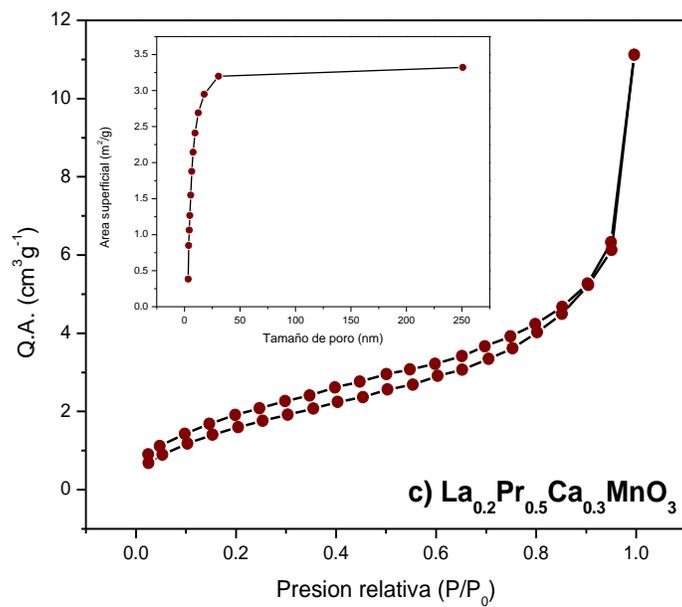


Figura 5.27. Análisis BET para  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $x = 0.5$ .

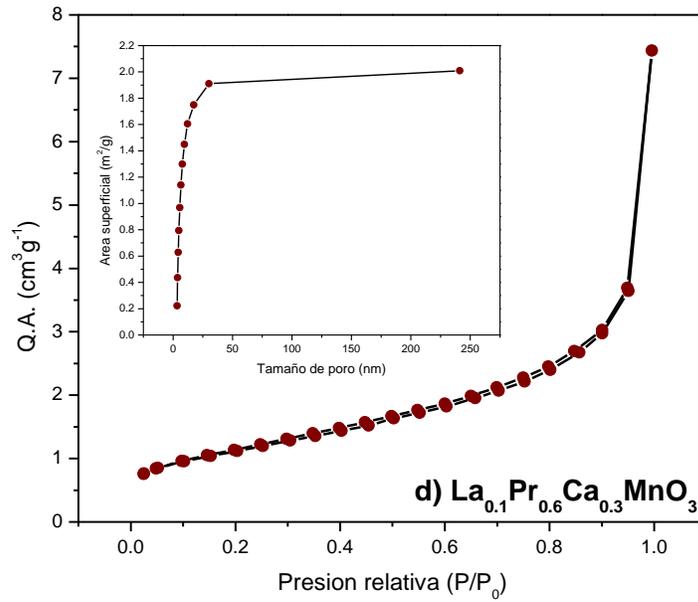


Figura 5.28. Análisis BET para  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $x = 0.6$ .

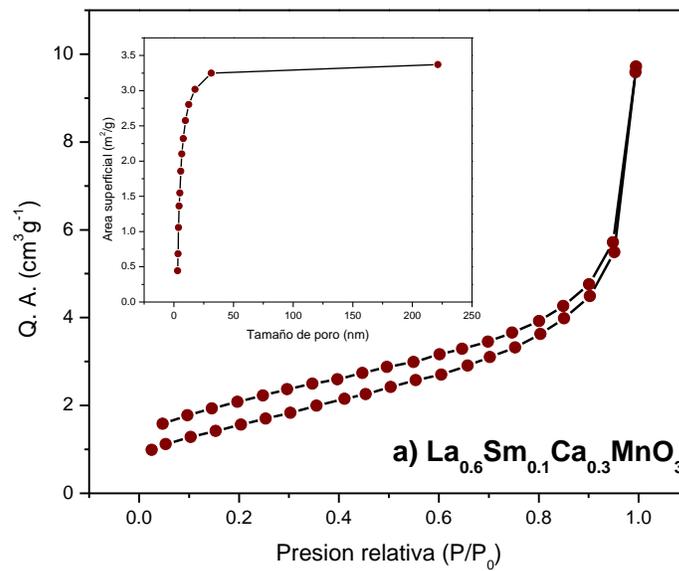


Figura 5.29. Análisis BET para  $\text{La}_{0.7-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $x = 0.1$

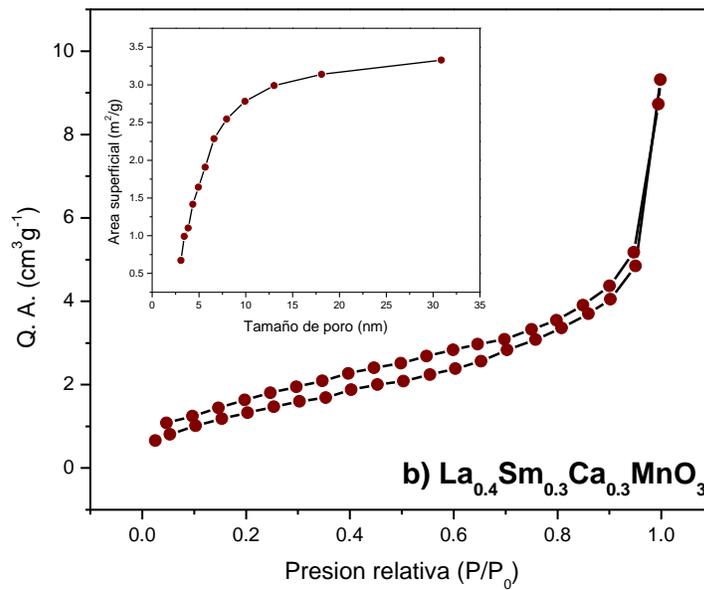


Figura 5.30. Análisis BET para  $\text{La}_{0.7-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $x = 0.3$ .

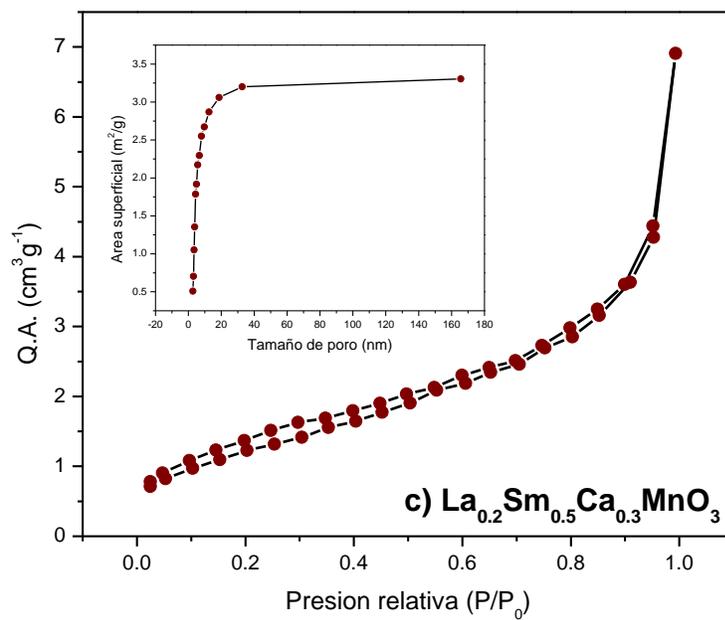


Figura 5.31. Análisis BET para  $\text{La}_{0.7-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $x = 0.5$ .

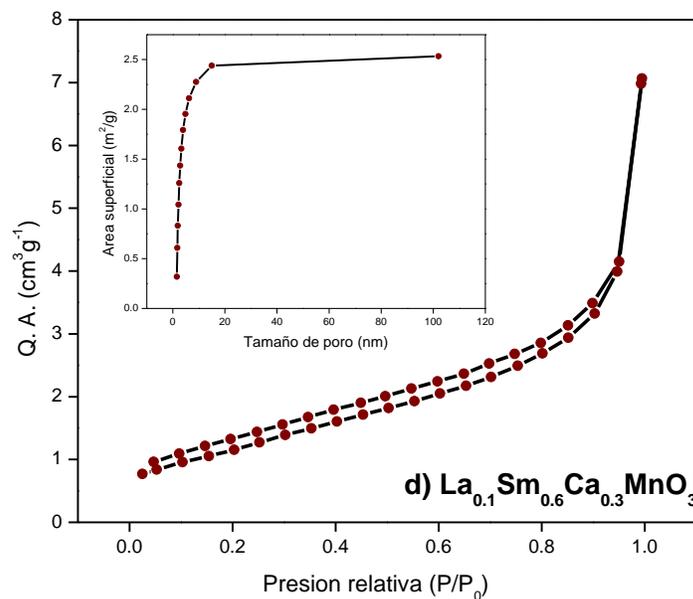


Figura 5.32. Análisis BET para  $\text{La}_{0.7-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $x = 0.6$ .

Tabla 5.8. Propiedades físicas de los materiales

Muestra (x)	Area superficial ( $\text{m}^2\text{g}^{-1}$ )		Volumen de poro ( $\text{cm}^3\text{g}^{-1}$ )	dP	
	$A_{\text{poro}}$	$A_{\text{BET}}$			
$\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.1	3.535	6.234	0.014	3.446
	0.3	2.414	4.180	0.009	3.437
	0.5	3.321	6.300	0.015	3.825
	0.6	2.009	3.976	0.010	3.399
$\text{La}_{0.7-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.1	3.371	5.764	0.014	3.113
	0.3	3.378	5.239	0.013	1.538
	0.5	3.304	4.616	0.010	2.763
	0.6	2.534	4.288	0.010	1.537

## 5.5. Espectroscopía de fotoelectrones emitidos por rayos X

Para conocer la composición química del material, se realiza este análisis obteniendo la energía detectada de los electrones. La fuente que se utiliza usualmente es Mg K $\alpha$  (1253.6 eV) o Al K $\alpha$  (1486.6 eV). Los fotones tienen un límite de interacción de 10 nm e interaccionan con los átomos de la superficie, causando la emisión de electrones. Debido a que existen distintos resultados posibles para los estados finales de los iones en cada tipo de átomo, hay una variedad correspondiente de energía cinética de los electrones emitidos; cada elemento tiene energías de enlace únicas que, al ser identificadas, ayudan a determinar la concentración de los elementos en la superficie [106]. En la Figura 5.33 y 5.34 se muestran los espectros del análisis XPS en el intervalo de 1200 a 0 eV a las perovskitas de praseodimio y samario, observando las señales características de los elementos que componen el material con sus distintas configuraciones electrónicas. A partir de estos espectros, se analizaron las señales representativas de cada elemento, *La*, *Pr*, *Sm*, *Ca*, *Mn* y *O*, mostrando en ambos casos comportamientos similares, a excepción de la perovskita de *Sm* donde  $x = 0.5$ . Se realizó la deconvolución para cada elemento mencionado.

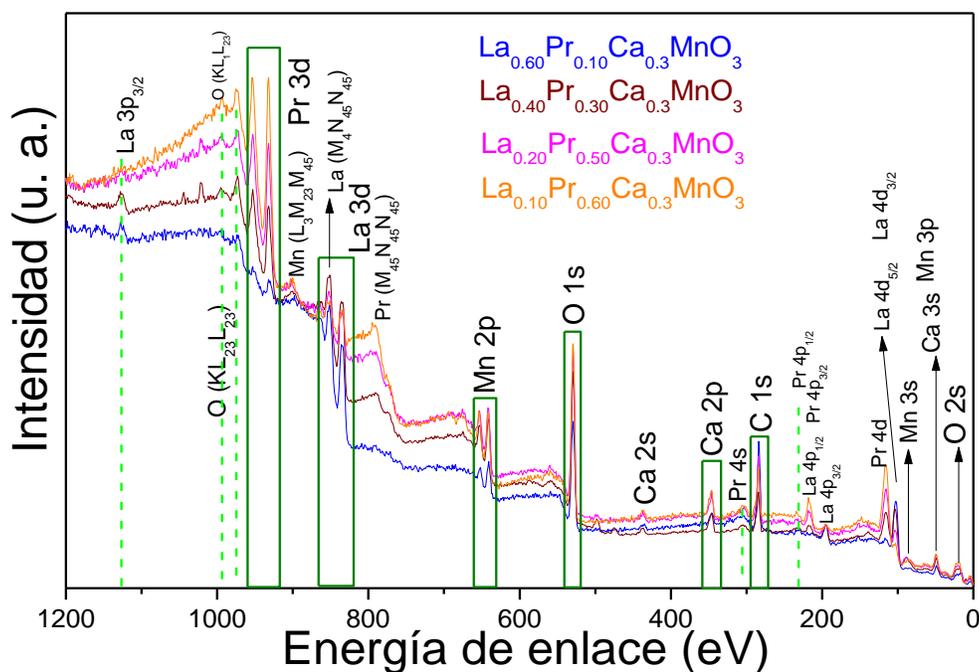


Figura 5.33. Análisis general de los materiales sintetizados, a) praseodimio.

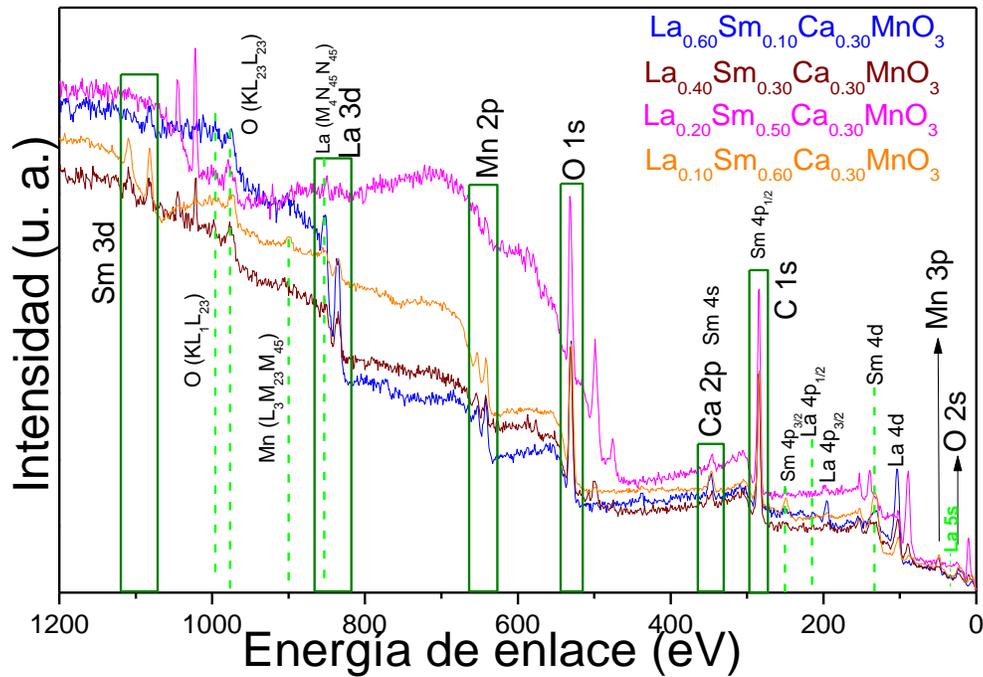


Figura 5.34. Análisis general de los materiales sintetizados, b) samario.

### 5.5.1. Lantano

La 3d muestra dobletes típicos correspondientes a  $La\ 3d_{3/2}$  y  $La\ 3d_{5/2}$ , que se atribuyen a la interacción del orbital del espín y la transferencia de electrones desde la banda de valencia del oxígeno al nivel de  $La\ 4f$ . La separación en las bandas de satélites de La ( $\sim 17\text{ eV}$ ) se desplaza ligeramente hacia energías de enlace más altas con la cantidad de Pr y se empareja con el estado de valencia de  $La^{3+}$ . La deconvolución (figura 5.35) muestra dos señales en el intervalo de 860 a 830 eV, con las señales satélites correspondientes en  $\sim 850$  y  $\sim 833$  eV. Se puede observar que conforme va disminuyendo la cantidad de La, disminuye la señal menos intensa para las dos señales 3d. Para el Samario, se observaron nuevamente cuatro señales correspondientes a los dobletes de órbita en los espectros de  $La\ 3d$  de alta resolución con un cambio en la energía de enlace dependiendo de la cantidad de catión sustituido, el estado de valencia de  $La$  corresponde a  $La^{3+}$ . En cuanto a la deconvolución, se observan las dos señales correspondientes a  $La\ 3d_{1/2}$  y  $La\ 3d_{5/2}$  en un intervalo de 860 a 830 eV, con sus señales satélite en  $\sim 853$  y  $\sim 837$  eV y se observa de igual forma que conforme va disminuyendo la cantidad de La, disminuye la señal menos intensa para las dos señales 3d.

Perovskita

Praseodimio

Samario

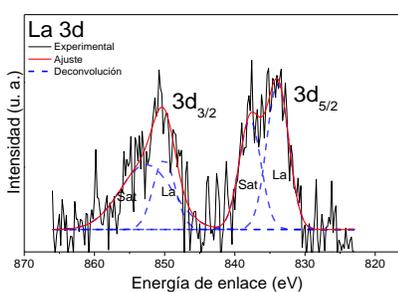
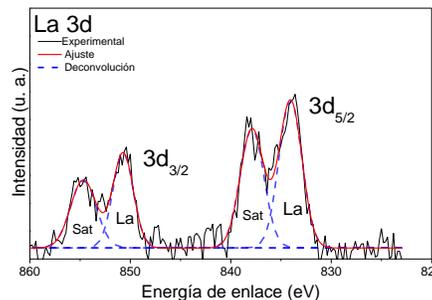
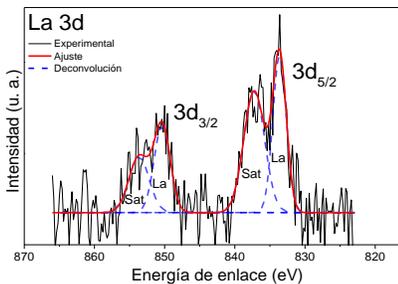
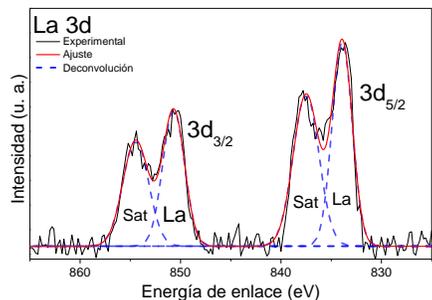
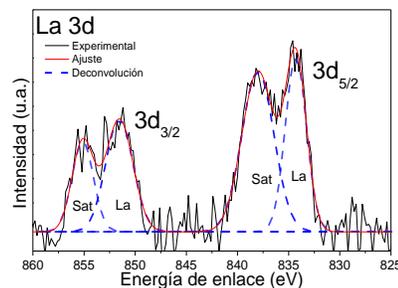
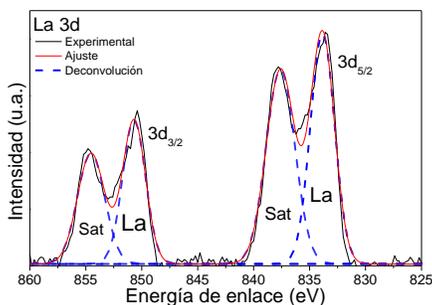
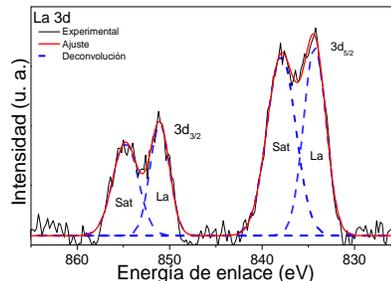
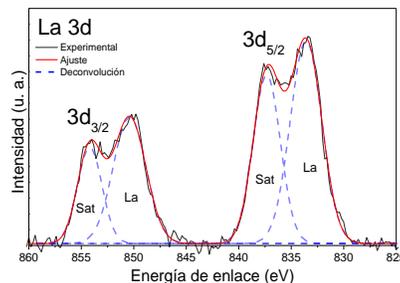


Figura 5.35. Deconvolución de las señales de lantano para los materiales  $\text{La}_{0.7-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

### 5.5.2. Ln: Praseodimio, Samario.

En el caso de las muestras producidas con catión *Pr*, se encontró que los espectros *Pr* 3d muestran que el praseodimio se encuentra predominantemente en el estado  $Pr^{4+}$  y la relación  $Pr^{4+}/Pr^{3+}$  aumenta con la cantidad de *Pr*. Se encontraron señales dobles de *Pr* 3d<sub>3/2</sub> y *Pr* 3d<sub>5/2</sub> (siendo más marcada en la segunda) en la deconvolución realizada (figura 5.36), en un intervalo de 960 a 925 eV. Conforme aumenta la cantidad de *Pr* disminuye la intensidad de la (doble) señal más baja en ambos casos, que se encuentra a 930 eV y 950 eV.

En el caso de las perovskitas tipo ABO<sub>3</sub>, utilizando *Sm* como catión de sustitución, se observó que el nivel central de *Sm* 3d coincidía principalmente con el estado de valencia 3+, en señales entre 1110.20 - 1105.92 eV (3d<sub>3/2</sub>) y 1083.86 - 108.98 eV (3d<sub>5/2</sub>). Los desplazamientos se observan a bajas energías a medida que aumenta la cantidad de *Sm*.

Para el samario, se encontraron dos señales separadas, de *Sm* 3d<sub>3/2</sub> y *Sm* 3d<sub>5/2</sub>, en un intervalo de 1080 - 1086 y 1107 - 1112 eV. Conforme aumenta la cantidad de *Sm* disminuye la intensidad de la señal encontrada en 1080-1086 eV.

### 5.5.3. Calcio

En el caso de *Ca* (figura 5.36) se obtuvieron dos señales sencillas a intervalos de 352- 344 eV. La señal para *Ca* 2p<sub>1/2</sub> se encontró a 348 eV y la señal de *Ca* 2p<sub>3/2</sub> se encontró a 344 eV, se observa ligero desplazamiento de la señal 2p<sub>1/2</sub> al cambiar la estequiometría. Esto sucede en ambos casos. De acuerdo con la literatura, se ha demostrado que el *Ca*, está asociado con solo un ambiente químico al encontrarse en perovskitas con contenido de manganeso.

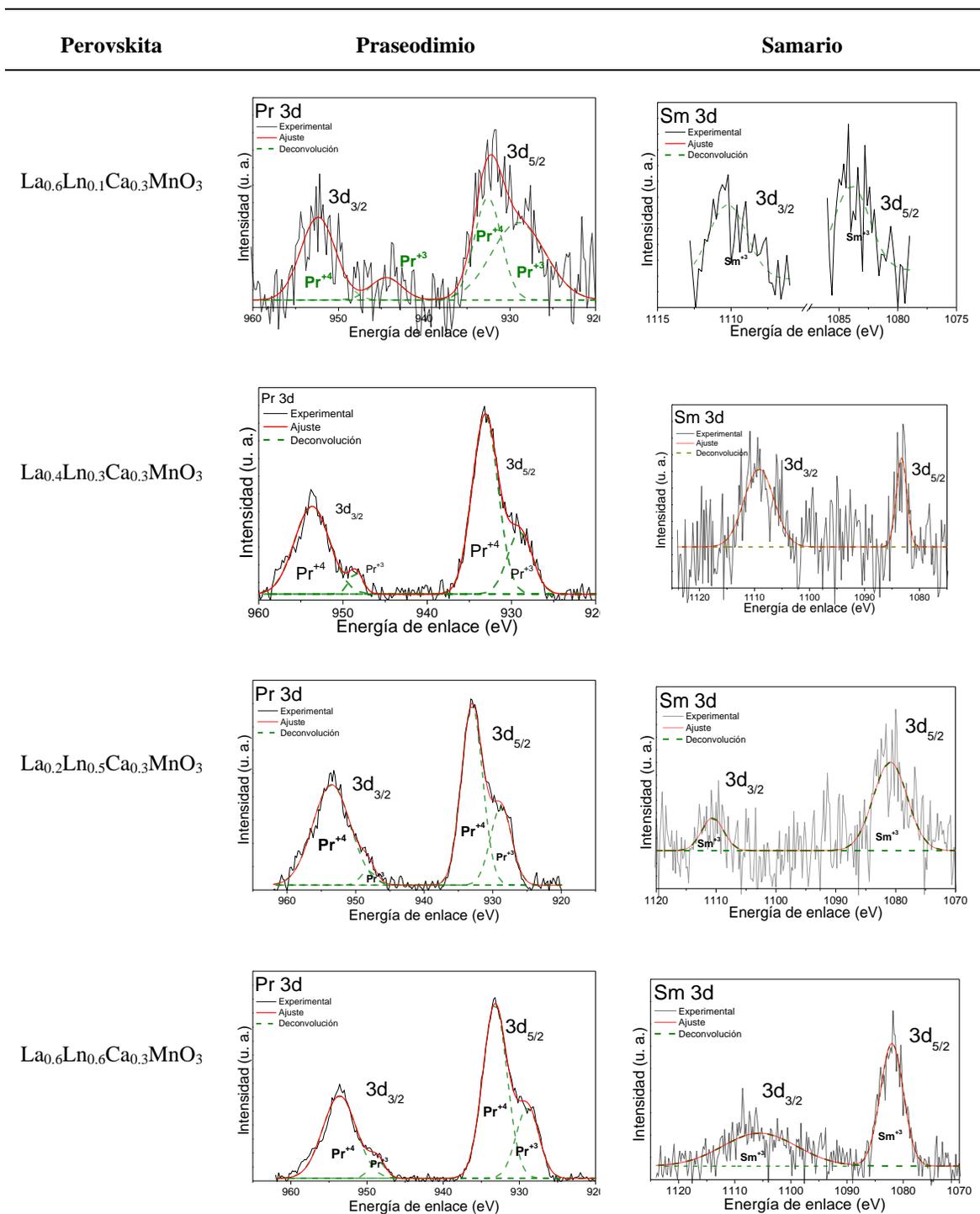


Figura 5.36. Deconvolución de las señales de praseodimio y samario para los materiales  $\text{La}_{0.7-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

Perovskita

Praseodimio

Samario

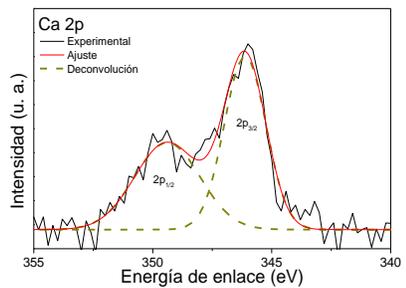
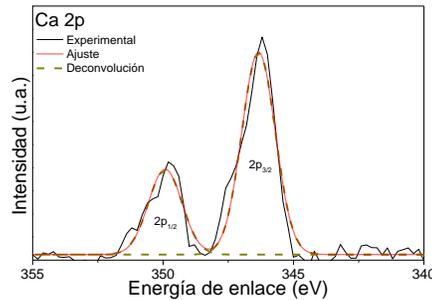
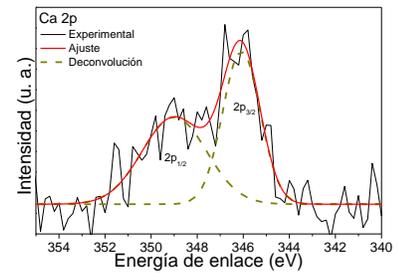
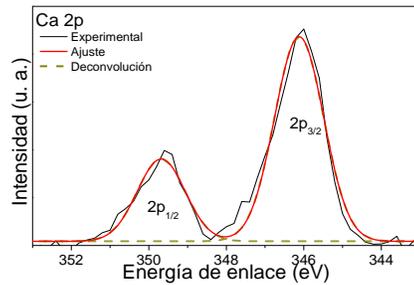
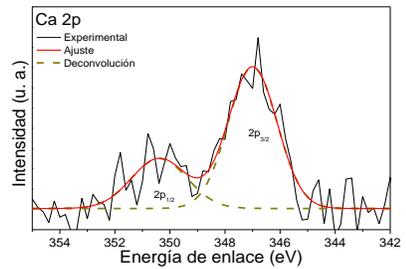
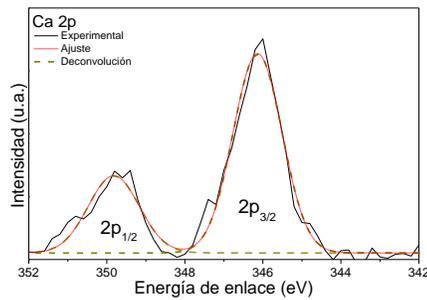
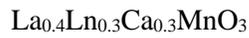
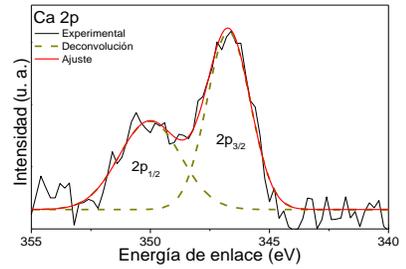
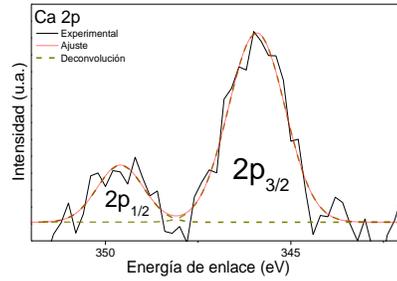


Figura 5.37. Deconvolución de las señales de calcio para los materiales  $\text{La}_{0.7-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

#### 5.5.4. Manganeso

La relación  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  aumenta con la cantidad de *Pr* en el material tipo perovskita. Al realizar la deconvolución se pueden observar las 4 señales correspondientes y al aumentar el dopaje, el cambio en la relación antes mencionada.

En el samario, dos señales principales de Mn 2p entre 641.56 y 641.83 eV ( $2p_{1/2}$ ) y 653,83 – 653.37 eV ( $2p_{3/2}$ ) corresponden a estados de valencia de  $Mn^{3+}$  y  $Mn^{4+}$ , respectivamente. La relación  $Mn^{3+}/Mn^{4+}$  del par redox también aumenta con la cantidad de *Sm* en  $La_{0.7-x}Ln_xCa_{0.3}MnO_3$  lo que sugiere que la sustitución de La por Sm en el sitio A modifica favorablemente el proceso redox y, a su vez, la actividad como materiales de electrodo.

#### 5.5.5. Oxígeno

Las señales principales de O1s se ajustaron a ~528 y ~532 eV, lo que representa los enlaces M-O, oxígeno adsorbido, especies de hidroxilo y/o carbonato.

En el samario, los espectros de O 1s muestran dos o tres señales, que están relacionados con los enlaces metal-oxígeno y el oxígeno adsorbido en la superficie. A medida que aumenta la cantidad de manganeso en el estado de valencia 3+, la cantidad de oxígeno adsorbido en la superficie disminuye gradualmente.

Las especies reactivas de oxígeno juegan un papel clave en el rendimiento electroquímico como material de electrodo; por lo tanto, se espera que cantidades altas de Sm favorezcan el desempeño electroquímico en las SOFC.

Perovskita

Praseodimio

Samario

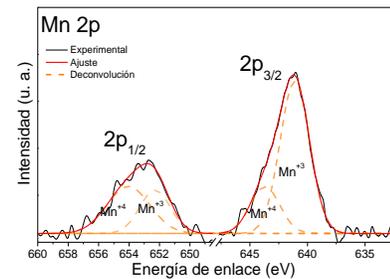
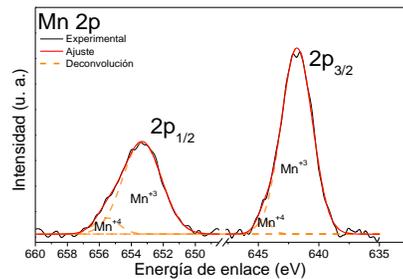
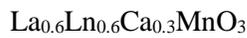
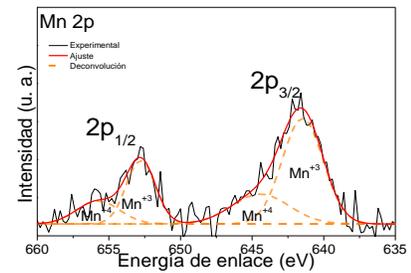
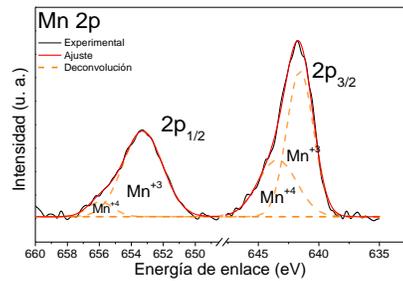
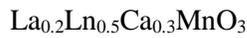
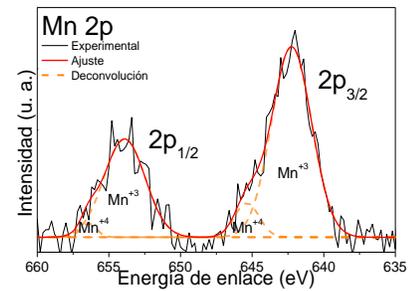
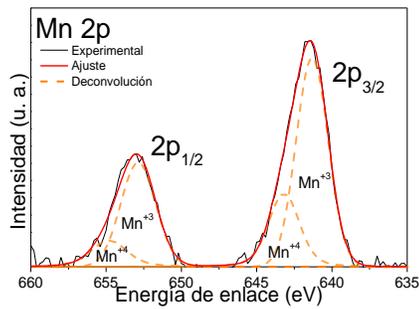
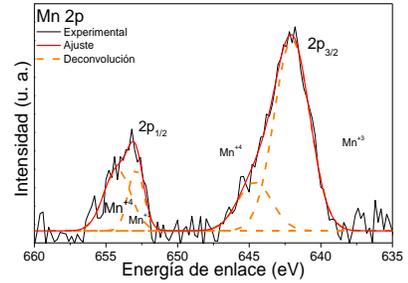
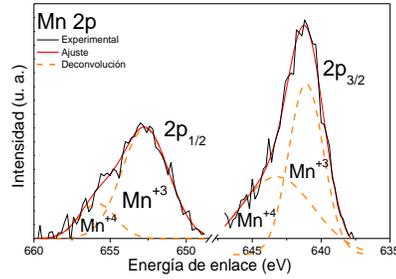


Figura 5.38. Deconvolución de las señales de manganeso para los materiales  $\text{La}_{0.7-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

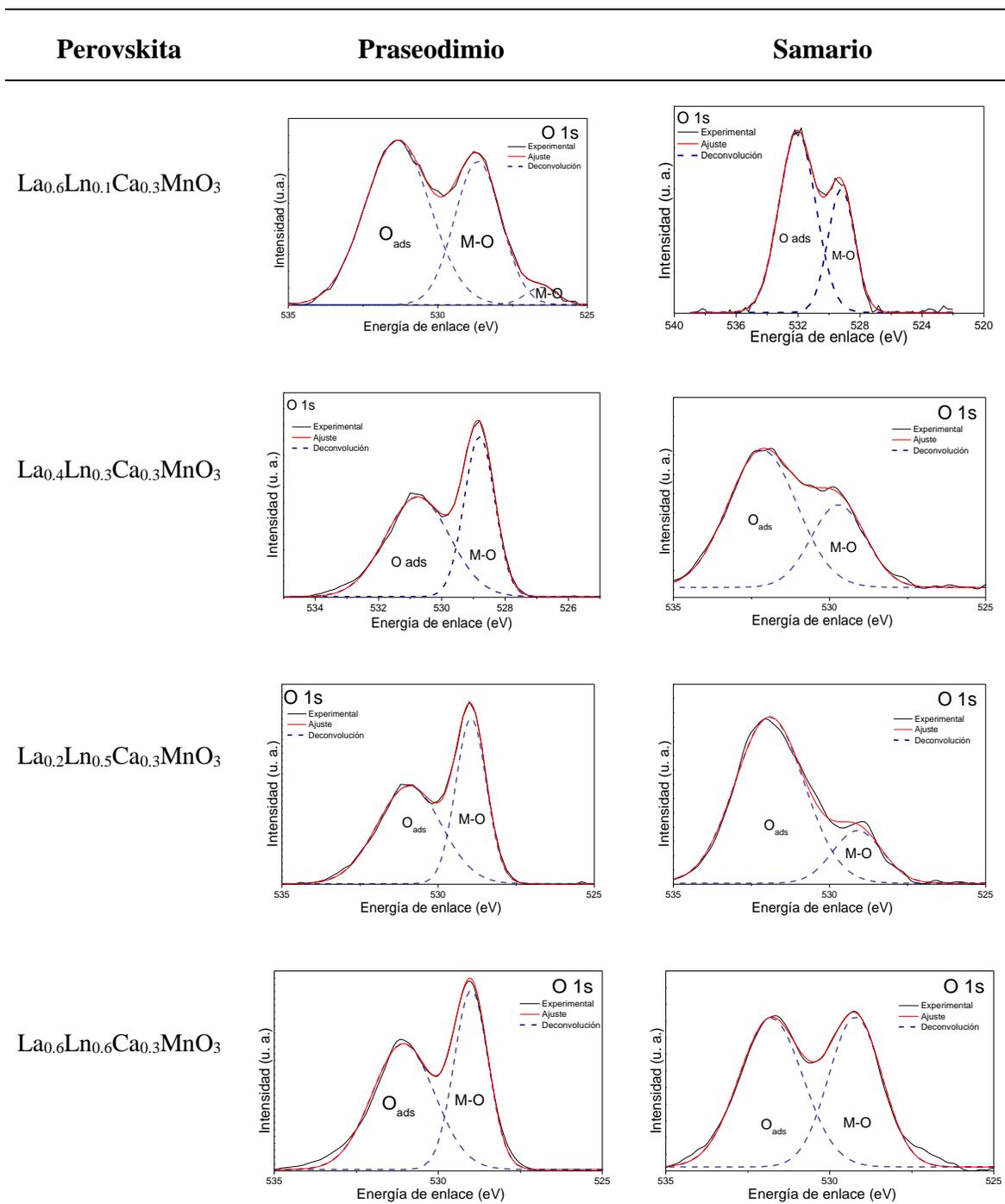


Figura 5.39. Deconvolución de las señales de oxígeno para los materiales  $\text{La}_{0.7-x}\text{Ln}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$

En la tabla 5.9, se muestra el porcentaje atómico que se determinó a partir de las señales de cada elemento. Para el praseodimio se observa que la composición estequiométrica obtenida es muy aproximada a la calculada para llevar a cabo cada una de las reacciones, sin embargo, de acuerdo a la información obtenida del análisis, se observa que, en las reacciones llevadas a cabo para el Samario, los valores se encuentran distantes a los teóricos.

Tabla 5.9. Comparación del porcentaje atómico teórico vs. experimental.

(valor de x)		0.1		0.3		0.5		0.6	
		T	E	T	E	T	E	T	E
La <sub>0.7-x</sub> Pr <sub>x</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	La	0.12	0.07	0.08	0.052	0.04	0.02	0.02	0.012
	Pr	0.02	0.015	0.06	0.044	0.1	0.09	0.12	0.11
	Ca	0.06	0.04	0.06	0.09	0.06	0.1	0.06	0.09
	Mn	0.2	0.16	0.2	0.16	0.2	0.16	0.2	0.13
	O	0.6	0.72	0.6	0.65	0.6	0.6	0.6	0.67
La <sub>0.7-x</sub> Sm <sub>x</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	La	0.12	0.034	0.08	0.023	0.04	0.008	0.02	0.01
	Sm	0.02	0.003	0.06	0.005	0.1	0.005	0.12	0.016
	Ca	0.06	0.13	0.06	0.07	0.06	0.08	0.06	0.12
	Mn	0.2	0.08	0.2	0.1	0.2	0.08	0.2	0.14
	O	0.6	0.75	0.6	0.8	0.6	0.8	0.6	0.7

## 5.6. Determinación del contenido de oxígeno

La no estequiometría del oxígeno (contenido de oxígeno,  $\delta$ ) de los polvos se determinó mediante una valoración con permanganato. Se pesaron 15 mg de muestra, colocándola en un matraz, disolviéndola en una solución previamente preparada mediante agitación magnética y a temperatura ambiente, formada por 15 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5M, 10 mL de H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 0.1 M y 10 mL de una solución de sal de Mohr a 0.05 M. La solución resultante se tituló con KMnO<sub>4</sub> 0.02 M [88], en la tabla 5.10 se observan los resultados obtenidos.

Debido a la presencia de mayores cantidades de Mn<sup>3+</sup> ocurre un cambio en la estructura para compensar las vacantes de oxígeno, dando como resultado distorsiones de Jahn-Teller. La literatura reporta valores para este tipo de materiales en un intervalo de  $0.077 < \delta < 0.159$ . Para las muestras donde  $x \geq 0.3$ , se han observado valores  $\delta$  cercanos a cero [107].

Tabla 5.10. Contenido de oxígeno

Muestra	δ- valor de contenido de oxígeno			
	0.1	0.3	0.5	0.6
La <sub>0.7-x</sub> Pr <sub>x</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	0.033	0.034	0.033	0.036
La <sub>0.7-x</sub> Sm <sub>x</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	0.035	0.035	0.037	0.039
La <sub>0.7-x</sub> Ce <sub>x</sub> Ca <sub>0.3</sub> MnO <sub>3</sub>	0.033	0.037	0.035	0.037

### 5.7. Densidad

Se realizaron mediciones experimentales para conocer la densidad del material, realizando una comparación con la densidad teórica obtenida a partir de los datos del análisis Rietveld), empleando la siguiente fórmula,

$$\rho = \frac{(FW)(Z)(1.66)}{(V)}$$

donde  $Z$  es el número de unidades fórmula por celda unitaria y  $V$  el volumen de celda. Los resultados se encuentran en la tabla 5.11. Se observa que la densidad teórica es mayor que la densidad medida. Para un sólido con una composición variable, como una aleación o una fase no estequiométrica, la densidad variará a lo largo del intervalo de fase [90].

Tabla 5.11. Comparación de las densidades obtenidas para los materiales

Composición	0.1	0.3	0.5	0.6	0.1	0.3	0.5	0.6	0.1	0.3	0.5	0.6
Muestra	Pr				Sm				Ce			
$\rho_{\text{rietveld}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	6.017	6.071	5.803	6.006	5.830	5.855	5.889	5.949	5.839	5.833	5.841	5.844
$\rho_{\text{exp}}$ (g/cm <sup>3</sup> )	1.472	1.484	1.473	1.513	1.517	1.787	1.795	1.804	1.635	1.562	1.674	1.701

## 5.8. Propiedades térmicas

Empleando la técnica FlashLaser, se realizaron mediciones para obtener el calor específico, conductividad térmica y difusividad a dos diferentes temperaturas. Las Tablas 5.12 y 5.13 enumeran los resultados obtenidos a través del análisis Laser flash de todas las muestras a dos temperaturas diferentes. Se observa que la conductividad térmica se reduce a medida que aumenta el dopaje, de acuerdo con trabajos previamente reportados, cuando los materiales son dopados en el sitio A, tienen una tendencia a reducir este parámetro. La conductividad térmica ( $k$ ) se correlaciona con la disponibilidad en las vacantes de oxígeno y se determina a partir de la medición de la difusividad térmica ( $\alpha$ ), el calor específico ( $C_p$ ) y la densidad ( $\rho$ ) de la muestra mediante la relación  $k=C_p\rho\alpha$ . Los valores de conductividad térmica obtenidos son los esperados para un sólido cristalino, ya que se encuentran por encima del rango reportado para no cristalinos. Un valor bajo de este parámetro podría deberse a las distorsiones de la red que resultan en un alto grado de desorden. En el caso de las manganitas, tal escenario puede atribuirse a la distorsión de Jahn-Teller del octaedro  $MnO_6$ .

Tabla 5.12 Análisis laser flash, resultados para  $La_{0.7-x}Pr_xCa_{0.3}MnO_3$

	$La_{0.7-x}Pr_xCa_{0.3}MnO_3$							
	Temperatura ambiente				120 °C			
	0.1	0.3	0.5	0.6	0.1	0.3	0.5	0.6
Difusividad térmica ( $cm^2/s$ )	0.0033	0.0032	0.0023	0.0021	0.0036	0.0038	0.0025	0.0022
Calor específico (J/gK)	0.9364	0.4106	0.5000	0.4368	0.6568	0.4058	0.4648	0.4498
Densidad ( $g/cm^3$ )	2.69	2.76	3.20	3.19	2.69	2.76	3.2	3.19
Conductividad térmica(W/mK)	0.8358	0.3630	0.3656	0.2866	0.6448	0.4218	0.3762	0.3212

Tabla 5.13 Análisis Laser flash, resultados para  $La_{0.7-x}Sm_xCa_{0.3}MnO_3$

	$La_{0.7-x}Sm_xCa_{0.3}MnO_3$							
	Temperatura ambiente				120 °C			
	0.1	0.3	0.5	0.6	0.1	0.3	0.5	0.6
Difusividad térmica ( $cm^2/s$ )	0.0030	0.0026	0.0027	0.0061	0.0026	0.0025	0.0020	0.0051
Calor específico (J/gK)	0.9310	0.4150	0.5010	0.4400	0.6842	0.3880	0.4408	0.4276
Densidad ( $g/cm^3$ )	3.05	2.8	3.03	2.98	3.05	2.8	3.03	2.98
Conductividad térmica(W/mK)	0.8572	0.3054	0.4116	0.7990	0.5410	0.2700	0.2744	0.6542

## 5.9. Elaboración de pastillas: caracterización.

Como se mencionó en el capítulo anterior, los polvos de los materiales tipo perovskita fueron compactados para la formación de pastillas y poder así realizar las pruebas correspondientes (figura 5.40). Además, se realizaron algunas caracterizaciones para comprobar que la fase del material no fuera afectada por el proceso de sinterización de las pastillas.

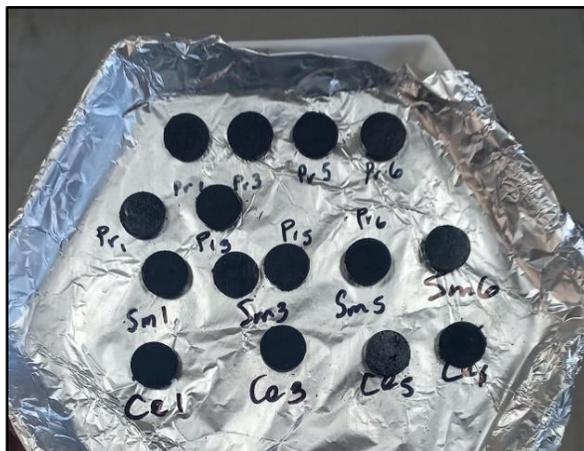


Figura 5.40 Lote de pastillas de las diferentes muestras sintetizadas.

### 5.9.1 Difracción de rayos X

Las pastillas de praseodimio, samario y cerio se analizaron mediante difracción de rayos x, para corroborar que el material no sufriera cambios después de la sinterización a la que fueron sometidas.

En las siguientes figuras, se pueden observar los patrones obtenidos para los tres elementos respectivamente. Las señales obtenidas coinciden con el patrón inicial reportado, las cuales se muestran indexadas y se relacionan con la estructura ortorrómbica.

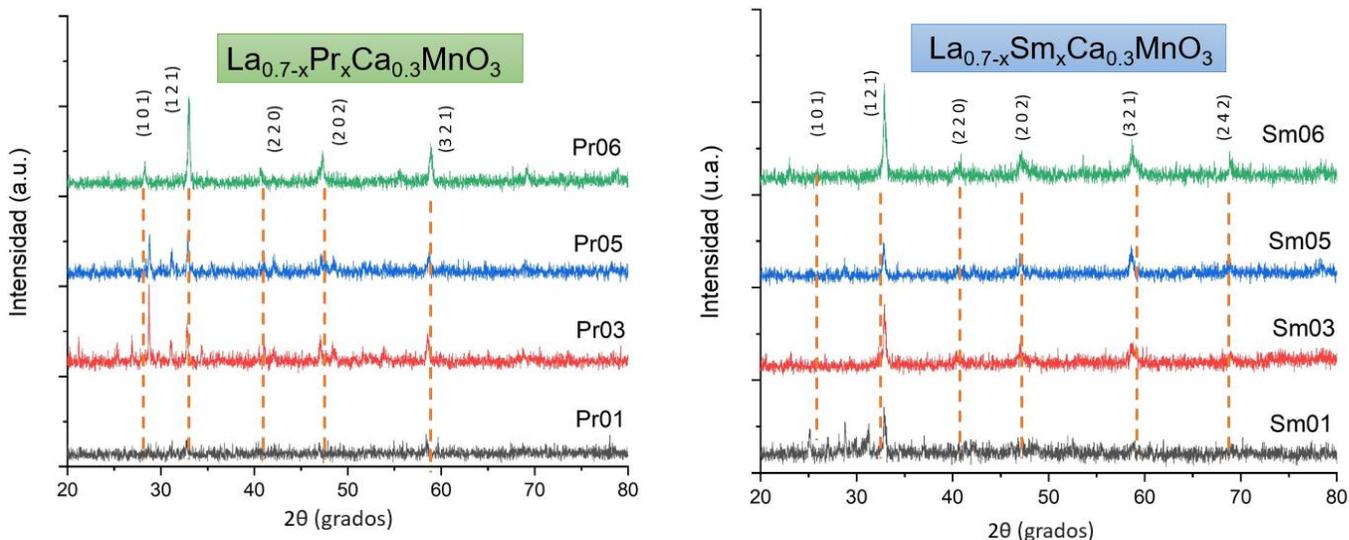


Figura 5.41 Difractogramas obtenidos del análisis DRX realizado a las pastillas de Pr, Sm.

### 5.9.2 Microscopía electrónica de barrido (MEB)

Se realizó un análisis morfológico mediante MEB a las pastillas, con los 3 cationes de sustitución (*Pr*, *Sm*, *Ce*) y las diferentes estequiometrías, con diferentes aumentos, figuras 5.42 a 5.44. En las micrografías obtenidas, se puede observar una formación granular mucho más compacta que en la de los polvos analizados previamente, sin embargo, es posible apreciar que, dependiendo del catión empleado, así como de su estequiometría, puede apreciarse una morfología más compacta que otra, así como diferentes relieves o “*huecos*” creados entre las partículas (figura 5.45). Es notable que dentro de los tres elementos analizados la muestra donde  $x = 0.3$ , resulta ser la que presenta menos porosidad, lo cual coincide con análisis previos presentados en este documento, al ser las muestras con mejores resultados y características deseables para los materiales de electrodo.

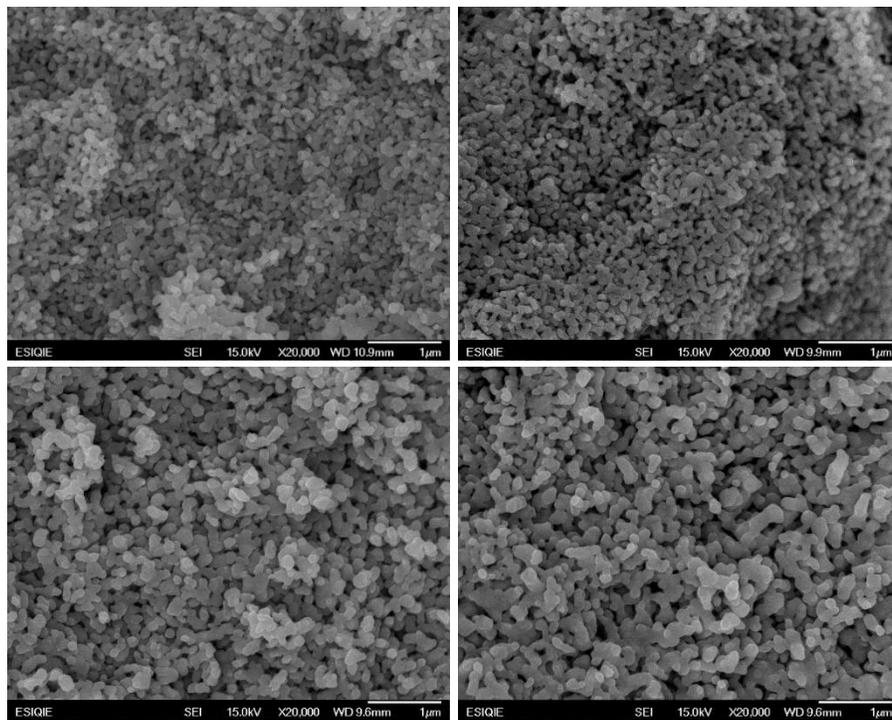


Figura 5.42 Micrografías obtenidas para las pastillas de Pr

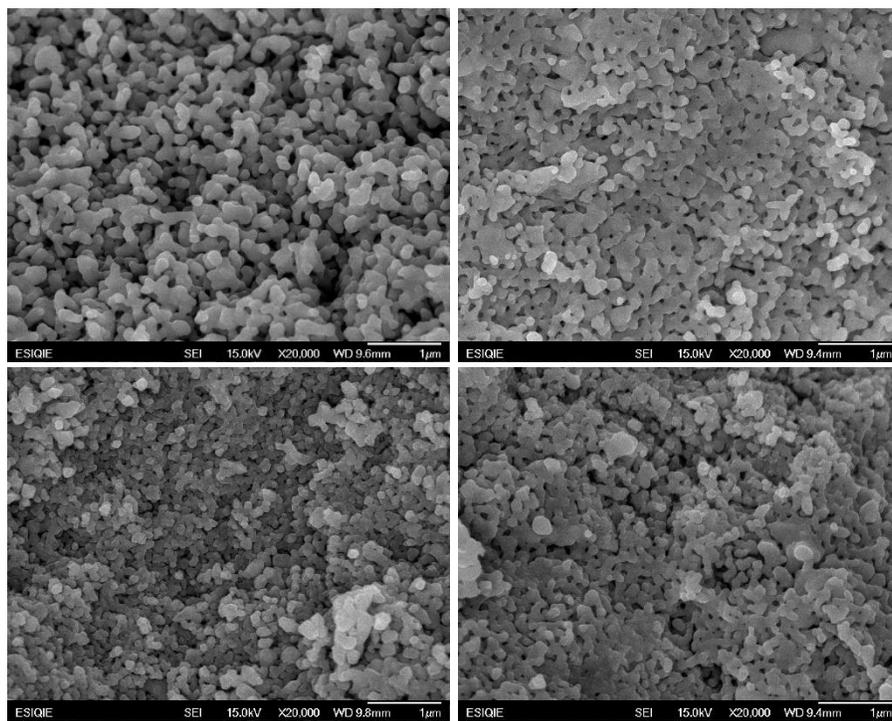


Figura 5.43 Micrografías obtenidas para las pastillas de Sm

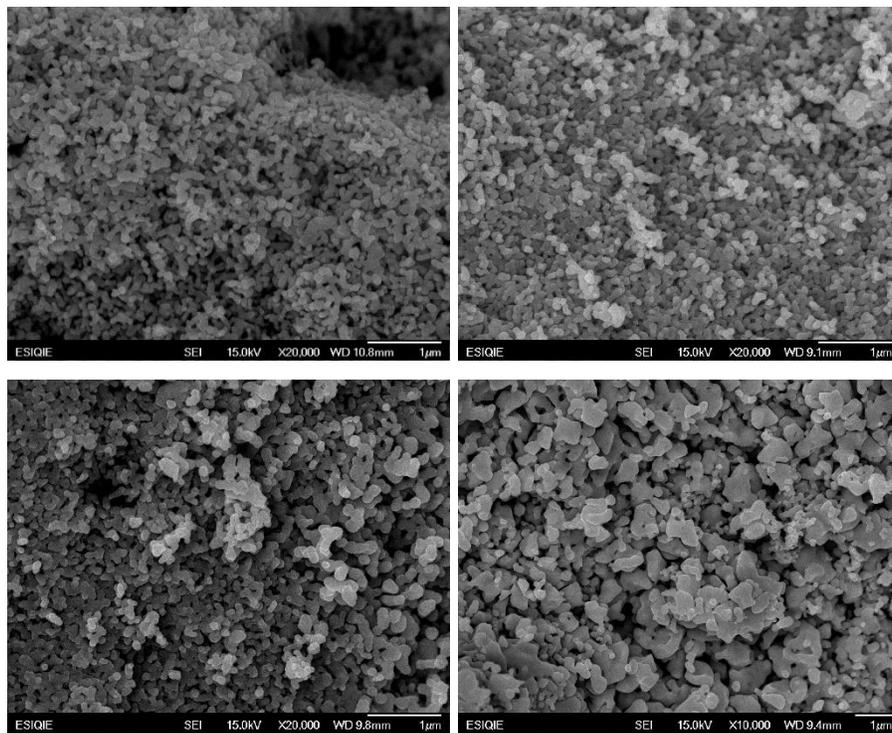


Figura 5.44 Micrografías obtenidas para las pastillas de Ce

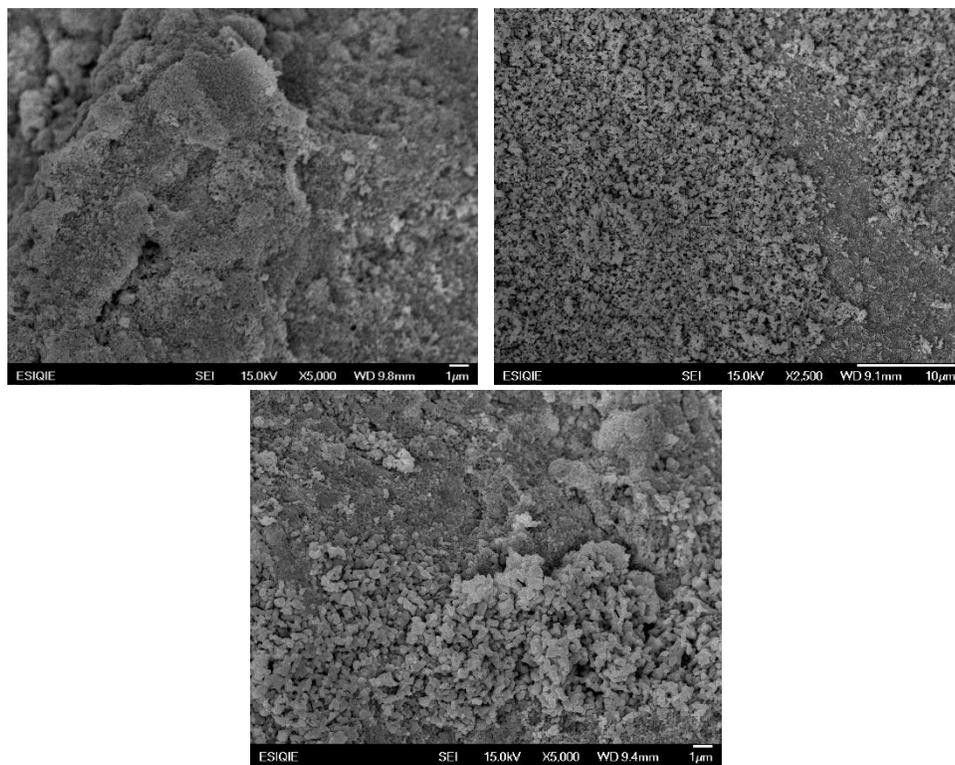


Figura 5.45 Micrografías obtenidas para las pastillas de las muestras de Pr, Sm y Ce  $x = 0.3$ , donde se aprecian los relieves o "huecos" formados.

## 5.10 Evaluaciones Eléctricas.

Se realizaron caracterizaciones eléctricas mediante el método de las 4 puntas y van der Pauw, obteniendo valores de conductividad y resistividad del material.

### 5.10.1 Método de las 4 puntas

Para las pruebas eléctricas, se realizó la medición de cuatro puntas en dos equipos (y arreglos) diferentes. En la figura 5.46 se observa el primer arreglo empleado, los valores obtenidos de esta medición se reportan en la tabla 5.14. Las mediciones fueron realizadas a 2 y 4 W de potencia.

En el caso de *Pr*, se observa un aumento en la resistividad al aumentar la cantidad del dopaje aplicado, afectando de manera inversa la conductividad, cuando  $P = 2 \text{ W}$ . Sin embargo, para  $P = 4 \text{ W}$ , no se obtuvo un comportamiento lineal. Se presentan valores desde 100 hasta  $203 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  (en 2W) y de 494 hasta  $6410 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$ , siendo en ambos casos la muestra donde  $x = 0.1$  donde se observa una conductividad mayor.

Para el *Sm*, se aprecia un comportamiento distinto mostrando la disminución de la resistividad del material y observándose un aumento en la conductividad a medida que la cantidad del catión de sustitución aumenta cuando  $P = 4\text{W}$ . Por otra parte, no se tiene la misma tendencia cuando se aplican 2W. Para este elemento, se obtiene la conductividad más alta para  $x = 0.3$  con  $182.54 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  (en 2W) y  $x = 0.6$  con  $2664.83 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  (en 4W). Finalmente, para las muestras dopadas con *Ce*, la conductividad tiende a disminuir conforme el valor de  $x$  aumenta, sin embargo, al alcanzar la concentración de  $x = 0.6$ , se observa un cambio al presentar resultados mayores, siendo esta muestra la que nos ofrece la conductividad más alta con  $298.04 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  (2W) y  $1959.01 \cdot 10^{-4} \text{ Scm}^{-1}$  (4W).

Tabla 5.14 Resultados obtenidos medición 4puntas, primer arreglo.

Perovskita	P	Resistencia ( $\Omega$ )	Resistividad ( $\Omega\text{cm}$ )	Conductividad ( $10^{-4}\text{Scm}^{-1}$ )	
$\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.1	48.09	13.21	756.74	
	0.3	2 W	265.01	73.23	
	0.5		180.1	49.19	
	0.6		355.9	98.31	
	0.1		5.7	1.56	6410.25
	0.3	4 W	73.15	20.20	494
	0.5		35.1	9.59	1042.75
	0.6		52	14.36	696.37
<hr/>					
$\text{La}_{0.7-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.1	263.5	85.5	116.94	
	0.3	2 W	166.5	54.78	
	0.5		135.9	75.17	
	0.6		99.6	54.96	
	0.1		43.7	14.18	705.22
	0.3	4 W	16.4	5.39	1853
	0.5		7.2	3.98	2510.87
	0.6		6.8	3.75	2664.83
<hr/>					
$\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.1	169.5	47.26	211.57	
	0.3	2 W	243.2	67.46	
	0.5		274.2	74.92	
	0.6		121.6	33.55	
	0.1		27.9	7.78	1285.36
	0.3	4 W	106.3	29.48	339.14
	0.5		199.8	38.35	260.75
	0.6		18.5	5.10	1959.01
<hr/>					

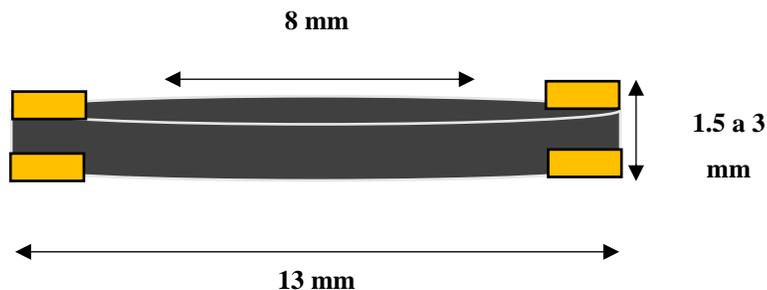


Figura 5.46 Diagrama del primer arreglo empleado para medición eléctrica de 4 puntas

En el segundo arreglo para la medición de 4 puntas (Figura 5.47) se observa un comportamiento similar de acuerdo a los resultados obtenidos (Tabla 5.15). Para la muestra de  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ , el incremento de la resistividad se presenta de manera proporcional al aumento del dopaje en el sitio A, provocando la disminución de la conductividad.

Por otra parte, las pastillas donde el Sm es el elemento que sustituye al lantano, se ven afectadas de manera favorable al reducir la resistividad observada y aumentando su conductividad, siendo nuevamente la muestra  $x = 0.3$ , la que obtiene una mayor conductividad. En el caso del Cerio, la conductividad se ve afectada favorablemente cuando incrementa la concentración de este elemento, siendo  $x = 0.6$  el mejor resultado.

De acuerdo con trabajos reportados previamente y con los resultados obtenidos, se corrobora la importancia del tratamiento térmico aplicado a la pastilla de las perovskitas, ya que esto permite la formación de los sitios vacantes de oxígeno y la promoción del transporte de electrones para el aumento de la conductividad del material.

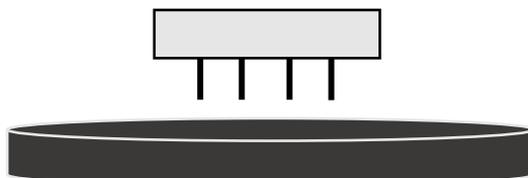


Figura 5.47 Segundo arreglo empleado para medición eléctrica de 4 puntas.

Tabla 5.15 Resultados obtenidos medición 4puntas (segundo arreglo).

Perovskita		Resistencia ( $\Omega$ /sq)	Resistividad ( $\Omega$ cm)	Conductividad ( $10^{-4}$ Scm $^{-1}$ )
$\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.1	36.6	4.76	2100.84
	0.3	35.5	4.54	2158.93
	0.5	79.7	10.30	970.87
	0.6	78.2	9.81	977.92
$\text{La}_{0.7-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.1	64	9.83	1017.15
	0.3	22.9	3.56	2803.38
	0.5	18.5	4.84	2064.34
	0.6	35.2	9.19	1087.5
$\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.1	28.8	3.80	2630.47
	0.3	26.4	3.46	2884.73
	0.5	20.5	2.84	3521.12
	0.6	15.1	1.97	5070.24

### 5.10.2 Método de van der Pauw

Empleando el equipo de medición de Efecto Hall, se obtuvieron valores de conductividad, resistividad y resistencia magnética del material por el método de Van der Pauw, los cuales se reportan en la tabla 5.16. Este método es utilizado para medir la resistividad de una muestra de forma arbitraria; en esta experimentación, los contactos se colocaron en un ángulo de  $90^\circ$  (figura 5.48).



Figura 5.48 Arreglo de  $90^\circ$  para las mediciones en el equipo Efecto Hall

Tabla 5.16. Resultados obtenidos por el método de Van der Pauw

Perovskita		Resistividad ( $\Omega\text{cm}$ )	Conductividad ( $10^{-1}\text{Scm}^{-1}$ )	Resistencia magnética ( $10^{-3}\Omega$ )
$\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.1	2.014	4.96	2.48
	0.3	2.059	4.85	4.69
	0.5	10.96	9.12	4.86
	0.6	3.16	3.15	2.17
$\text{La}_{0.7-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.1	9.07	1.10	9.53
	0.3	3.81	2.95	3.47
	0.5	4.062	2.46	2.74
	0.6	6.11	1.63	2.47
$\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$	0.1	3.41	2.92	1.72
	0.3	3.63	2.75	1.42
	0.5	3.78	2.63	6.25
	0.6	2.50	3.99	2.95

Los valores obtenidos de conductividad para las pastillas de Praseodimio se observan de 0.4 a  $0.9\text{Scm}^{-1}$ . Para las muestras de Samario, se obtuvieron valores de 0.11 a  $0.29\text{Scm}^{-1}$ , reportando la conductividad más alta en la perovskita donde  $x = 0.3$ . Aun cuando la muestra de Sm 0.5 muestra un valor alto en la conductividad ( $0.24\text{Scm}^{-1}$ ), al aumentar el dopaje a Sm 0.6 ésta se ve afectada al disminuir hasta  $0.16\text{Scm}^{-1}$ . Para el Cerio, se tienen valores de  $0.26$  a  $0.39\text{Scm}^{-1}$  aunque no se observa una tendencia clara, sin embargo, se puede observar que la conductividad más alta coincide con el dopaje más alto.

En este trabajo, las mediciones de conductividad fueron realizadas a temperatura ambiente, sin embargo, en trabajos previos se ha reportado que, en el caso del Pr, al incrementar el dopaje en el sitio A de este elemento y aplicar mayores temperaturas, la conductividad del material se ve favorecida. Para las perovskitas de lantano-estroncio-manganeso (LSM) se ha reportado que la incorporación del  $\text{Sr}^{+2}$  en la estructura tipo  $\text{ABO}_3$ , favorece la conductividad en relación a la cantidad de dopaje empleado, obteniendo valores en intervalos mayores a  $200\text{Scm}^{-1}$  con temperaturas que oscilan entre los  $600\text{-}900\text{ }^\circ\text{C}$ . De acuerdo con lo anterior, el aumento presentado por las perovskitas sintetizadas presenta un comportamiento esperado,

esto debido al incremento de  $Mn^{+4}$  y la concentración de los transportadores de carga, tomando en cuenta el contenido del lantánido a utilizar ( $Pr^{+3}$ ,  $Sm^{+3}$ ,  $Ce^{+3}$ ) con la diferencia de carga a  $Ca^{+2}$ , la cual se compensa con la formación de estos iones  $Mn^{+4}$ .

### 5.11 Coeficiente de expansión térmica (TEC)

En la figura 5.49 se observan las gráficas obtenidas de acuerdo al comportamiento de expansión térmica para los diferentes materiales sintetizados, en un intervalo de temperaturas de 70° a 950 °C, aplicando rampas de temperatura aproximadamente a los 400° y 700° C para la obtención del coeficiente de expansión térmica. Algunas de las pastillas presentaron fracturas, por lo cual no todas pudieron ser analizadas, sin embargo, se lograron obtener resultados de algunas de las composiciones más prometedoras (de acuerdo a las pruebas eléctricas), en las cuáles se muestra un comportamiento similar entre los distintos compuestos evaluados. Las gráficas presentan los cambios en la expansión, respecto a la temperatura aplicada, en el espesor de las distintas pastillas analizadas.

En la tabla 5.17 se presentan los valores obtenidos para las diferentes perovskitas con los elementos sintetizados (Pr, Sm y Ce), con promedios de  $16.25 \times 10^{-6}$  (Pr),  $17.9 \times 10^{-6}$  (Sm) y  $21.35 \times 10^{-6}$  (Ce). Estos resultados sugieren que el dopaje aplicado con los diferentes elementos y en distintas concentraciones, provoca un cambio evidente en el TEC.

Para las manganitas de lantano dopadas con calcio, se han reportado valores de  $11.9 \times 10^{-6}$  hasta  $17.5 \times 10^{-6}$ , intervalo en el cual se presentan algunos de los resultados obtenidos para los materiales sintetizados. De acuerdo con lo observado, se espera que las perovskitas analizadas no presenten efectos negativos en sus propiedades generales y en el proceso de combustión, al ser empleadas como material de cátodo en SOFCs.

En trabajos previos, se ha relacionado el incremento en los valores de TEC con el de las vacancias de oxígeno presentadas en la estructura debido a la sustitución de los iones de  $La$  por  $Ln$  en el sitio A, indicando también la reducción que se genera en el sitio B (Mn), provocando que los enlaces Mn-O se vuelvan más débiles. Otro factor a considerar podría ser la estabilidad del material y la compatibilidad química del mismo. Lo anterior ha sido reportado para una perovskita de  $La_{0.4}Sr_{0.6}Co_{0.7}Fe_{0.2}Nb_{0.1}O_{3-\delta}$  (LSCFN) [91], donde al

realizar este análisis se observaron cambios en la pendiente conforme la temperatura aumentaba debido a la reducción de los cationes (en el sitio B) de mayor a menor valencia (+3 a +2).

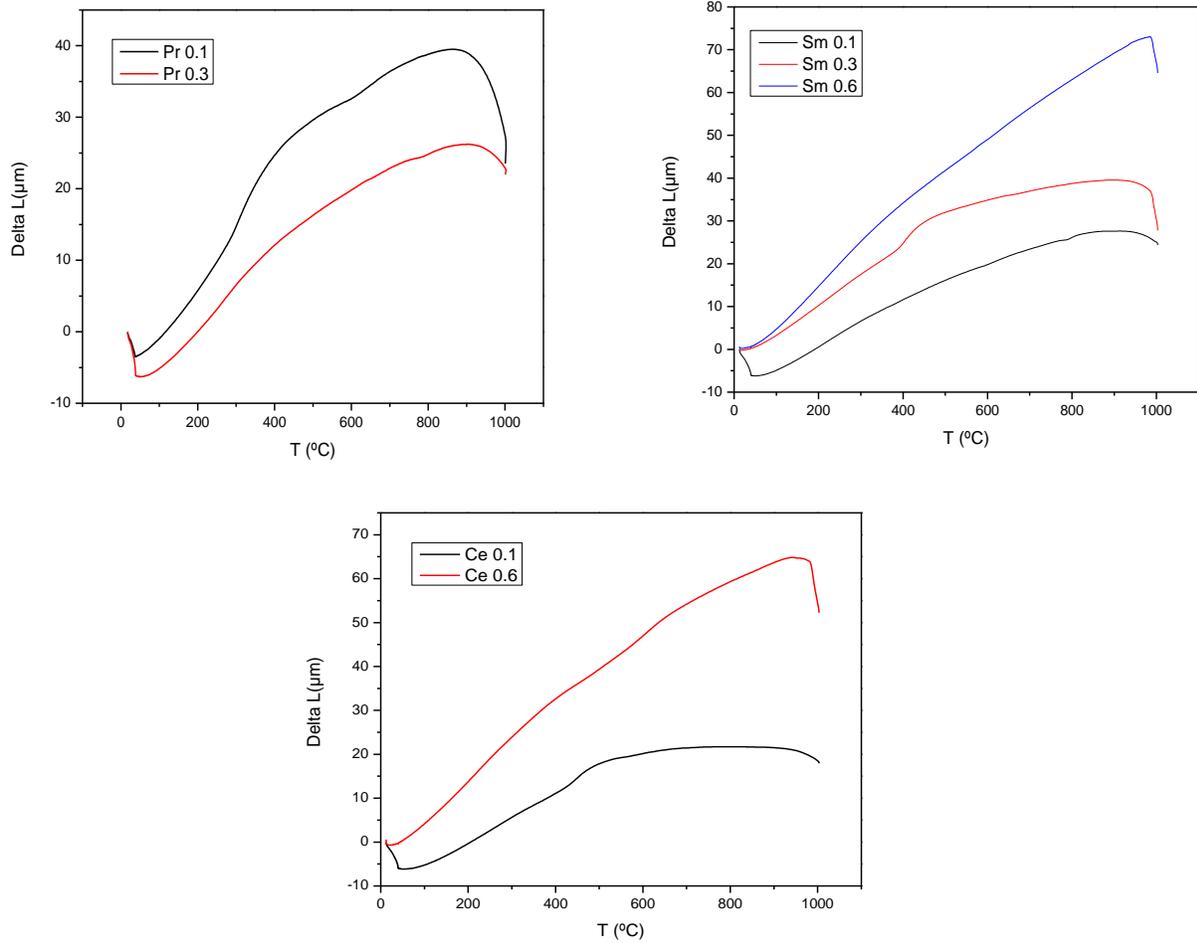


Figura 5.49. Gráficas de TEC para las distintas perovskitas.

Tabla 5.17 Valores obtenidos de TEC para las diferentes perovskitas sintetizadas.

<b>Ln</b>	<b>X</b>	Intervalo de Temperatura (°C)	TEC (x 10 <sup>-6</sup> )	
<b>Pr</b>	0.1	70 – 950 °C	17.9	
		70 – 400 °C	28	
		400 - 700 °C	17.6	
		700 - 950 °C	4.72	
	0.3	70 – 950 °C	14.6	
		70 – 300 °C	24.9	
		300 – 600 °C	19.7	
		600 – 950 °C	3.25	
		0.1	70 – 950 °C	11.3
			70 – 350 °C	15.5
			350 – 650 °C	12.9
			650 – 950 °C	10.8
<b>Sm</b>	0.3	70 – 950 °C	18.9	
		70 – 400 °C	26.7	
		400 - 700 °C	19.6	
	0.6	700 - 950 °C	7.69	
		70 – 950 °C	21.7	
		70 – 400 °C	33	
		400 - 650 °C	25.1	
		650 - 950 °C	6.03	
		70 – 950 °C	12	
<b>Ce</b>	0.1	70 – 400 °C	15.1	
		400 - 650 °C	12.2	
		650 - 950 °C	8.39	
		70 – 950 °C	30.7	
	0.6	70 – 500 °C	55.8	
		500 - 700 °C	17.7	
		700 - 950 °C	2.16	

### 5.12 Espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS)

La conductividad iónica del material en relación a la temperatura aplicada (500 – 900 °C), fue evaluado mediante espectroscopía de impedancia electroquímica (EIS por sus siglas en inglés). El análisis fue realizado con un sobrepotencial de 0.5 V y un intervalo de frecuencia de  $10^0$  a  $10^6$ , así mismo, las mediciones fueron realizadas directamente a las pastillas elaboradas de los distintos materiales sintetizados sin la adición de alguna tintura (oro, plata). Los espectros obtenidos para los diferentes sistemas muestran un comportamiento peculiar dependiendo del lantánido empleado en la sustitución del sitio A.

Este tipo sistemas de Lantano-Calcio-Manganeso, sintetizados para su uso como electrodo en SOFCs, suelen presentar una respuesta típica al formar un semicírculo que relaciona la parte capacitiva del material con la resistiva. Además, esta respuesta tiende a verse afectada modificando la conductividad iónica en relación a la temperatura a la cual sea realizado el análisis. Este parámetro es de suma importancia ya que, como se ha mencionado anteriormente, la parte más compleja de estas celdas de combustible se encuentra en el cátodo al requerir un mayor sobrepotencial para la transferencia de electrones. Para graficar los resultados obtenidos, se realizaron cálculos con los valores de impedancia obtenidos con  $P_r$  y  $S_m$ , involucrando el área superficial del material obtenida mediante análisis BET, para obtener la unidad de medida de  $\text{ohm}/\text{cm}^2$ ; en el caso del cerio, se utilizó el valor de área superficial previamente reportado en literatura.

Para las muestras de praseodimio, donde  $x = 0.1, 0.3$  (Figura 5.50), se observa la formación del semicírculo esperado y, además, la disminución de la resistividad del material conforme aumenta la temperatura aplicada en ambos casos. Sin embargo, si comparamos los valores obtenidos entre ambos sistemas es notable que el intervalo obtenido para valores de impedancia es mucho menor en  $x = 0.1$  (0 a 15  $\text{ohm}/\text{cm}^2$ ) que en  $x = 0.3$  (0 – 300  $\text{ohm}/\text{cm}^2$ ). Para la muestra donde  $x = 0.6$  (Figura 5.51) se observa una señal distinta en posición vertical lo cual indica un comportamiento inductivo. Por otra parte, al aumentar la temperatura del análisis se observa el desplazamiento de la misma indicando una reducción en la resistencia del material obteniendo valores de impedancia mucho menores que los sistemas anteriores

(0.002 a 0.0017 ohm/cm<sup>2</sup>), motivo por el cual se infiere que, al utilizar una cantidad mayor de praseodimio, la conductividad iónica del material resulta favorable.

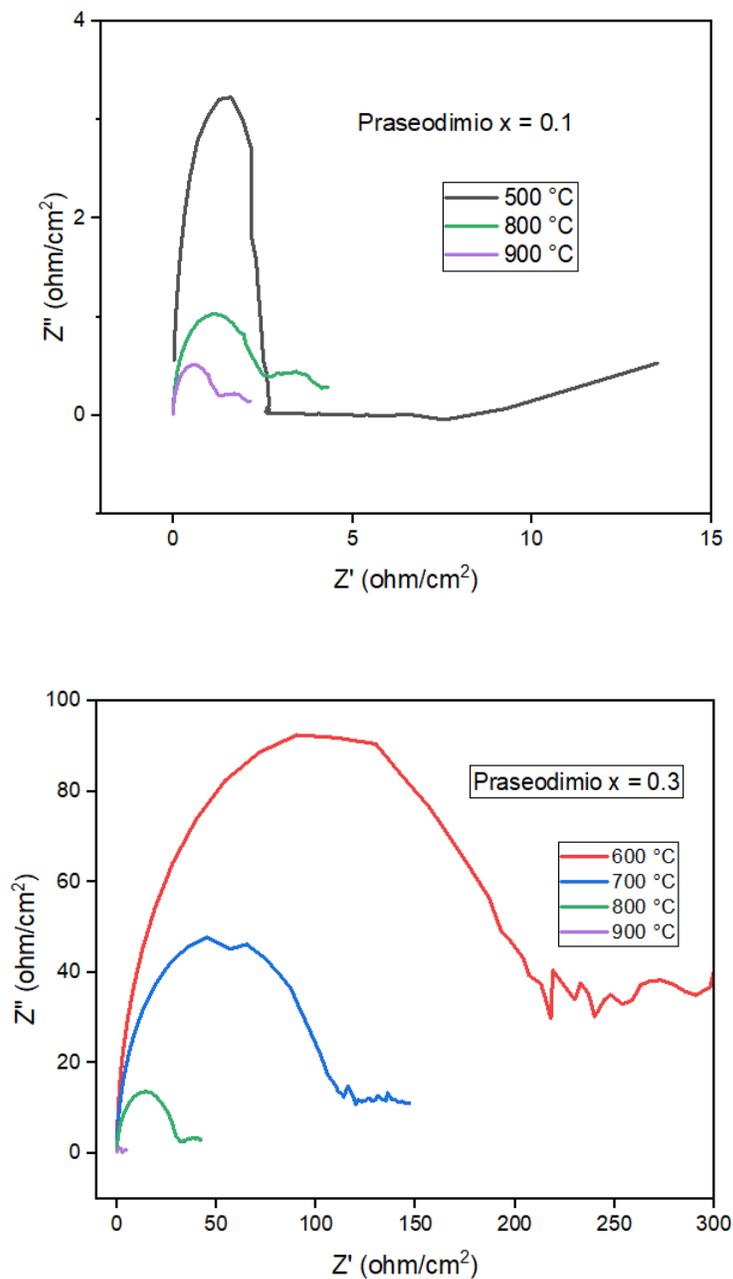


Figura 5.50 Espectros obtenidos mediante EIS para  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $x = 0.1, 0.3$ .

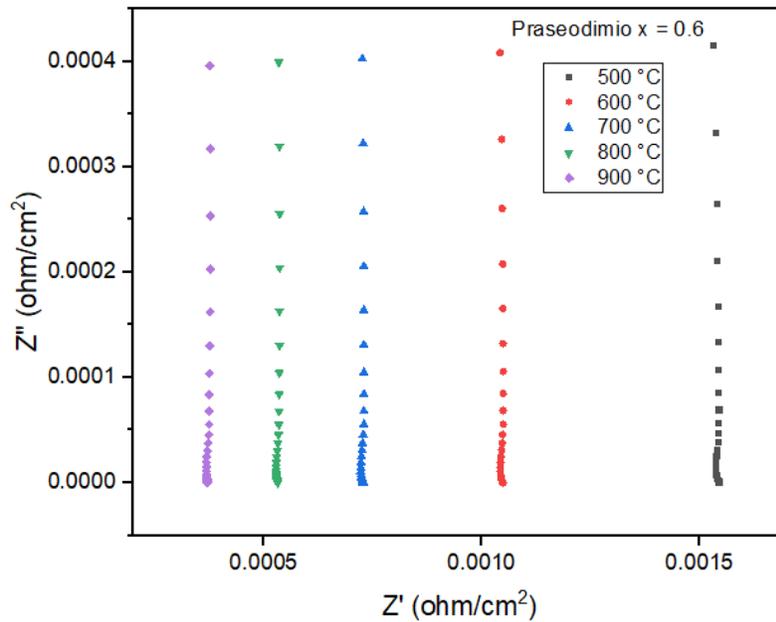


Figura 5.51 Espectro obtenidos mediante EIS para  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $x=0.6$ .

En el caso del Samario, independientemente de la temperatura aplicada en la medición y el valor de  $x$  en la muestra, los espectros obtenidos muestran un comportamiento inductivo al no presentar una resistividad notable en comparación con los semicírculos observados en el praseodimio. Para los diferentes sistemas ( $x = 0.1, 0.3, 0.5$  y  $0.6$ ) la respuesta obtenida se ve afectada de manera inversa al aumento de temperatura, disminuyendo así en las distintas mediciones (Figura 5.52). Los intervalos de estos valores de impedancia también se ven afectados de acuerdo al dopaje empleado, disminuyendo conforme el valor de  $x$  aumenta, de manera que, los mejores resultados se observan con  $x = 0.3$  ( $0.001$  a  $0.007 \text{ ohm/cm}^2$ ) (Figura 5.53).

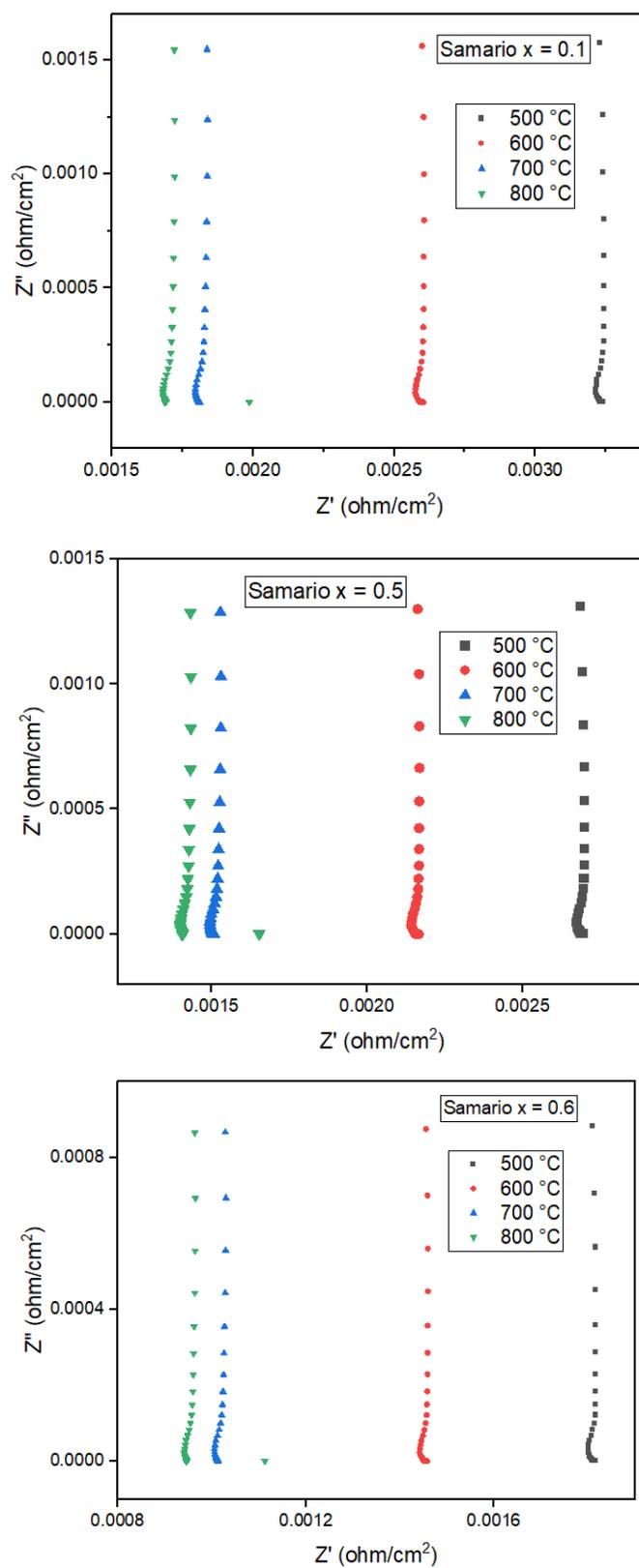


Figura 5.52 Espectro obtenidos mediante EIS para  $\text{La}_{0.7-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $x = 0.1, 0.5, 0.6$ .

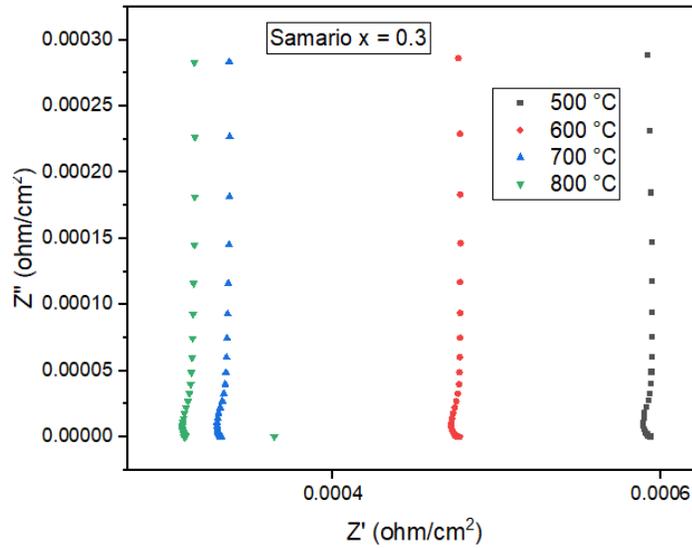


Figura 5.53 Espectro obtenido mediante EIS para  $\text{La}_{0.7-x}\text{Sm}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $x=0.3$

Para las muestras sintetizadas con Cerio se observa una respuesta similar a la del Samario, por consiguiente, el desplazamiento de las señales obtenidas para cada una de las concentraciones de las muestras, continúa presentándose en relación a la temperatura, además de obtener los valores más bajos a mayor concentración del dopaje utilizado.

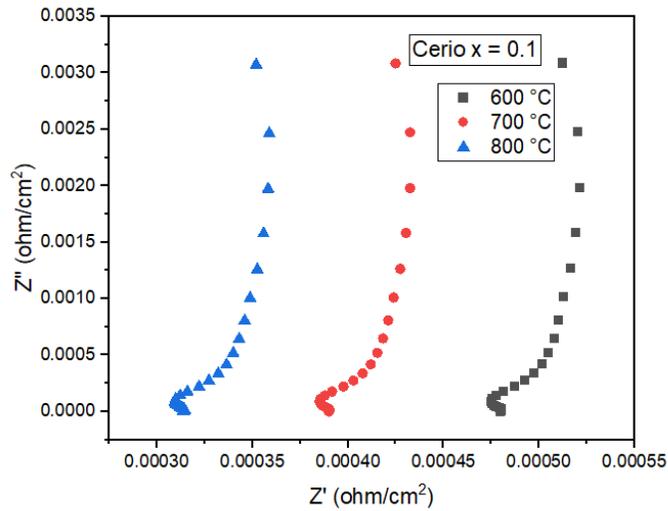


Figura 5.54 Espectro obtenido mediante EIS para  $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $x=0.1$ .

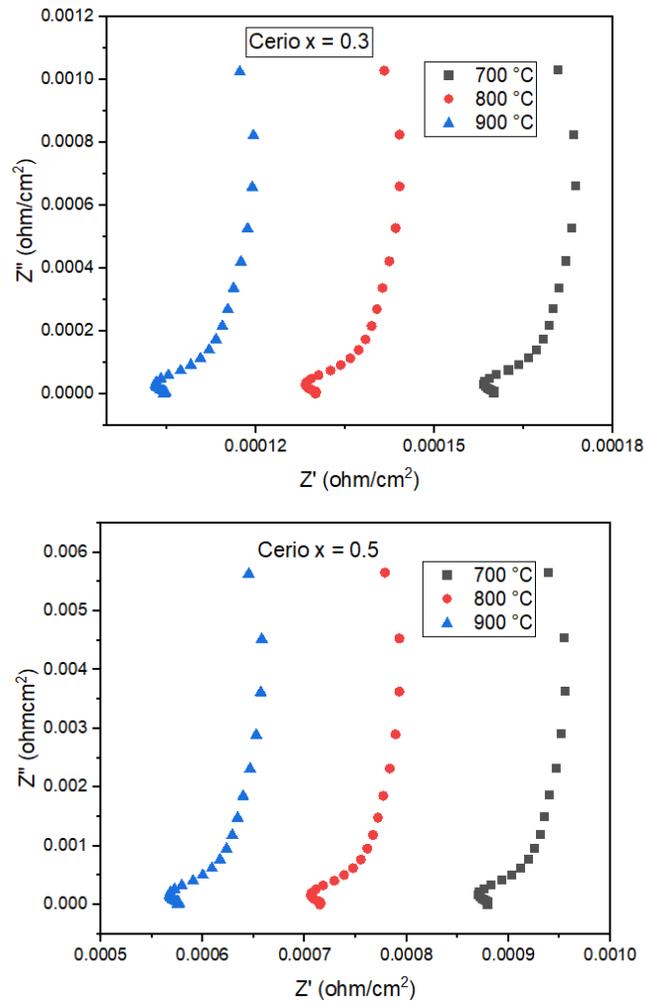


Figura 5.54 Espectro obtenido mediante EIS para  $\text{La}_{0.7-x}\text{Ce}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$ ,  $x=0.3, 0.5$ .

Para este material los mejores resultados se observan con  $x = 0.3$  (0.00009 a 0.00018 ohm/cm<sup>2</sup>)

## 6. CONCLUSIONES

De acuerdo con la carta cristalográfica PDF490416, las señales observadas son las características de este material, mostrando una fase ortorrómbica. Se realizaron análisis de difracción a los polvos antes de aplicar el tratamiento térmico, sin embargo, los difractogramas no mostraban ninguna señal representativa de la muestra, por lo cual se concluye que la temperatura aplicada es la que conduce a la formación de la perovskita deseada. Con los resultados obtenidos mediante la ecuación de Scherrer para el tamaño de cristalita, observamos que presentan valores promedio mayores a los 50 nm y de acuerdo con la literatura consultada, se encuentran dentro del intervalo reportado, sin embargo, es posible obtener tamaños menores al cambiar los parámetros de temperatura y tiempo del tratamiento térmico.

Con el análisis Rietveld se obtuvo información sobre la celda unitaria del material tipo perovskita, los resultados representaron una variación en la ocupación del sitio que se reflejó en una correlación entre la ocupación y la cantidad molar de estos elementos. Se determinó que la celda unitaria de los materiales sintetizados es ortorrómbica, independientemente de la cantidad de catión (Pr, Sm) utilizada. En el caso del Sm, los valores de la  $x^2$  son aún altos, por lo cual se espera que al reducirlos el volumen de la celda unitaria se comporte con similitud a los resultados obtenidos con Pr; sin embargo, al dibujar la celda con los valores obtenidos para a, b y c, se puede apreciar en ambas una distorsión similar, ocasionada por la sustitución de La. Al dibujar la estructura con los datos obtenidos, se puede corroborar esta distorsión.

Las micrografías observadas nos muestran que el crecimiento del material es similar aun cuando su relación estequiométrica cambia, siendo homogénea casi en su totalidad.

Las isothermas de adsorción obtenidas son tipo IV, y, en el caso del praseodimio, el material es mesoporoso; en samario, se obtuvieron micro- y mesoporos.

Con los resultados obtenidos mediante el análisis XPS se corrobora la composición del material tipo perovskita, siendo aproximado el porcentaje atómico obtenido al teórico en el caso del praseodimio; sin embargo, para el samario no se observan los valores esperados.

Las densidades teóricas obtenidas son similares a las encontradas en literatura para las manganitas de lantano de estructura ortorrómbica. Sin embargo, las observadas de manera

experimental son menores. Esto se debe a los defectos que se forman en los cristales, lo cual hace que la masa total sea menor en relación al volumen.

Las longitudes de los enlaces Mn-O para ambos materiales, se encuentran dentro del intervalo reportado por trabajos previos, creándose en ellos una distorsión para este material de 0.003.

De acuerdo a lo reportado, el contenido de oxígeno obtenido, es aceptable aun estando fuera del intervalo propuesto para las manganitas dopadas, ya que al ser  $x \geq 0.3$  se observan tendencias cercanas a cero, colocando a los resultados ( $\delta = 0.034$ ) dentro de ésta última condición.

En las muestras de praseodimio se observa una reducción de la conductividad térmica cuando aumenta el valor de  $x$ , pero muestra un pequeño aumento con respecto al cambio de temperatura. Las medidas de difusividad tienen una tendencia similar, manteniendo los valores más bajos cuando  $x = 0.6$ . Por el contrario, con el dopaje de samario y con el mismo valor del catión de sustitución, se observa una mayor conductividad térmica, aunque la primera tendencia de este valor parece reducirse. La difusividad térmica presenta el mismo comportamiento dándonos el mayor valor a mayor dopaje de la muestra.

En las pruebas de conductividad realizadas por el método de 4 puntas a temperatura ambiente, en ambos arreglos, las muestras de Samario presentaron valores mayores al aumentar el dopaje en el sitio A, siendo la muestra de Sm 0.3 donde se observa la conductividad más alta. Los valores obtenidos mediante el método de van der Pauw no muestran una tendencia clara, sin embargo si es posible apreciar que la muestra Sm 0.3 coincide en ser la que presenta la mayor conductividad. Con éste método también se obtuvo el valor de resistencia magnética del material.

Los estudios del coeficiente de expansión térmica, nos muestran que el valor de TEC obtenido, se modifica en relación al dopaje aplicado.

En el caso de la impedancia conforme la temperatura aumenta, se obtiene una considerable disminución de la resistividad para la muestra de Praseodimio donde  $x = 0.3$ . Sin embargo, en comparación con la muestra de Samario y/o Cerio a la misma composición, estos valores se observan totalmente diferentes, al comportarse la muestra altamente inductiva independientemente de la temperatura empleada, lo cual, en ambos casos es favorable debido

a las altas temperaturas de operación que manejan las SOFC y para las cuales se pretende emplear estos materiales.

Tomando en cuenta los resultados obtenidos, se puede concluir que los materiales tienen características óptimas para ser empleados como materiales de electrodo a altas temperaturas, como las que utiliza una SOFC. En conjunto, el material que presenta mejores resultados es el sintetizado con samario en una composición de  $x = 0.3$ .

## APENDICE A

### INFORMACIÓN GENERAL SOBRE LOS ELEMENTOS EMPLEADOS

A continuación, se encuentra la información general correspondiente, para cada uno de los elementos utilizados para este trabajo.

i. Lantano

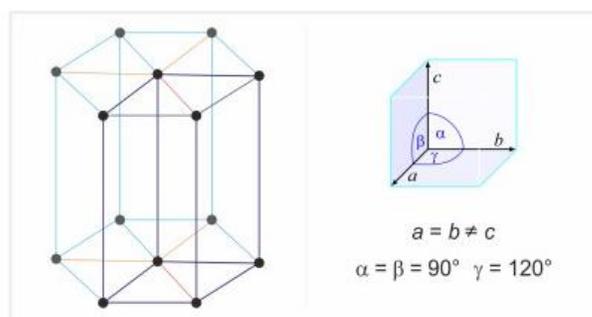
Número atómico	57
Configuración electrónica	[Xe] 5d <sup>1</sup> 6s <sup>2</sup>
Número de oxidación	+3
Radio atómico	187
Masa atómica	138.90

#### Propiedades térmicas

Punto de fusión	918° C
Punto de ebullición	3460° C

#### Datos cristalográficos:

Estructura	Hexagonal
Dimensiones de la celda	$a = 377.0, c = 121.59$
Grupo espacial	P6 <sub>3</sub>



## ii. Praseodimio

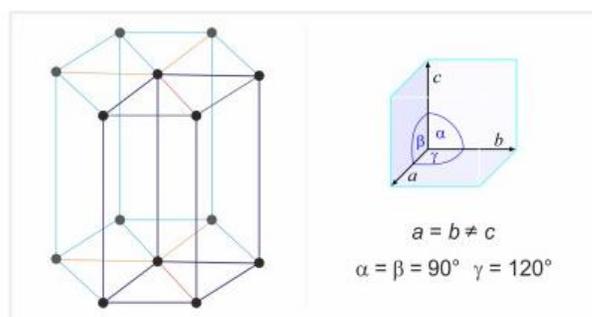
Número atómico	59
Configuración electrónica	[Xe] 4f <sup>3</sup> 6s <sup>2</sup>
Número de oxidación	+3
Radio atómico	182
Masa atómica	140.91

### Propiedades térmicas

Punto de fusión	931° C
Punto de ebullición	3520° C

### Datos cristalográficos:

Estructura	Hexagonal
Dimensiones de la celda	$a = 367.25$ , $c = 1183.5$
Grupo espacial	P6 <sub>3</sub>



iii. Cerio

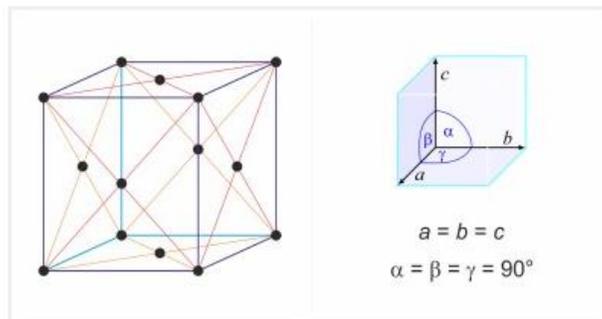
Número atómico	58
Configuración electrónica	[Xe] 4f <sup>2</sup> 6s <sup>2</sup>
Número de oxidación	+3, +4
Radio atómico	182.5
Masa atómica	140.12

Propiedades térmicas

Punto de fusión	798° C
Punto de ebullición	3443° C

Datos cristalográficos:

Estructura	Cubica centrada en las caras (FCC)
Dimensiones de la celda	a = 485
Grupo espacial	Fm3m



#### iv. Samario

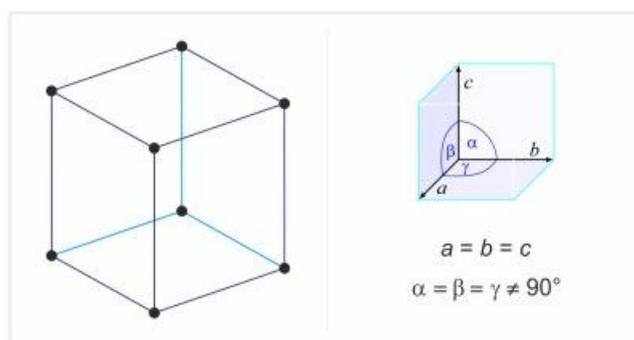
Número atómico	62
Configuración electrónica	[Xe] 4f <sup>6</sup> 6s <sup>2</sup>
Número de oxidación	+2, +3
Radio atómico	180.4
Masa atómica	150.36

#### Propiedades térmicas

Punto de fusión	1074° C
Punto de ebullición	1794° C

#### Datos cristalográficos:

Estructura	Romboédrica
Dimensiones de la celda	a = 899.6
Grupo espacial	R3m



v. Calcio

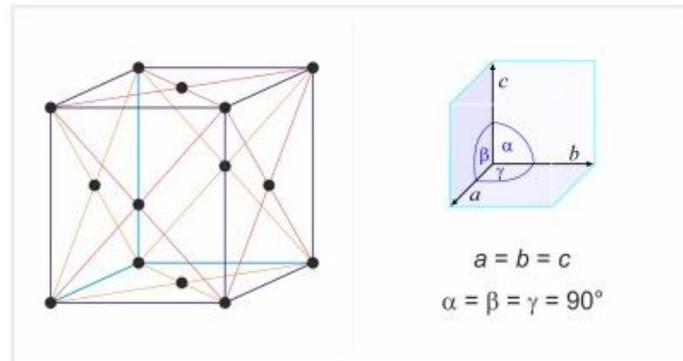
Número atómico	20
Configuración electrónica	[Ar] 4s <sup>2</sup>
Número de oxidación	+2
Radio atómico	197.4
Masa atómica	40

Propiedades térmicas

Punto de fusión	842° C
Punto de ebullición	1484° C

Datos cristalográficos:

Estructura	Cubica centrada en las caras (FCC)
Dimensiones de la celda	a = 558.84
Grupo espacial	Fm3m



## vi. Manganese

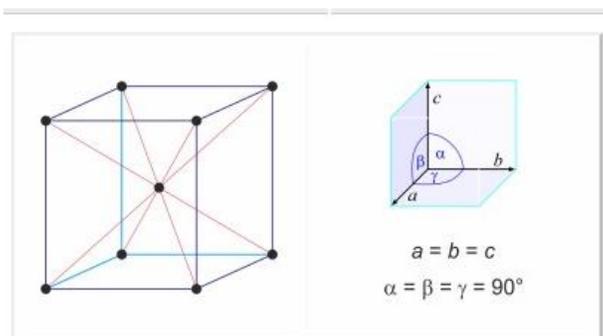
Número atómico	25
Configuración electrónica	[Ar] 3d <sup>5</sup> 4s <sup>2</sup>
Numero de oxidación	+2, +3, +4, +7
Radio atómico	136.7
Masa atómica	54.94

### Propiedades térmicas

Punto de fusión	1246 ° C
Punto de ebullición	2061 ° C

### Datos cristalográficos:

Estructura	Cubica centrada en el cuerpo (BCC)
Dimensiones de la celda	a = 891.39
Grupo espacial	I43m



vii. Oxígeno

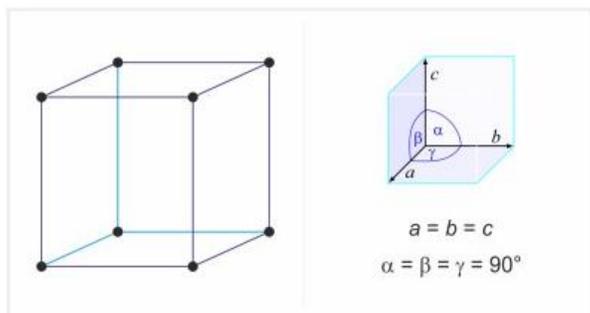
Número atómico	8
Configuración electrónica	[He] 2s <sup>2</sup> 2p <sup>2</sup>
Numero de oxidación	-2
Radio atómico	60.4
Masa atómica	15.99

Propiedades térmicas

Punto de fusión	-218.79° C
Punto de ebullición	-182.95° C

Datos cristalográficos:

Estructura	Cubica simple
Dimensiones de la celda	a = 683
Grupo espacial	Pm3n



## Referencias.

- [1] O.C. Esan, X. Shi, Y. Dai, L. An, T.S. Zhao, Operation of liquid e-fuel cells using air as oxidant, *Applied Energy*, 311 (2022) 118677.
- [2] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani, Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review, *Progress in Materials Science*, 72 (2015) 141-337.
- [3] L. Shen, Z. Du, Y. Zhang, X. Dong, H. Zhao, Medium-Entropy perovskites  $\text{Sr}(\text{Fe}_x\text{Ti}_y\text{Co}_z\text{Mn}_{1-x-y-z})\text{O}_{3-\delta}$  as promising cathodes for intermediate temperature solid oxide fuel cell, *Applied Catalysis B: Environmental*, 295 (2021) 120264.
- [4] N. Syafkeena M. Affandi, N. Osman, Short review on global trends in SOFC scenario and future perspective, *Materials today*, 66 (2022) 3981-3984.
- [5] M. Sharifzadeh, N. Shah, Chapter 6 - Synthesis, Integration, and Intensification of Solid Oxide Fuel Cell Systems: Process Systems Engineering Perspective, in: M. Sharifzadeh (Ed.), *Design and Operation of Solid Oxide Fuel Cells*, Academic Press, 185-215 (2020).
- [6] M. K. Rath, K. -T. Lee, Investigation of aliovalent transition metal doped  $\text{La}_{0.7}\text{Ca}_{0.3}\text{Cr}_{0.8}\text{X}_{0.2}\text{O}_{3-d}$  ( $\text{X} = \frac{1}{4}\text{Ti, Mn, Fe, Co, and Ni}$ ) as electrode materials for symmetric solid oxide fuel cells, *Ceram. Int.* 41, 10878-10890 (2015).
- [7] W. Li, C. Y. Xiong, L.C. Jia, J. Pu, B. Chi, X. Chen, J.W. Schwank, J. Li, Strontium doped samarium manganite as cathode materials for oxygen reduction reaction in solid oxide fuel cells, *J. Power Sources* 284, 272-278 (2015).
- [8] L. S. Mahmud, A. Muchtar, M.R. Somalu, Challenges in fabricating planar solid oxide fuel cells: A review, *Renew. Sustain. Energy Rev.* 72, 105-116 (2017).
- [9] J. H. Park, S. M. Han, K. J. Yoon, H. Kim, J. Hong, B. K. Kim, J. Son, "Impact of nanostructured anode on low-temperature performance of thin-film-based anode-supported solid oxide fuel cells", *Journal of Power Sources* Vol. 315, 324-330, 2016.
- [10] Z. Ainaa, M. R. Somalu, K. B. Audi Majdan, M. Andanastuti, B. Nurul Akidah, Challenges in using perovskite-based anode materials for solid oxide fuel cells with various fuels: a review, *International Journal of Hydrogen Energy*, 48 (2023), 20441-20464.
- [11] R. Taimoor, Y. Jingjing, W. Ruoming, X. Chen, R. Rizwan, Z. Bin, Y. Sining, Recent advance in physical description and material development for single component SOFC: A mini-review, *Chemical Engineering Journal*, 444 (2022), 136533.
- [12] F. Liangdong, Z. Bin, S. Pei-Chen, H. Chuanxin, Nanomaterials and technologies for low temperature solid oxide fuel cells: Recent advances, challenges and opportunities, *Nano Energy*, 45 (2018), 148-176.
- [13] A. J. Abd Aziz, B. Nurul Akidah, M. R. Somalu, A. Muchtar, Review of composite cathodes for intermediate-temperature solid oxide fuel cell applications, *Ceramics International*, 46, (2020), 23314-23325.
- [14] S. Sengodan, R. Lan, J. Humphreys, D. Du, W. Xu, H. Wang, S. Tao, Advances in reforming and partial oxidation of hydrocarbons for hydrogen production and fuel cell applications, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 82 (2018), 761-780.
- [15] F. R. Malik, H. Yuan, J. C. Moran, N. Tippayawong, Overview of hydrogen production technologies for fuel cell utilization, *Engineering Science and Technology, International Journal*, 43 (2023), 101452.

- [16] M. Ji, J. Wang, Review and comparison of various hydrogen production methods based on costs and life cycle impact assessment indicators, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46 (2021) 38612-38635.
- [17] A. F. Al-Attar, B.H. Farid, F. A. Hashim, M. J. Eshraghi, Comparison in Physical and Mechanical Properties between Doped and Non-Doped Y-TZP Electrolyte for HT-SOFC, *Energy Procedia*, 157 (2019), 1285-1291.
- [18] F. Ramadhani, M.A. Hussain, H. Mokhlis, S. Hajimolana, Optimization strategies for Solid Oxide Fuel Cell (SOFC) application: A literature survey, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 76 (2017), 460-484.
- [19] N. Mahato, A. Banerjee, A. Gupta, S. Omar, K. Balani, Progress in material selection for solid oxide fuel cell technology: A review, *Progress in Materials Science*, 72 (2015), 141-337.
- [20] S. Dwivedi, Solid oxide fuel cell: Materials for anode, cathode and electrolyte, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (2020), 23988-24013.
- [21] M. Irshad, R. Idrees, K. Siraj, I. Shakir, M. Rafique, Q.u. Ain, R. Raza, Electrochemical evaluation of mixed ionic electronic perovskite cathode  $\text{LaNi}_{1-x}\text{Co}_x\text{O}_{3-\delta}$  for IT-SOFC synthesized by high temperature decomposition, *International Journal of Hydrogen Energy*, 46, 10448-10456, 2021.
- [22] E. Omari, S. Makhloufi, M. Omari, Preparation by Sol–Gel Method and Characterization of Co-doped  $\text{LaNiO}_3$  Perovskite, *Journal of Inorganic and Organometallic Polymers and Materials*, 27 (2017) 1466-1472.
- [23] L. Gao, Q. Li, L. Sun, X. Zhang, L. Huo, H. Zhao, J.-C. Grenier, A novel family of Nb-doped  $\text{Bi}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{FeO}_{3-\delta}$  perovskite as cathode material for intermediate-temperature solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 371 (2017) 86-95.
- [24] K. Dong, X. Dong, Q. Jiang, How renewable energy consumption lower global  $\text{CO}_2$  emissions? Evidence from countries with different income levels, *World Econ.* 43 (2020) 1665–1698.
- [25] T. Ahmad, D. Zhang, A critical review of comparative global historical energy consumption and future demand: the story told so far, *Energy Rep.* 6 (2020) 1973–1991.
- [26] K. Karupiah, A. Ashok, Review on Proton and Oxide Ion Conducting Perovskite Materials for SOFC Applications, *Nanomaterials and Energy*, 8 (2019) 1-8.
- [27] S. Afroze, A. Karim, Q. Cheek, S. Eriksson, A.K. Azad, Latest development of double perovskite electrode materials for solid oxide fuel cells: a review, *Frontiers in Energy*, 13 (2019) 770-797.
- [28] S. Kim, G. Kim, A. Manthiram, Dysprosium doping effects on perovskite oxides for air and fuel electrodes of solid oxide cells, *Journal of Power Sources*, 497 (2021) 229873.
- [29] R. Wang, M. Würth, U.B. Pal, S. Gopalan, S.N. Basu, Roles of humidity and cathodic current in chromium poisoning of Sr-doped  $\text{LaMnO}_3$ -based cathodes in solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 360 (2017) 87-97.
- [30] A. Zuzic, F. Car, J. Macan, V. Tomasic, A. Gajovic, Simultaneous oxidation of aromatic compounds using Sr-doped lanthanum manganites as catalysts, *Int. J. Appl. Ceram. Technol.* (2022) 1–14
- [31] M. Afzal, C. Xia, B. Zhu, Lanthanum-doped Calcium Manganite ( $\text{La}_{0.1}\text{Ca}_{0.9}\text{MnO}_3$ ) Cathode for Advanced Solid Oxide Fuel Cell (SOFC), *Materials Today: Proceedings*, 3 (2016) 2698-2706.

- [32] R. Wang, Z. Sun, Y. Lu, S. Gopalan, S.N. Basu, U.B. Pal, Comparison of chromium poisoning between lanthanum strontium manganite and lanthanum strontium ferrite composite cathodes in solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 476 (2020) 228743.
- [33] A.V. Pashchenko, N.A. Liedienov, I.V. Fesyeh, Q. Li, V.G. Pitsyuga, V. A. Turchenko, V.G. Pogrebnyak, B. Liu, G.G. Levchenko, Smart magnetic nanopowder based on the manganite perovskite for local hyperthermia, *RSC Adv.* 10 (2020) 30907–30916.
- [34] S. Zhang, K. An, S. Li, Z. Zhang, R. Sun, Y. Liu, Bi-active sites of stable and highly dispersed platinum and oxygen vacancy constructed by reducing a loaded perovskite-type oxide for CO oxidation, *Appl. Surf. Sci.* 532 (2020), 147455.
- [35] O. Padilla, J. Munera, J. Gallego, A. Santamaria, Approach to the characterization of monolithic catalysts based on La perovskite-like oxides and their application for VOC oxidation under simulated indoor environment conditions, *Catalysts* 12 (2022) 168.
- [36] A.A. Ostroushko, O.V. Russkikh, T.Y. Maksimchuk, Charge generation during the synthesis of doped lanthanum manganites via combustion of organo-inorganic precursors, *Ceramics International*, 47 (2021) 21905-21914.
- [37] R. Dinamarca, C. Sepúlveda, E.J. Delgado, O. Peña, J.L.G. Fierro, G. Pecchi, Electronic properties and catalytic performance for DME combustion of lanthanum manganites with partial B-site substitution, *Journal of Catalysis*, 338 (2016) 47-55.
- [38] U. Krishnan, M. Kaur, M. Kumar, A. Kumar, Factors affecting the stability of perovskite solar cells: a comprehensive review, *J. Photon. Energy* 9 (2019), 021001.
- [39] S. Solanki, D. Dhruv, H. Boricha, A. Zankat, K.N. Rathod, B. Rajyaguru, R.K. Trivedi, A.D. Joshi, S. Mukherjee, P.S. Solanki, N.A. Shah, Charge transport mechanisms and magnetoresistance behavior of  $\text{La}_{0.6}\text{Pr}_{0.1}\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  manganite, *Journal of Solid State Chemistry*, 288 (2020) 121446.
- [40] A.C. Ferrel-Alvarez, M.A. Domínguez-Crespo, H. Cong, A.M. Torres-Huerta, D. Palma-Ramírez, J.T.S. Irvine, Microwave irradiation synthesis to obtain  $\text{La}_{0.7-x}\text{Pr}_x\text{Ca}_{0.3}\text{MnO}_3$  perovskites: Electrical and electrochemical performance, *Journal of Alloys and Compounds*, 851 (2021) 156882.
- [41] R. Chourasia, O.P. Shrivastava, Crystal structure and impedance study of samarium substituted perovskite:  $\text{La}_{1-x}\text{Sm}_x\text{MnO}_3$  ( $x = 0.1-0.3$ ), *Solid State Sciences*, 14 (2012) 341-348.
- [42] Q. Gu, L. Wang, Y. Wang, X. Li, Effect of praseodymium substitution on  $\text{La}_{1-x}\text{Pr}_x\text{MnO}_3$  ( $x=0-0.4$ ) perovskites and catalytic activity for NO oxidation, *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 133 (2019) 52-58.
- [43] W. Li, C.Y. Xiong, L. Jia, J. Pu, B. Chi, X. Chen, J. Schwank, J. Li, Strontium-doped samarium manganite as cathode materials for oxygen reduction reaction in solid oxide fuel cells, *Journal of Power Sources*, 284 (2015).
- [44] V. Cigolotti, M. Genovese, P. Fragiaco, Comprehensive Review on Fuel Cell Technology for Stationary Applications as Sustainable and Efficient Poly-Generation Energy Systems, *Energies*, 14 (2021) 4963.
- [45] S. Hossain, A.M. Abdalla, S.N.B. Jamain, J.H. Zaini, A.K. Azad, A review on proton conducting electrolytes for clean energy and intermediate temperature-solid oxide fuel cells, *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 79 (2017) 750-764.
- [46] S. Ahmadi, H. Ghaebi, A. Shokri, A comprehensive thermodynamic analysis of a novel CHP system based on SOFC and APC cycles, *Energy*, 186 (2019) 115899.

- [47] A. Cuneo, V. Zaccaria, D. Tucker, A. Sorace, Gas turbine size optimization in a hybrid system considering SOFC degradation, *Applied Energy*, 230 (2018) 855-864.
- [48] A. Hauch, R. Kungas, P. Blennow, A.B. Hansen, J.B. Hansen, B.V. Mathiesen, M.B. Mogensen, Recent advances in solid oxide cell technology for electrolysis, *Science*, 370 (2020) 6118
- [49] Z. Zakaria, Z. Awang Mat, S.H. Abu Hassan, Y. Boon Kar, A review of solid oxide fuel cell component fabrication methods toward lowering temperature, *International Journal of Energy Research*, 44 (2019) 594-611.
- [50] D. Saebea, S. Authayanun, Y. Patcharavorachot, N. Chatrattanawet, A. Arpornwichanop, Electrochemical performance assessment of low-temperature solid oxide fuel cell with YSZ-based and SDC-based electrolytes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 43 (2018), 921-931.
- [51] J. Zhao, X. Xu, W. Zhou, Z. Zhu, MnO-Co composite modified Ni-SDC anode for intermediate temperature solid oxide fuel cells, *Fuel Processing Technology*, 161 (2017), 241-247.
- [52] S. Singh, Priyanka A. Jha, S. Presto, M. Viviani, A.S.K. Sinha, S. Varma, P. Singh, Structural and electrical conduction behaviour of yttrium doped strontium titanate: anode material for SOFC application, *Journal of Alloys and Compounds*, 748 (2018), 637-644.
- [53] M. Abdalla, H. Shahzad, T. Azadd, P. Mohammad, F. Beguma, S. Erikssone, K. Abul, "Nanomaterials for solid oxide fuel cells: A review", *Renewable and Sustainable Energy Reviews* Vol. 82, 353-368, 2018.
- [54] M. A. Ahmad, N. Akram, R. Raza, "Structural and electrical characterization of nanostructure electrodes for SOFCs", *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. 39, 17487-17491, 2014.
- [55] M. Pitaro, E. K. Tekelenburg, S. Shao, M. A. Loi, Tin Halide Perovskites: From Fundamental Properties to Solar Cells, *Adv. Mater.*, 34 (2022), 2105844.
- [56] E. A. Rahman-Assirey, Perovskite synthesis, properties and their related biochemical and industrial application, *Saudi Pharmaceutical Journal*, 27 (2019), 817-829.
- [57] J. Zhu, H. Li, L. Zhong, P. Xiao, X. Xu, X. Yang, Z. Zhao, J. Li, Perovskite oxides: preparation, characterization, and applications in heterogeneous catalysis, *ACS Catal.* 4 (2014) 2917-2940.
- [58] S. Biswas, S. Keshri, S. Goswami, J. Isaac, S. Ganguly, N. Perov, Antibiotic loading and release studies of LSMO nanoparticles embedded in an acrylic polymer, *Phase Transitions* 89 (2016) 1203-1212.
- [59] R. Gobeng, K. E. Ramohlola, E. I. Iwuoha, K. D. Modibane, Progress on perovskite materials for energy application, *Results in Chemistry*, 4 (2022), 100321.
- [60] D. D. Athayde, D. F. Souza, A. M. A. Silva, D. Vasconcelos, E. H.M. Nunes, J. C. Diniz da Costa, W. L. Vasconcelos, Review of perovskite ceramic synthesis and membrane preparation methods, *Ceramics International*, 42, (2016), 6555-6571.
- [61] Y.X. Gan, A.H. Jayatissa, Z. Yu, X. Chen, M. Li, Hydrothermal synthesis of nanomaterials, *J. Nanomater.* 1 (2020), 8917013.
- [62] A. Jun, J. Kim, J. Shin, G. Kim, Perovskite as a Cathode Material: A Review of its Role in Solid-Oxide Fuel Cell Technology, *ChemElectroChem*, 3 (2016), 511.
- [63] Mostafavi, E., Babaei, A., Ataie, Synthesis of Nano-Structured  $\text{La}_{0.6}\text{Sr}_{0.4}\text{Co}_{0.2}\text{Fe}_{0.8}\text{O}_3$  Perovskite by Co-Precipitation Method. *Journal of Ultrafine Grained and Nanostructured Materials*, 48 (2015), 45-52.

- [64] A.E. Danks, S.R. Hall, Z. Schnepf, The evolution of ‘sol-gel’ chemistry as a technique for materials synthesis, *Mater. Horiz.* 3 (2016) 91–112.
- [65] A. Z. Rosli, A. A. Mohamad, A. Muchtar, A., Electrochemical Evaluation of Nickel Oxide Addition toward Lanthanum Strontium Cobalt Ferrite Cathode for Intermediate Temperature Solid Oxide Fuel Cell (IT-SOFC), *Energies*, 15 (2022), 5188.
- [66] S. Harboe, Y.J. Sohn, O. Guillon, N.H. Menzler, Investigation of LSM-8YSZ cathode within an all ceramic SOFC. Part I: Chemical interactions, *Journal of the European Ceramic Society*, 40 (2020), 3608-3617.
- [67] A. Žužić, A. Ressler, J. Macan, Perovskite oxides as active materials in novel alternatives to well-known technologies: A review, *Ceramics International*, 48, Part A (2022), 27240-27261
- [68] F.H. Taylor, J. Buckeridge, C.R.A. Catlow, Defects and oxide ion migration in the solid oxide fuel cell cathode material LaFeO<sub>3</sub>, *Chem. Mater.* 28 (2016) 8210–8220.
- [69] B. A. Rosales, L. Wei, J. Vela, “Synthesis and Mixing of Complex Halide Perovskites by Solvent-Free Solid-State Methods”, *Journal of Solid-State Chemistry*, Vol. 271, 206-215, 2019.
- [70] A. Zuzic, A. Ressler, A. Santic, J. Macan, A. Gajovic, The effect of synthesis method on oxygen nonstoichiometry and electrical conductivity of Sr-doped lanthanum manganites, *J. Alloys Compd.* 907 (2022), 164456.
- [71] A. Dhahri, E. Dhahri, E.K. Hill, Electrical conductivity and dielectric behavior of nanocrystalline La<sub>0.6</sub>Gd<sub>0.1</sub>Sr<sub>0.3</sub>Mn<sub>0.75</sub>Si<sub>0.25</sub>O<sub>3</sub>, *RSC Adv.* 8 (2018) 9103–9111.
- [72] M. Telychko, J. Lu, Recent advances in atomic imaging of organic-inorganic hybrid perovskites, *Nano Materials Science* 1 (2019) 260–267.
- [73] F. Baiutti, G. Logvenov, G. Gregori, G. Cristiani, Y. Wang, W. Sigle, P.A. van Aken, J. Maier, High-temperature superconductivity in space-charge regions of lanthanum cuprate induced by two-dimensional doping, *Nat. Commun.* 6 (2015) 8586.
- [74] M. Baldini, T. Muramatsu, M. Sherafati, H.-K. Mao, L. Malavasi, P. Postorino, S. Satpathy, V.V. Struzhkin, Origin of colossal magnetoresistance in LaMnO<sub>3</sub> manganite, *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 112 (2015) 10869–10872.
- [75] J. Hwang, R.R. Rao, L. Giordano, Y. Katayama, Y. Yu, Y. Shao-Horn, Perovskites in catalysis and electrocatalysis, *Science* 358 (2017) 751–756.
- [76] J.A. Onrubia-Calvo, B. Pereda-Ayo, J.R. González-Velasco, perovskite-based catalysts as efficient, durable, and economical NO<sub>x</sub> storage and reduction systems, *Catalysts* 10 (2020) 208.
- [77] A.B. Munoz-Garcia, M. Pavone, First-principles design of new electrodes for proton-conducting solid-oxide electrochemical cells: A-site doped Sr<sub>2</sub>Fe<sub>1.5</sub>Mo<sub>0.5</sub>O<sub>6-δ</sub> perovskite, *Chemistry of Materials*, 28 (2016).
- [78] C. Mendonça, A. Ferreira, D.M.F. Santos, Towards the commercialization of solid oxide fuel cells: recent advances in materials and integration strategies, *Fuel* 2 (2021) 393–419
- [79] F.S. da Silva, T.M. de Souza, Novel materials for solid oxide fuel cell technologies: a literature review, *Int. J. Hydrogen Energy* 42 (2017) 26020–26036.
- [80] V.A. Sadyakov, V.S. Muzykantov, N.F. Yermeev, V.V. Pelipenko, E. M. Sadovskaya, A.S. Bobin, Y.E. Fedorova, D.G. Amanbaeva, A.L. Smirnova, Solid oxide fuel cell cathodes: importance of chemical composition and morphology, *Catal. Sustain. Energy* 2 (2015) 57–70.

- [81] P. Kaur, K. Singh, Review of perovskite-structure related cathode materials for solid oxide fuel cells, *Ceram. Int.* 46 (2020) 5521–5535.
- [82] S.U. Rehman, R.H. Song, J.W. Lee, T.H. Lim, S.J. Park, S.B. Lee, Effect of GDC addition method on the properties of LSM-YSZ composite cathode support for solid oxide fuel cells, *Ceram. Int.* 42 (2016) 11772–11779.
- [83] W. Guo, R. Guo, L. Liu, G. Cai, C. Zhang, C. Wu, Z. Liu, H. Jiang, “Thermal and electrochemical properties of layered perovskite  $\text{PrBaCo}_{2-x}\text{Mn}_x\text{O}_{5+\delta}$  ( $x = 0.1, 0.2, 0.3$ ) cathode materials for intermediate temperature solid oxide fuel cells”, *International Journal of Hydrogen Energy* Vol. 40, 12457-12465, 2015.
- [84] D. Udomsilp, J. Rechberger, R. Neubauer, C. Bischof, F. Thaler, W. Schafbauer, N. H. Menzler, L.G.J. de Haart, A. Nenning, A.K. Opitz, O. Guillon, M. Bram, Metalsupported solid oxide fuel cells with exceptionally high power density for range extender systems, *Cell Reports Physical Science* 1 (2020), 100072.
- [85] X.X. Gao, Q.Q. Ge, D.J. Xue, J. Ding, J.Y. Ma, Y.X. Chen, B. Zhang, Y.Q. Feng, L. J. Wan, J.S. Hu, Tuning the fermi level of  $\text{TiO}_2$  mesoporous layer by lanthanum doping towards efficient perovskite solar cells, *Nanoscale* 8 (2016) 16881–16885.
- [86] J. Chung, S.S. Shin, G. Kim, N.J. Jeon, T.-Y. Yang, J.H. Noh, J. Seo, Impact of electrode materials on process environmental stability of efficient perovskite solar cells, *Joule* 3 (2019) 1977–1985.
- [87] M. He, X.C. Pang, X.Q. Liu, B.B. Jiang, Y.J. He, H. Snaith, Z.Q. Lin, Monodisperse dual-functional upconversion nanoparticles enabled near-infrared organolead halide perovskite solar cells, *Angew. Chem. Int. Ed.* 128 (2016) 4352–4356.
- [88] J. Sun, X. Yang, S. Sun, L. Zhao, S. Wang, Y. Li, Recent progress of rare earth conversion material in perovskite solar cells: A mini review, *Inorganic Chemistry Communications*, 143 (2022), 109731.
- [89] N. Wang, C. Tang, L. Du, R. Zhu, L. Xing, Z. Song, B. Yuan, L. Zhao, Y. Aoki, S. Ye, Advanced Cathode Materials for Protonic Ceramic Fuel Cells: Recent Progress and Future Perspectives, *Advanced Energy Materials*, 12 (2022) 2201882.
- [90] I. Shakir, Z. Ali, U. A. Rana, A. Nafady, M. Sarfraz, I. Al-Nashef, Nanostructured Materials for the Realization of Electrochemical Energy Storage and Conversion Devices: Status and Prospects. In I. Management Association (Ed.), *Renewable and Alternative Energy: Concepts, Methodologies, Tools, and Applications*, (2017), 1719-1758.
- [91] L. Yu, N. Xu, T. Zhu, Z. Xu, M. Sun, D. Geng,  $\text{La}_{0.4}\text{Sr}_{0.6}\text{Co}_{0.7}\text{Fe}_{0.2}\text{Nb}_{0.1}\text{O}_{3-\delta}$  perovskite prepared by the sol-gel method with superior performance as a bifunctional oxygen electrocatalyst, *International Journal of Hydrogen Energy*, 45 (2020), 30583-30591.
- [92] R. Del Toro, P. Hernández, Y. Díaz, J. L. Brito, “Synthesis of  $\text{La}_{0.8}\text{Sr}_{0.2}\text{FeO}_3$  perovskites nanocrystals by Pechini sol–gel method”, *Materials Letters*, 107 (2013), 231–234.
- [93] V. Jussara, T. Pereira, T. H. Teles, A. Boscaro França, “Synthesis of  $\text{CeNb}_3\text{O}_9$  perovskite by Pechini method”, *Materials Letters*, 227 (2018), 261–263.
- [94] L. Li, J. Song, Q. Lu, X. Tan, “Synthesis of nano-crystalline  $\text{Sm}_{0.5}\text{Sr}_{0.5}\text{Co}(\text{Fe})\text{O}_{3-\delta}$  perovskite oxides by a microwave-assisted sol-gel combustion process” *Ceramics International*, 40 (2014), 1189- 1194.
- [95] Rodríguez-Carvajal J., *Physica B.*, For a more recent version see Rodríguez-Carvajal, J. Recent Developments of the **Program FULLPROF**, in Commission on Powder Diffraction (IUCr). Newsletter, 26 (2001), 12-19.

- [96] [77] K. Momma and F. Izumi, "VESTA 3 for three-dimensional visualization of crystal, volumetric and morphology data," *J. Appl. Crystallogr.*, 44, 1272-1276 (2011).
- [97] Nagaraja B.S., Rao A., Babu P.D., Okram G. S. Structural, electrical, magnetic and thermal properties of  $Gd_{1-x}Sr_xMnO_3$  ( $0.2 < x < 0.5$ ) manganites, *Physica B*, 479 (2015) 10-20.
- [98] Lala S., Ghosh M., Das P. K., Das D., Kar T., Pradhan S. K. Magnesium substitution in carbonated hydroxyapatite : Structural and microstructural characterization by Rietveld ' s refinement, *Mater. Chem. Phys.*, 170 (2016) 319–329.
- [99] Ma, Pian Pian; Lu, Qiu Ling; Lei, Na; Liu, Yong Kun; Yu, Bo; Dai, Jian Ming; Li, Shu Hong; Jiang, Guo Hua, Effect of A-site substitution by Ca or Sr on the structure and electrochemical performance of LaMnO<sub>3</sub> perovskite. *Electrochimica Acta*, 332 (2020).
- [100] Moure C., Peña O. "Recent advances in perovskites: Processing and properties", *Progress in solid state chemistry* Vol. 43, 123- 148 2015.
- [101] T. Sato, S. Takagi, S. Deledda, B.C. Hauback, S.-i. Orimo, Extending the applicability of the Goldschmidt tolerance factor to arbitrary ionic compounds, *Scientific Reports*, 6 (2016) 23592.
- [102] X. Zhou, J. Jankowska, H. Dong, O.V. Prezhdo, Recent theoretical progress in the development of perovskite photovoltaic materials, *Journal of Energy Chemistry*, 27 (2018) 637-649.
- [103] Y. Shi, N. Ni, Q. Ding, X. Zhao, Tailoring high-temperature stability and electrical conductivity of high entropy lanthanum manganite for solid oxide fuel cell cathodes, *Journal of Materials Chemistry A*, 10 (2022) 2256-2270.
- [104] Xiang, Fuwei; Chen, Xiuhua; Yu, Jie; Ma, Wenhui; Li, Yuping; Yang, Ni (2018). Synthesis of three-dimensionally ordered porous perovskite type LaMnO<sub>3</sub> for Al-air battery. *Journal of Materials Science & Technology*
- [105] Z. Gao, H. Wang, H. Ma H, Z. Li. Preparation and characterization of the non-stoichiometric La- Mn perovskites, *Journal of Alloys and Compounds*, 646 (2015) 73-79.
- [106] F. Liangdong, BinZhu S., Pei-Chen H., Chuanxin, "Nanomaterials and technologies for low temperature solid oxide fuel cells: Recent advances, challenges and opportunities" *Nano Energy* Vol. 45, 145-176, 2017.
- [107] A. Žužić, J. Macan, Permanganometric determination of oxygen nonstoichiometry in manganites, *Open Ceramics*, 5 (2021), 100063.
- [67] Echeverri L, F., & Parra B., J. J.; Los lantánidos: ni tierras ni raras. *Revista de La Academia Colombiana de Ciencias Exactas, Físicas y Naturales*, 43(167), 2019.
- [68] Zhou, B., Li, Z., Chen, C., Global potential of rare earth resources and rare earth demand from clean technologies. *Minerals* 7, 203, 2017.
- [70] J.S. Coursey, D.J. Schwab, J. J. Tsai, and R. A. Dragoset, *Atomic Weights and Isotopic Compositions*, National Institute of Standards and Technology, Gaithersburg, MD, 2019.
- [72] Alessandro Trovarelli and LLordi Lorca, *Ceria Catalysts at Nanoscale: How Do Crystal Shapes Shape Catalysis?*, *ACS Catal.*, 7 (7), pp 4716–4735, 2017.
- [73] R. A. Barrio, Gabriela Díaz, Antonio Gómez-Cortés, and José Juan Peña Leal, *Model of the Structure of Cerium Oxide Crystalline Surfaces*, *Science Direct, Material Proceedings, XXIII Latin American Symposium on Solid State Physics (SLAFES XXIII)*, San Carlos de Bariloche, Argentina, 2018.